

Universidade Federal do Rio Grande Do Sul
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais

VICENTE SCHAEFFER VIELMO

RECUPERAÇÃO DE ANTIMÔNIO DA SOLUÇÃO FORMADA NA ETAPA DE
REGENERAÇÃO DA RESINA DE TROCA IÔNICA EMPREGADA NA PRODUÇÃO DE
COBRE

Porto Alegre

2023

VICENTE SCHAEFFER VIELMO

RECUPERAÇÃO DE ANTIMÔNIO DA SOLUÇÃO FORMADA NA REGENERAÇÃO DA
RESINA DE TROCA IÔNICA EMPREGADA NA PRODUÇÃO DE COBRE

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Orientador: Prof. Dr. Alvaro Meneguzzi

Porto Alegre

2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Carlos André Bulhões Mendes

Vice-reitora: Patricia Pranke

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretora: Carla Schwengber ten Caten

Vice-diretor: Afonso Reguly

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA E
MATERIAIS

Coordenador: Prof. Dr. Rodrigo de Lemos Peroni

Vice-coordenadora: Profa. Dra. Annelise Kopp Alves

Schaeffer Vielmo, Vicente

Recuperação de antimônio da solução formada na regeneração da resina de troca iônica empregada na produção de cobre / Vicente Schaeffer Vielmo. -- 2023.

80 f.

Orientador: Alvaro Meneguzzi.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2023.

1. Eletrodeposição de antimônio. 2. Eletrólise por membrana. 3. Hidrometalurgia de antimônio. 4. Rejeitos de mineração. 5. Produção de cobre. 6. Eletrodialise reativa. 7. Eletro-eletrodialise. I. Meneguzzi, Alvaro, orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, prof. Dr. Alvaro Meneguzzi, pelos ensinamentos e paciência ao longo desta jornada.

À prof. Dra. Andréa Moura Bernardes pela oportunidade e confiança depositada em mim para a realização deste trabalho.

A minha companheira Magali, por me direcionar para este caminho, pelo amor e pela compreensão nos momentos difíceis.

Aos meus gatos, Paninho, Bibi, Pitufa e Vampeta, por terem me escolhido.

Aos meus pais, tios, primos, avós e amigos por serem fundamentais na construção da pessoa que sou.

Aos meus colegas de laboratório, pelo exemplo, prestatividade e solidariedade.

Aos professores que me inspiraram desde a infância.

À UFRGS, pela educação pública e de excelência.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

RESUMO

O antimônio é um metal amplamente empregado na indústria como retardante de chamas, em baterias, polímeros e cerâmicos. No entanto, a disponibilidade do metal é limitada, uma vez que seus depósitos minerais exploráveis conhecidos ocorrem em apenas 15 países e suas reservas estão estimadas em apenas 2 milhões de toneladas. Para garantir o suprimento da demanda por antimônio, se faz necessário encontrar alternativas à mineração. Em vista disso, considerou-se o processo de eletrorrefino na produção de cobre como fonte secundária de antimônio. A regeneração da resina de troca iônica empregada no controle de impurezas do eletrólito de cobre gera um efluente líquido composto por aproximadamente 1 g/L de antimônio em ácido clorídrico 6 M. Dessa forma, este trabalho propôs encontrar condições e maximizar a eletro-obtenção de antimônio de uma solução sintética emulando esta condição. Para avaliar a possibilidade de eletro-obtenção de antimônio, inicialmente foram realizados estudos em Célula de Hull para determinar o intervalo de densidades de corrente necessário para a formação de um depósito. Verificou-se a formação de depósitos nas concentrações de 6 g/L e 16 g/L antimônio. O efeito da temperatura sobre a morfologia do depósito foi estudado, constatando-se que o aquecimento da solução à 55 °C produziu depósitos com aspecto homogêneo e aderente. Posteriormente, células com e sem membrana catiônica foram empregadas para avaliar a remoção e eficiências catódicas de diferentes densidades de corrente utilizando uma solução de 1 g/L de antimônio. Os resultados demonstraram que o uso da membrana é crucial para a recuperação do antimônio, mas o processo apresentou eficiências catódicas variando de 26,2% a 30,8%. Visando aumentar a eficiência da corrente, o efeito da agitação mecânica e o efeito do aumento da condutividade do eletrólito também foram investigados. Alterações na coesão entre o depósito e o cátodo foram observadas através da promoção do transporte de massa, juntamente com o aumento das eficiências da corrente.

Palavras-chave: Eletro-obtenção de antimônio. Eletrólise por membrana. Hidrometalurgia de antimônio. Rejeitos de mineração. Produção de cobre. Eletrodiálise reativa. Eletro-eletrodiálise.

ABSTRACT

Antimony is a metal widely used in the industry as a flame retardant, in batteries, plastics, and ceramics. However, the availability of the metal is limited, as its mineral deposits occur in only fifteen countries and its reserves are estimated at only 2 million tons. To ensure the supply of demand for antimony, it is necessary to find alternatives to mining. In view of this, the process of electro-refining in copper production was considered as a secondary source of antimony. Regeneration of the ion exchange resin used in controlling impurities in the copper electrolyte generates a liquid effluent composed of approximately 1 g/L of antimony in 6 M hydrochloric acid. Thus, this work proposed to find conditions and maximize the electro-obtention of antimony from a synthetic solution emulating this condition. To evaluate the possibility of electro-obtention of antimony, studies were initially conducted in a Hull cell to determine the range of current densities necessary for the formation of a deposit. Deposits were found to form at concentrations of 6 g/L and 16 g/L antimony. The effect of temperature on deposit morphology was studied, and it was found that heating the solution to 55 °C produced deposits with a homogeneous and adherent appearance. Subsequently, cells with and without cationic membranes were employed to evaluate the removal and cathodic efficiencies of different current densities starting from a solution of 1 g/L of antimony. The results showed that the use of the membrane is crucial for antimony recovery, but the process exhibited cathodic efficiencies ranging from 26.2% to 30.8%. In an effort to increase current efficiency, the effect of mechanical agitation and the effect of increasing electrolyte conductivity were also investigated. Changes in cohesion between the deposit and the cathode were observed through the promotion of mass transport along with increased current efficiencies.

Keywords: Antimony electrowinning. Membrane electrolysis. Antimony hydrometallurgy. Mine tailings. Copper production. Reactive electrodialysis. Electro-electrodialysis.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Diagrama representativo da rota pirometalúrgica do antimônio. | 19 |
| Figura 2 - Representação da rota hidrometalúrgica da produção de cobre. | 23 |
| Figura 3 - Representação da produção pirometalúrgica do cobre. | 25 |
| Figura 4 - Diagrama esquematizado da produção de cobre via rota pirometalúrgica evidenciando o teor de antimônio em diferentes efluentes da produção pirometalúrgica de cobre. | 28 |
| Figura 5 - Eluição comparativa das espécies Sb^{3+} e Sb^{5+} de uma resina Duolite C-467 com HCl 4M. | 29 |
| Figura 6 - Esquema representativo dos processos eletrometalúrgicos, com destaque para os processos de eletro-obtenção. | 30 |
| Figura 7 - Distribuição de espécies formadas entre Sb^{3+} e Cl^- em pH 0. Concentração de $Sb^{3+} = 10^{-4}$ M. | 35 |
| Figura 8 - Voltamogramas produzidos por Barros et al. (2022b) em soluções contendo 0,25-4,0 g Sb/L em HCl 6 M. | 36 |
| Figura 9 - Voltamogramas produzidos por Hernández-Pérez et al. (2023b) partir de soluções contendo 0,24-2,4 g Sb/L em HCl 6 M. | 37 |
| Figura 10 - Representação esquemática da Célula de Hull: a) vista lateral; b) vista de topo; c) vista de topo evidenciando a posição dos eletrodos, a queda ôhmica (y_x) e a distribuição de densidades de corrente ao longo do cátodo em que i_1 representa a densidade de corrente máxima e i_2 a densidade de corrente mínima (valores em milímetros); d) régua, ou escala, da célula de Hull, mostrando a relação entre corrente aplicada e densidade de corrente efetiva. Unidades em A/dm ² . Equivalência: 1 A/dm ² equivale a 10 mA/cm ² | 40 |
| Figura 11 - a) fotografia do cátodo de titânio após o experimento em Célula de Hull, 16 g/L Sb, com banho a temperatura ambiente (unidades da régua em mA/cm ²). Percebe-se a formação de um depósito homogêneo entre aproximadamente 15 mA/cm ² e 30 mA/cm ² ; b) micrografia do ponto X ₁ , 200 x; c) micrografia do ponto X ₂ , 200 x; d) micrografia do ponto X ₃ , 200 x. Exemplos de respingos identificados por círculos em laranja. Em faixas superiores a 30 mA/cm ² , predomina um aspecto pulverulento. | 50 |
| Figura 12 - a) fotografia do cátodo de titânio após o experimento em Célula de Hull, 16 g/L Sb, com banho aquecido à 55 °C (unidades da régua em mA/cm ²). Percebe-se a formação de um | |

depósito homogêneo entre aproximadamente 15 mA/cm² e 40 mA/cm². Aspecto pulverulento predominante na região de borda (valores mais negativos que 40 mA/cm²); b) micrografia do ponto X₁ (40 mA/cm²): pontos indicados por setas são exemplos de crescimento de grão que promove caráter pulverulento, 200 x; c) micrografia do ponto X₂ (20 mA/cm²): nucleação com crescimento de grãos uniformes, compactos e aderentes à superfície do cátodo, 200 x; d) micrografia do ponto X₃ (15 mA/cm²): regiões brancas indicam falhas, 200 x. 51

Figura 13 - a) fotografia do cátodo de titânio após o experimento em Célula de Hull, 6 g/L Sb, com banho a temperatura ambiente (unidades da régua em mA/cm²); b) micrografia do ponto X₁ (20 mA/cm²), observa-se um depósito pulverulento com presença de falhas, 200 x; c) micrografia do ponto X₂ (15 mA/cm²), presença de falhas, 200 x; d) micrografia do ponto X₃ (10 mA/cm²), aumento do número de falhas, 200 x. 52

Figura 14 - Concentração relativa de antimônio no banho (%) em função do tempo (min) de eletro-obtenção para diferentes densidades de corrente. 54

Figura 15 - Concentração de antimônio na solução de eletro-obtenção em função do tempo de eletro-obtenção em célula sem membrana (curva azul) vs. célula com membrana (curva laranja). Densidade de corrente aplicada de 5 mA/cm² em ambos os casos. 56

Figura 16 - Concentração de Sb (%) na solução de eletro-obtenção em relação ao tempo de eletro-obtenção (min) para as densidades de corrente de 0,5 mA/cm² a 5 mA/cm² em célula com membrana. 57

Figura 17 - Eficiência catódica (%) em relação ao tempo (min) para as densidades de corrente aplicadas. 58

Figura 18 - Concentração relativa de antimônio (%) na solução de eletro-obtenção em relação ao tempo de eletro-obtenção (min) para as densidades de corrente de 1 mA/cm² e 5 mA/cm² com e sem agitação. 63

Figura 19 - Eficiência catódica (%) em relação ao tempo (min) para *i* igual a 1 mA/cm² e 5 mA/cm², em meio estático e sob agitação. 65

Figura 20 - Taxa de remoção de antimônio (mg/min) em relação ao tempo de eletro-obtenção (min) para *i* igual a 1 mA/cm² e 5 mA/cm², em meio estático e sob agitação. 64

Figura 21 - Concentração relativa de antimônio (%) em relação ao tempo de eletro-obtenção (min) para *i* igual a 1 mA/cm² sem agitação (curva azul), sob agitação (curva laranja), sem agitação e com adição de NaCl (curva cinza), e sob agitação e adição de NaCl (curva amarela). 66

Figura 22 - Depósito formado sobre cátodos de titânio pela aplicação de 1 mA/cm²: a) sob agitação sem adição de NaCl; b) com adição de NaCl sem agitação; c) sob agitação e com adição de NaCl. 70

Figura 23 - Eficiência catódica (%) em relação ao tempo (min) para *i* igual a 1 mA/cm² em meio estático (curva azul), sob agitação (curva laranja), em meio estático com adição de NaCl (curva cinza), e sob agitação com adição de NaCl (curva amarela). 67

Figura 24 - Taxa de remoção de antimônio (mg/min) em relação ao tempo de eletro-obtenção (min) para *i* igual a 1 mA/cm², sem agitação em meio estático (curva azul), com agitação (curva laranja), sem agitação e com adição de NaCl (curva cinza), e com agitação e adição de NaCl (curva amarela). 68

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Relação entre aplicação, consumo e setor NACE na União Europeia. | 17 |
| Tabela 2 - Reservas e produção mundial de antimônio. | 21 |
| Tabela 3 - Composição de diferentes efluentes da produção do cobre. Unidades em percentual. | 27 |
| Tabela 4 - Comparação dos parâmetros empregados por Barros et al. (2022b) e Hernández-Pérez et al. (2023b) para formação dos voltamogramas da solução contendo antimônio em ácido clorídrico. | 36 |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 13 |
| 2 OBJETIVOS | 15 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL..... | 15 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 15 |
| 3 REVISÃO DE LITERATURA | 16 |
| 3.1 O ANTIMÔNIO | 16 |
| 3.1.1 Aplicações e usos | 16 |
| 3.1.2 Ocorrência e mineralogia | 17 |
| 3.1.3 Metalurgia e processamento | 18 |
| <i>3.1.3.1 Rota pirometalúrgica da produção de antimônio</i> | <i>18</i> |
| <i>3.1.3.2 Rota hidrometalúrgica da produção de antimônio</i> | <i>19</i> |
| 3.1.4 Reservas e produção | 20 |
| 3.1.5 Fontes alternativas de antimônio | 21 |
| 3.2 A PRODUÇÃO DE COBRE..... | 22 |
| 3.2.1 Rota hidrometalúrgica da produção de cobre | 22 |
| 3.2.2 Rota pirometalúrgica da produção de cobre | 24 |
| 3.3 O ANTIMÔNIO E A PRODUÇÃO DE COBRE | 26 |
| 3.4 ELETROMETALURGIA | 30 |
| 3.5 ELETROQUÍMICA DO ANTIMÔNIO | 33 |
| 3.5.1 Eletro-obtenção de antimônio | 33 |
| 3.5.2 Especificação | 34 |
| 3.5.3 Voltametria cíclica | 35 |
| 4 METODOLOGIA | 39 |
| 4.1 CÉLULA DE HULL | 39 |
| 4.2 CÉLULA CONVENCIONAL..... | 42 |
| 4.3 CÉLULA COM MEMBRANA..... | 44 |
| 4.4 ANÁLISE ICP-OES | 45 |
| 4.5 EFICIÊNCIA CATÓDICA E TAXA DE REMOÇÃO | 46 |
| 4.6 TAXA DE REMOÇÃO..... | 46 |

| | |
|---|-----------|
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 48 |
| 5.1 ESTUDO DA ELETRO-OBTENÇÃO DE ANTIMÔNIO EM CÉLULA DE HULL | 48 |
| 5.2 ELETRO-OBTENÇÃO DE ANTIMÔNIO EM CÉLULA DE UM COMPARTIMENTO... | 53 |
| 5.3 EFEITO DA INTRODUÇÃO DA MEMBRANA SOBRE A ELETRO-OBTENÇÃO DE ANTIMÔNIO | 55 |
| 5.4 ELETRO-OBTENÇÃO DE ANTIMÔNIO EM CÉLULA DE DOIS COMPARTIMENTOS COM MEMBRANA | 56 |
| 5.4.1 Eletro-obtenção em célula de dois compartimentos com membrana em meio estático | 57 |
| 5.4.2 Eletro-obtenção com membrana sob agitação | 62 |
| 5.4.3 Eletro-obtenção com membrana, sob agitação e adição de NaCl | 66 |
| 6 CONCLUSÕES..... | 71 |
| 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 73 |
| 8 REFERÊNCIAS | 74 |

1 INTRODUÇÃO

De acordo com o documento elaborado pela Comissão Europeia¹ em 2020 e presente na lista da Agência de Defesa Logística (*Defense Logistics Agency*) dos Estados Unidos, o antimônio é definido como uma matéria-prima de importância crítica. O antimônio é empregado em aditivos retardantes de chama em polímeros; aditivos para composição de tintas; agente descolorante em vidros; em várias cerâmicas; agente de endurecimento nas ligas Pb-Sb, especialmente em baterias de chumbo-ácido (DUPONT et al., 2016).

Embora os depósitos de antimônio ocorram em mais de quinze países, a China detém 54% da sua produção e 24% de suas reservas conhecidas. Mais de cem minerais de antimônio são encontrados na natureza. Entre eles, destaca-se a estibina (Sb_2S_3), por possuir grande relevância industrial. A metalurgia primária do antimônio é conduzida por rota pirometalúrgica ou hidrometalúrgica, a depender da natureza do depósito. Na rota hidrometalúrgica, o antimônio pode ser processado tanto em meio alcalino quanto em meio ácido, mas o primeiro é o preferido industrialmente. Em ambos os casos, o minério deve ser lixiviado e, em seguida, o metal deve ser eletro-obtido. (ANDERSON, 2001; DUPONT et al., 2016)

A etapa de eletro-obtenção tem sido estudada sob a perspectiva da metalurgia primária do antimônio, na qual sua concentração no eletrólito pode ser aumentada para atender às demandas energéticas e de produção (AWE & SANDSTRÖM, 2013; YANG et al., 2010). Por outro lado, estudos ainda são necessários para entender os parâmetros operacionais quando existe a necessidade de que o antimônio seja recuperado como subproduto, em casos em que sua concentração é baixa (KOPARAL et al., 2004).

Além da produção primária utilizando estibina, o antimônio pode ser obtido como subproduto das produções de metais como ouro, chumbo e cobre (DUPONT et al., 2016; KYLE et al., 2011). Na metalurgia secundária de antimônio, autores consideraram sua potencial

¹ A Comissão Europeia (CE) é um órgão executivo da União Europeia (UE) responsável por propor legislação, políticas e programas de ação dentro da UE. Em 2020, a CE apresentou a quarta edição do relatório das matérias-primas críticas (*Critical Raw Materials*) para a UE. Este relatório emprega uma metodologia que relaciona o risco de oferta com a importância econômica de diferentes matérias-primas e tem como finalidade fornecer uma visão abrangente sobre a situação do abastecimento e riscos associados a essas matérias-primas. Das 66 matérias-primas avaliadas, 30 foram identificadas como críticas, dentre elas o antimônio (COMISSÃO EUROPEIA, 2020).

reciclagem de diversos produtos, como catalisadores, baterias de chumbo e incineração de resíduos municipais (DUPONT et al., 2016). Levando-se em consideração a quantidade e a concentração de antimônio em cada processo e sua produção, destaca-se a sua recuperação da produção de cobre (BARROS et al., 2022a).

Ao longo da produção de cobre, o antimônio aparece em diversos estágios: na poeira de chaminé do estágio de fundição e conversão, no lodo anódico e no eletrólito de cobre (ANDERSON, 2001; BARROS et al., 2022a; DUPONT et al., 2016). Neste último, a concentração de contaminantes (principalmente Sb, Bi, As e Fe) é controlada pela contínua passagem do eletrólito através de uma coluna de troca iônica, que, uma vez saturada, deve ser regenerada pela eluição com HCl 6 M. Como resultado, é produzida uma solução ácida contendo antimônio até 2,3 g/L, o qual poderia ser recuperado (RIVEROS et al., 2008). Essa é uma alternativa promissora para obter antimônio, uma vez que sua recuperação poderia ser feita pela incorporação de uma etapa adicional à produção de cobre, que é ecologicamente correta, pois não acarreta a geração de resíduos adicionais e pode vir a regenerar HCl para ser reutilizado no processo, potencialmente evitando uma etapa de destilação (BARROS et al., 2022b).

A eletro-obtenção de antimônio de soluções concentradas desse metal (70 g/L) em ácido clorídrico (HCl) 4,5 M foi estudada por Yang et al. (2010). Este estudo foi realizado em uma célula de eletro-obtenção contendo dois compartimentos separados por uma membrana trocadora de ânions, processo conhecido como eletro-eletrodialise, para evitar o transporte de cátions Sb^{3+} e Sb^{5+} entre os compartimentos. Contudo, apenas recentemente a eletro-obtenção tem sido considerada como uma maneira de obter antimônio de fontes secundárias nas quais a concentração de antimônio é da ordem de 1 g/L (BARROS et al., 2022b; HERNÁNDEZ-PÉREZ et al., 2023a, 2023b). Neste contexto, formou-se um grupo internacional de pesquisa, Sb-RECMEMTEC, entre instituições do Brasil, Chile e Espanha, para estudar a recuperação de antimônio da produção de cobre. Dessa forma, o presente trabalho foi produzido dentro deste projeto e visou o estudo da eletro-obtenção de antimônio de soluções de ácido clorídrico, emulando as condições criadas na etapa do eletrorefino do cobre. Mais informações sobre o grupo Sb-RECMEMTEC podem ser encontradas no site <https://eramin-sb.wixsite.com/eramin>.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo encontrar parâmetros que possibilitem a recuperação de antimônio por eletro-obtenção de uma solução sintética contendo 1 g/L de antimônio em ácido clorídrico, bem como avaliar a influência desses parâmetros sobre a recuperação máxima, a taxa de recuperação e a eficiência catódica dos processos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Explorar a eletro-obtenção em célula de Hull para obter uma compreensão preliminar da reação eletroquímica do antimônio.
- Examinar a eletro-obtenção de antimônio em célula de único compartimento.
- Analisar os efeitos da introdução da membrana na eletro-obtenção de antimônio.
- Investigar o impacto da agitação da solução.
- Estabelecer a influência da adição de NaCl sobre a eletro-obtenção.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 O ANTIMÔNIO

O antimônio é um elemento químico de número atômico 51, de massa atômica de 122 u, e é encontrado no grupo 15 da tabela periódica. Seus estados de oxidação mais comuns são -3, 0, +3 e +5 (MULTANI et al., 2016). Com uma densidade de 6,697 kg/dm³ à 26 °C em sua forma metálica, o antimônio se apresenta com um aspecto prateado e possui um ponto de fusão relativamente baixo (630,6 °C) e um ponto de ebulição de 1380 °C (USGS, 2017).

O termo “antimônio” deriva das palavras gregas *anti* (oposto) e *monos* (solitário), devido à sua frequente combinação com outros elementos na natureza (ANDERSON, 2012). Boyle e Jonasson (1984) o consideram como um elemento indicador geoquímico para encontrar depósitos de diversos elementos, incluindo Cu, Ag, Au, Pb e Pt.

O antimônio é um metal bastante frágil e considerado um mau condutor de calor e de eletricidade, mas que garante resistência mecânica, dureza e resistência à corrosão a diversas ligas (MULTANI et al., 2016; USGS, 2017). Os registros da sua utilização datam de 4000 A.C., mas somente em 1905 D.C., durante a guerra Russo-Japonesa, quando se descobriu sua capacidade de endurecer ligas de chumbo, que se estabeleceu, pelo mercado militar, uma primeira demanda significativa de antimônio (ANDERSON, 2012). Além disso, o início da produção em massa de automóveis impulsionou a produção de antimônio, visto que este passou a constituir ligas de chumbo em baterias de chumbo-ácidas (ANDERSON, 2012).

3.1.1 Aplicações e usos

De forma ampla, as aplicações do antimônio podem ser categorizadas em metalúrgicas e não-metalúrgicas. As aplicações não-metalúrgicas envolvem seu uso como retardante de chamas, catalisadores para produção de politereftalato de etileno (PET), estabilizador térmico para policloreto de vinila (PVC), em vidros para tubos de raios catódicos e em vidros utilizados em painéis solares, em cerâmicas para construção etc. Por outro lado, aplicações metalúrgicas são verificadas principalmente na composição de ligas com chumbo que são usadas na indústria automotiva para confecção de baterias, na construção civil e no setor militar para produção de

diversos componentes (DEMBELE et al., 2022; USGS, 2017). Outras aplicações tecnológicas emergentes envolvem o uso de antimônio nos setores de energias renováveis, de informática e de semicondutores (DEMBELE et al., 2022).

De acordo com o estudo realizado pela Comissão Europeia (2020), a relação entre área de aplicação, consumo de antimônio na União Europeia e setor NACE (nomenclatura das atividades econômicas da UE) pode ser verificado na Tabela 1.

Tabela 1 - Relação entre aplicação, consumo e setor NACE na União Europeia.

| Aplicação | Consumo | Setor NACE |
|---|---------|--|
| Retardante de chamas | 43% | C20 - Fabricação de produtos químicos e de fibras sintéticas ou artificiais, exceto produtos farmacêuticos |
| Baterias de chumbo | 32% | C27 - Fabricação de equipamento elétrico |
| Ligas de chumbo | 14% | C25 - Fabricação de produtos metálicos, exceto máquinas e equipamentos |
| Polímeros (catalisadores e estabilizadores) | 6% | C20 - Fabricação de produtos químicos e de fibras sintéticas ou artificiais, exceto produtos farmacêuticos |
| Vidro e cerâmica | 5% | C23 - Fabricação de outros produtos minerais não metálicos |

Fonte: Adaptado de Comissão Europeia (2020)

Embora a produção de ligas de Pb-Sb para uso em baterias e munições com antimônio metálico tenha impulsionado a produção de antimônio no passado, hoje seu maior uso está associado ao trióxido de antimônio (Sb_2O_3), que garante propriedade antichamas a diversos produtos como polímeros, tintas, têxteis e borrachas (ANDERSON, 2012). Compostos como pentóxido de antimônio (Sb_2O_5) e antimoniato de sódio ($NaSb(OH)_6$), também são usados como retardantes de chamas. Na indústria de vidros, $NaSb(OH)_6$ é empregado como agente descolorante e na desaeração de bolhas (ANDERSON, 2000; USGS, 2017).

3.1.2 Ocorrência e mineralogia

O antimônio é considerado um elemento calcófilo, isto é, apresenta maior afinidade por enxofre que por oxigênio, de modo que seus minerais primários são à base de enxofre (ANDERSON, 2012; MULTANI et al., 2016). Segundo Anderson (2012), mais de cem minerais

de antimônio são encontrados na natureza e, dentre eles, a estibina (Sb_2S_3) – usualmente encontrada em veios de quartzo – possui a maior importância industrial.

A ocorrência de antimônio, portanto, se dá, em sua maioria, na forma de minerais sulfetados, à exemplo da estibina e da jamesonita ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$); sulfossais, como a tetraedrita ($\text{Cu}_8\text{Sb}_2\text{S}_7$); antimonetos raros, como a aurostibita (AuSb_2); ou como um constituinte menor de sulfetos, como a arsenopirita (FeAsS) ou a pirita (FeS_2), arsenatos e sulfossais (DEMBELE et al., 2022; USGS, 2017). Minerais secundários de antimônio, isto é, minerais à base de óxidos de antimônio, também são verificados. Contudo, segundo Roper (2012), a formação desses minerais ocorre apenas em locais onde há uma alta concentração de oxigênio e uma deficiência de enxofre. Alguns exemplos são a valentinita (Sb_2O_3), a estibiconita ($\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_5$), bindheimita ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e a quermesita ($\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$) (DEMBELE et al., 2022).

3.1.3 Metalurgia e processamento

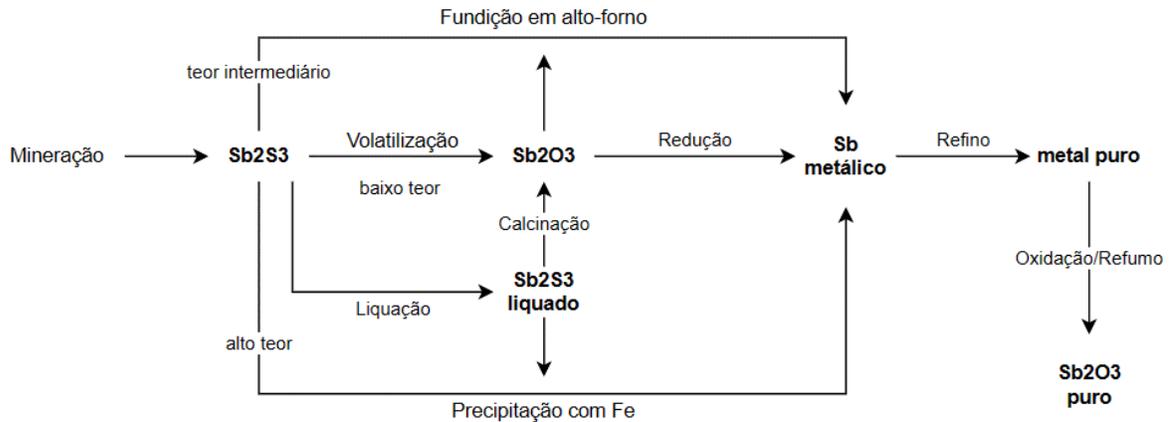
O processamento do minério de antimônio, segundo Anderson (2012), é feito com a estibina e pode ser realizado via hidrometalúrgica ou pirometalúrgica. No entanto, a segunda corresponde a mais de 90% da produção global (DEMBELE et al., 2022).

3.1.3.1 Rota pirometalúrgica da produção de antimônio

Na rota pirometalúrgica, Figura 1, a escolha dos processos é feita com base no teor de antimônio no minério a ser processado, o qual é classificado em três grupos: baixo teor (5-25%), teor intermediário (25-40%) e alto teor (45-60%).

Minérios de baixo teor são submetidos a uma etapa de calcinação à 1000 °C na qual Sb_2O_3 é volatilizado e recuperado, para então ser adicionado ao alto-forno junto com minérios de teor intermediário e resíduos ricos em antimônio como escórias, *matte* e poeiras de fundição. O alto-forno opera em uma faixa de temperatura de 1300 - 1400 °C e produz antimônio metálico, dióxido de enxofre (SO_2) gasoso e escória.

Figura 1 - Diagrama representativo da rota pirometalúrgica do antimônio.



Fonte: Adaptado de Dupont et al. (2016)

Os minérios com alto teor de antimônio passam por uma etapa de liquação e/ou precipitação com ferro. A liquação consiste no aquecimento do minério a 550 - 600 °C em atmosfera redutora para produzir Sb_2S_3 líquido. Este produto recebe o nome de antimônio bruto, líquido, ou antimônio agulha. Além deste produto, também ocorre a formação de um resíduo contendo 12 - 30% de antimônio que precisa ser reprocessado. A etapa de precipitação com ferro consiste na adição de ferro ao antimônio bruto ainda fundido. Desta forma, ocorre uma reação de substituição na qual o enxofre ligado ao antimônio passa a ligar-se ao ferro.

O produto das três rotas é antimônio metálico 99.0 - 99.8%, o qual deve ser refinado com hidróxido de sódio (NaOH) para remoção de contaminantes como arsênio. Visto que o trióxido de antimônio corresponde à grande parte da aplicação de antimônio, uma etapa de oxidação ou refumo é geralmente empregada. O refumo consiste em volatilizar e condensar o antimônio metálico (DUPONT et al., 2016).

3.1.3.2 Rota hidrometalúrgica da produção de antimônio

A rota hidrometalúrgica do antimônio é realizada empregando uma etapa de lixiviação seguida de uma etapa de eletro-obtenção. A lixiviação do minério de antimônio pode ser realizada pelo sistema de sulfeto alcalino ou pelo sistema de cloreto ácido, sendo o primeiro de uso predominante na indústria (ANDERSON, 2012). A rota com sulfeto alcalino tem sido

empregada em escala industrial na China, na Austrália e nos Estados Unidos; e sua preferência ocorre visto que a solução lixiviante possui elevada seletividade para o antimônio, mas também por não haver problemas de corrosão associadas a este processo (DEMBELE et al., 2022).

Em escala industrial, na rota de sulfeto alcalino, o lixiviante é composto de uma mistura de sulfato de sódio e hidróxido de sódio. À exemplo do processamento da estibina, o produto da lixiviação deste sistema é o tioantimonito de sódio (Na_3SbS_3). Alternativamente, enxofre elemental pode ser usado em combinação com hidróxido de sódio. Neste caso, o produto principal da reação é o tioantimonato de sódio (Na_3SbS_4) (ANDERSON, 2012).

Na etapa de eletro-obtenção ocorrem as reações anódicas de oxidação de hidroxila produzindo água e oxigênio e de oxidação do íon sulfeto em enxofre elemental, ao passo que no cátodo ocorre a redução do íon tioantimonato ou tioantimonito em antimônio metálico, com a formação de sulfeto. O antimônio metálico produzido por essa rota contém uma pureza de 99,5% após uma etapa de lavagem.

Por outro lado, a rota hidrometalúrgica com sistema de cloreto ácido tem recebido maior atenção recentemente e sua aplicação é restrita à escala piloto. O lixiviante é composto de ácido clorídrico geralmente em conjunto com cloreto de ferro (III). Esse lixiviante causa a oxidação da estibina formando cloreto de antimônio (III), cloreto de ferro (II), enxofre elemental e sulfeto de hidrogênio. A eletro-obtenção deste eletrólito produz antimônio metálico e cloreto de ferro (III) (ANDERSON, 2012).

3.1.4 Reservas e produção

O antimônio é um elemento bastante escasso na crosta terrestre, visto que sua concentração é de 0,2 ppm, o que permite compará-lo aos elementos terras-raras (ANDERSON, 2012; USGS, 2017). Segundo reportado pela *United States Geological Survey* (2022), como pode ser visto na Tabela 2, as reservas mundiais de antimônio somavam mais de 2 milhões de toneladas em 2021, sendo que as maiores reservas se concentram na China (24,3%), Rússia (17,7%), Bolívia (15,7%) e Quirguistão (13,2%).

Embora o Chile esteja sendo considerado neste trabalho como um potencial produtor de antimônio, não foi encontrada em literatura uma estimativa concreta sobre a quantidade de

antimônio disponível no Chile. Arraya et al (2020), estimam que 3,7 mil toneladas de antimônio estejam armazenadas em barragens de rejeitos desativas na região de Antofagasta.

Tabela 2 - Reservas e produção mundial de antimônio.

| | Produção (t) | | Reservas (t) | Reservas (%) |
|-----------------|--------------|---------|--------------|--------------|
| | 2020 | 2021* | | |
| China | 61.000 | 60.000 | 480.000 | 24,3 |
| Rússia | 25.000 | 25.000 | 350.000 | 17,7 |
| Bolívia | 2.600 | 2.700 | 310.000 | 15,7 |
| Quirguistão | - | - | 260.000 | 13,2 |
| Myanmar | 2.200 | 2.000 | 140.000 | 7,1 |
| Austrália | 3.900 | 3.400 | 100.000 | 5,1 |
| Turquia | 1.330 | 1.300 | 100.000 | 5,1 |
| Canadá | 2 | 2 | 78.000 | 4,0 |
| Estados Unidos | - | - | 60.000 | 3,0 |
| Tajiquistão | 13.000 | 13.000 | 50.000 | 2,5 |
| Paquistão | 17 | 20 | 26.000 | 1,3 |
| México | 700 | 700 | 18.000 | 0,9 |
| Guatemala | 80 | 80 | ND | - |
| Irã | 400 | 400 | ND | - |
| Cazaquistão | 100 | 100 | ND | - |
| Vietnã | 390 | 400 | ND | - |
| Total Mundial** | 111.000 | 110.000 | > 2.000.000 | |

ND: não disponível

*estimado

**arredondado

Fonte: Adaptado de USGS (2022)

3.1.5 Fontes alternativas de antimônio

Devido à escassez de reservas e da crescente demanda por antimônio, faz-se necessário procurar fontes alternativas deste material.

No trabalho de Dupont et al. (2016) várias alternativas para a recuperação de antimônio a partir resíduos gerados em diversos processos são apresentados. Inclusive como forma de amenizar a contaminação ambiental por antimônio e outros elementos que são armazenados ou descartados atualmente. Os autores também chamam a atenção para estudos que visam a

otimização dos processos correntes de recuperação primária de antimônio, bem como trabalhos que estudaram a obtenção de antimônio de outros minerais, visto que o antimônio comumente se combina com outros metais como cobre, chumbo, zinco, prata e ouro, na forma de sulfossais.

Dentre as fontes alternativas citadas por Dupont et al. (2016) e por Ling et al. (2021), a mineração de cobre – que possui uma produção anual de aproximadamente 20 milhões de toneladas (USGS, 2019), a qual passará por desafios como a redução do teor de cobre no minério, o aumento no consumo de água e energia, e a geração e disposição de rejeitos de mineração (BARROS et al., 2022a) – possui vários estágios da produção em que ocorre a formação de resíduos contendo antimônio, como a poeira de fundição (3-5% Sb), a lama anódica (3-25% Sb) e o eletrólito de cobre (1% Sb) (DUPONT et al., 2016).

3.2 A PRODUÇÃO DE COBRE

O cobre é um elemento químico amplamente conhecido e explorado principalmente por sua capacidade de conduzir eletricidade e devido à sua resistência à corrosão. Seu emprego em aplicações elétricas requer um elevado grau de pureza que, para ser atingido, demanda que sua produção passe por uma série de etapas de concentração, transformação e refino, as quais permitem a produção de cobre catódico com 99,99% de pureza (SCHLESINGER et al., 2011).

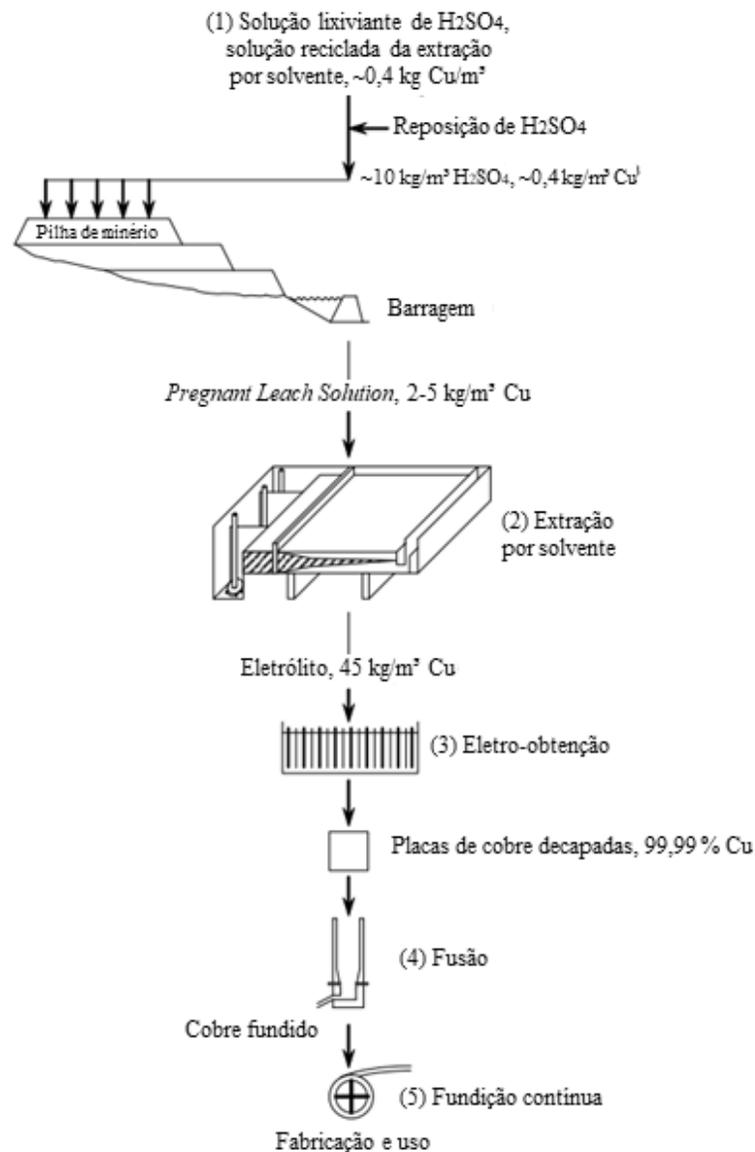
As etapas, no entanto, dependem do mineral de cobre a ser processado, os quais podem ser formados à base de óxidos ou à base de sulfetos. Os óxidos, como a tenorita (CuO), cuprita (Cu₂O) e a crisocola (CuO.SiO₂.2H₂O), por exemplo, são tratados via rota hidrometalúrgica. Por outro lado, os minerais sulfetados, à exemplo da calcosita (Cu₂S) e da calcopirita (CuFeS₂), apresentam baixa solubilidade em soluções aquosas. Dessa forma, esses minerais devem ser processados em uma rota pirometalúrgica (SCHLESINGER et al., 2011).

3.2.1 Rota hidrometalúrgica da produção de cobre

O tratamento hidrometalúrgico, esquematizado na Figura 2, se inicia com uma etapa de cominuição e acumulação do minério em uma pilha, sobre a qual (1) H₂SO₄ diluído (5% a 10%) é empregado para lixiviar esses minerais, formando uma fase aquosa e uma fase sólida (HOCKING, 2005). À solução aquosa formada é atribuída o nome de *Pregnant Leach Solution*,

ou PLS, que nada mais é que uma solução carregada com íons. No entanto, além de conter Cu, o PLS contém impurezas como Fe, Al, Co, Mn, Zn, Mg e Ca, que possivelmente compõem o minério. A fase sólida é chamada de ganga e contém alumina, sílica e compostos de ferro insolúveis. Sem valor agregado, a ganga é então acumulada em barragens (SCHLESINGER et al., 2011).

Figura 2 - Representação da rota hidrometalúrgica da produção de cobre.



Fonte: Adaptado de Schlesinger et al. (2011)

O tratamento do PLS continua em uma etapa de extração por solvente (2), ou SX, a qual visa a purificação do eletrólito pela separação entre o Cu e as impurezas. O princípio da SX se baseia no uso de solvente carregado com compostos orgânicos que se ligam preferencialmente ao Cu e assim o separam do PLS. O resíduo da extração pode ser reciclado para ser reutilizado na etapa (1) do processo. O Cu ligado aos compostos orgânicos precisa ser recuperado, o que ocorre pela adição de um agente de remoção ao solvente. Com a remoção do Cu do solvente, forma-se um eletrólito aquoso contendo 45 kg/m³ de Cu, o qual está disponível para a etapa de eletro-obtenção (3) (SCHLESINGER et al., 2011).

Na eletro-obtenção do cobre ocorre a redução do íon Cu²⁺ à Cu⁰, conforme a Equação 1, pela aplicação de uma corrente DC entre um cátodo de cobre e um ânodo, geralmente de chumbo. Ao passo que no ânodo, ocorre a decomposição da água para formar gás oxigênio e liberar prótons. Ao final da eletro-obtenção, o eletrólito dito gasto, pois contém uma baixa concentração de Cu, pode ser reutilizado na etapa de lixiviação. Os cátodos de cobre são encaminhados para uma etapa de fundição para transformá-los em produtos (SCHLESINGER et al., 2011).

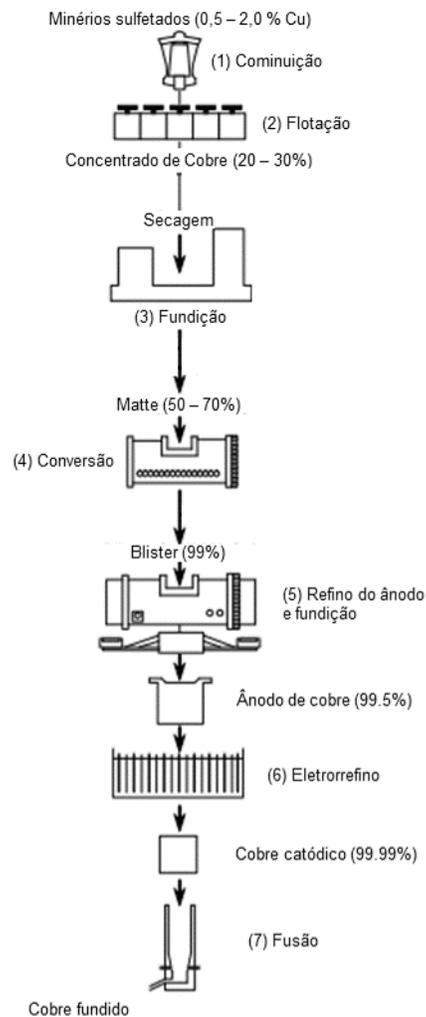


3.2.2 Rota pirometalúrgica da produção de cobre

Em contrapartida, a rota pirometalúrgica, representada na Figura 3, parte da extração de rochas contendo 0,5% a 2,0% de Cu em massa que são cominuídas (1) para passarem por uma etapa de flotação (2), a qual resulta em um concentrado contendo 20% a 30% de Cu. Esse concentrado é então submetido a uma etapa de fundição (3) a 1250 °C, cujo objetivo é oxidar o S e o Fe presentes no concentrado da flotação para produzir uma fase fundida de cobre sulfetado referida por *matte*. Em paralelo à oxidação, ocorre a dissolução de minerais da ganga na escória fundida. Portanto, como consequência desse processo, tem-se a produção de um *matte* (45-75% Cu) e de uma escória de óxidos. Na sequência, o *matte* passa por uma etapa de conversão (4) a 1220 °C, na qual ocorre a oxidação deste fundido por um sopro de ar que pode ser enriquecido com oxigênio. A oxidação remove o restante do Fe e do S ainda presentes no *matte* e assim eleva-se a pureza do concentrado de Cu, que agora recebe a denominação de cobre blister, à 99%. A etapa de refino do ânodo (5) se faz necessária para remover o excesso de O e S

que permaneceram aprisionados no *matte* fundido. Nesta etapa, o teor de S está na ordem de 0,02% e o de O em 0,3%. Primeiro é realizada a fundição do blister, então sopra-se ar para oxidar o enxofre, formando SO_2 . O controle de oxigênio é feito pela queima de hidrocarbonetos que são adicionados ao *matte* fundido para liberar CO e H_2O na forma de gás. Assim, os teores de enxofre e oxigênio são reduzidos a $\sim 0,003\%$ e a $\sim 0,16\%$, respectivamente. Sem a remoção desses elementos, ocorreria a formação de bolhas durante a solidificação dos ânodos de cobre (SCHLESINGER et al., 2011).

Figura 3 - Representação da produção pirometalúrgica do cobre.



Fonte: Adaptado de Schlesinger et al. (2011)

Para alcançar a pureza final de 99,99%, os ânodos de cobre passam por um processo de eletrorefino (6). Nesta etapa, os ânodos são imersos em um eletrólito – o qual contém 130-220 g/L de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e 40-50 g/L de sulfato de cobre ($CuSO_4$) – e aplica-se uma diferença de potencial entre ânodos e cátodos, que podem ser de aço inoxidável, de titânio, ou até mesmo de cobre. Essa operação faz com que os ânodos se dissolvam, liberando íons de cobre no eletrólito. Pela aplicação de uma densidade de corrente da ordem de 25-30 mA/cm² entre os eletrodos, os íons de cobre em solução serão reduzidos à Cu metálico de grau catódico (99,99%) na superfície dos cátodos (ARTZER et al., 2018). O eletrorefino perdura por 7 a 14 dias, ao fim do qual o Cu depositado pode ser destacado do cátodo. Por fim, este material passa por uma última etapa de fundição (7) para dar a forma desejada ao produto (SCHLESINGER et al., 2011).

3.3 O ANTIMÔNIO E A PRODUÇÃO DE COBRE

Como discutido no capítulo anterior, a produção de Cu requer um controle estrito de impurezas no eletrólito de Cu em função de sua aplicação majoritariamente elétrica, a qual requer a maximização da condutividade elétrica (SCHLESINGER et al., 2011). Isso significa que ao longo do processo de produção vários resíduos são gerados na forma de escória, poeira volatilizada, lodo e soluções iônicas, que contêm diferentes teores de elementos químicos. Na Tabela 3 se apresenta a composição de diferentes resíduos formados ao longo do processamento do cobre via rota pirometalúrgica (DUPONT et al., 2016).

Dentre os contaminantes, o antimônio aparece em diversas etapas, inclusive na composição do eletrólito formado no eletrorefino do ânodo de cobre. Nesta etapa ocorre a dissolução dos ânodos de Cu, os quais liberam impurezas que se acumulam no eletrólito. Essas impurezas são compostas de metais solúveis e de metais insolúveis. Os metais insolúveis, como Au, Pb, Pt e Sn, não interferem no eletrorefino e podem ser coletados na forma de lodos e posteriormente tratados para recuperação. Por outro lado, o teor dos metais solúveis como As, Bi, Fe, Ni e Sb, precisa ser controlado, mesmo que o potencial de redução desses metais não seja atingido, uma vez que o excesso dessas impurezas na solução pode ocasionar uma incorporação física dessas partículas e uma consequente contaminação do cátodo de Cu (SCHLESINGER et al., 2011).

Tabela 3 - Composição de diferentes efluentes da produção do cobre. Unidades em percentual.

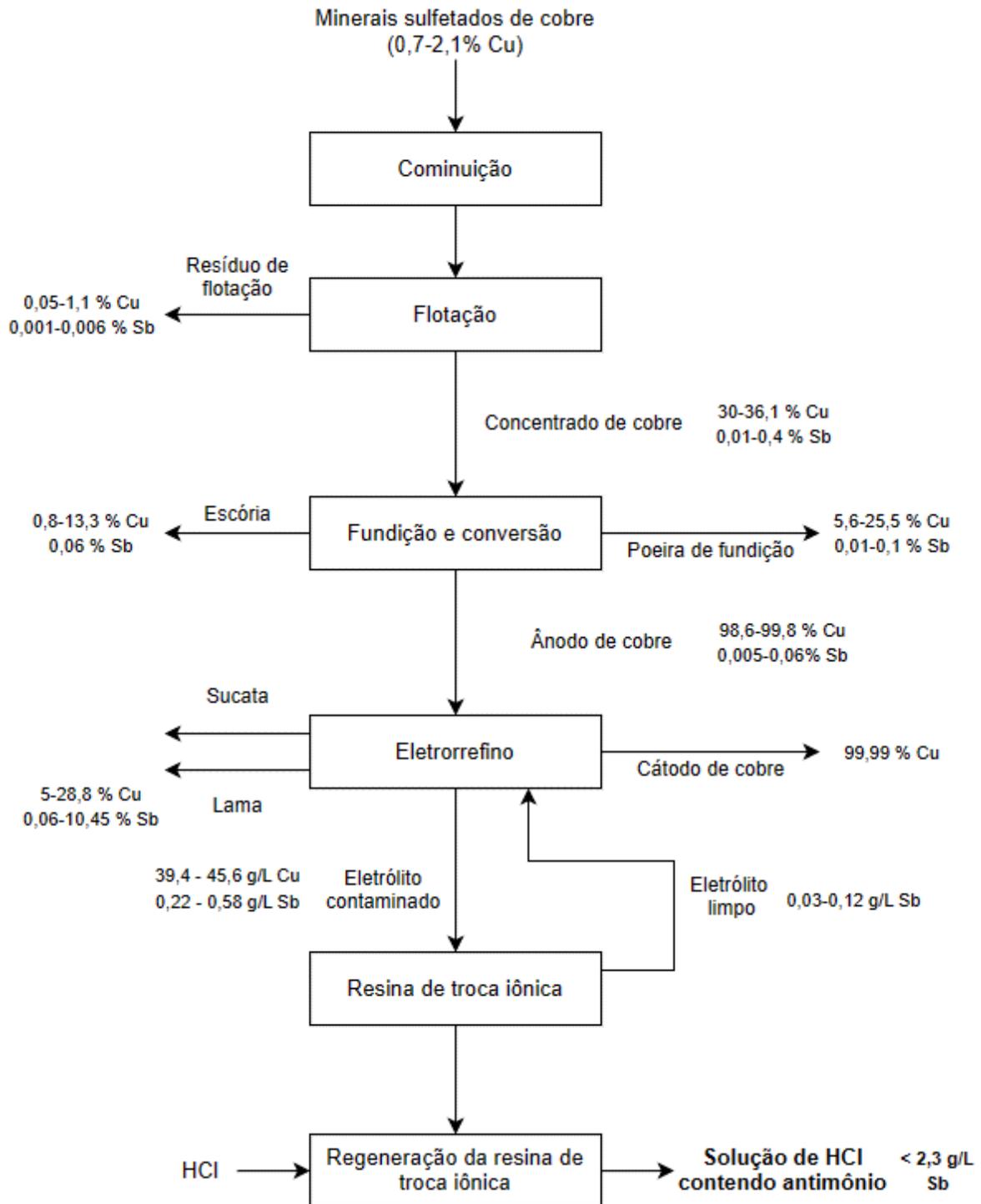
| Resíduo | Escória (ŽIVKOVIĆ et al., 2009) | Poeira de fundição (VIRCIKOVA & HAVLIK, 1999) | Lama anódica 1 (FERNÁNDE Z et al., 1996) | Lama anódica 2 (MENG et al., 2015) | Lama anódica 3 (ANDERSO N, 2001) | Lama anódica 4 (LI et al., 2015) | Eletrólito (WANG et al., 2003) | Eletrólito (ANDO & TSUCHIDA, 1997) |
|---------|---------------------------------------|--|---|---|---|---|--------------------------------------|---|
| Sb | | 3,1 | 3,0 | 24,6 | 8,3 | 5,1 | 1,0 | 1,0 |
| Cu | 0,4 | 5,3 | 25,4 | 1,4 | 1,0 | 11,9 | 90,3 | 97,5 |
| Ni | | | | 2,4 | 1,0 | | | |
| Se | | | 8,2 | | 0,2 | 5,2 | | |
| Te | | | 1,3 | | 0,2 | 0,6 | | |
| As | | 2,8 | 3,4 | | 2,0 | 4,1 | 7,5 | |
| Bi | | 2,8 | 0,8 | | 2,0 | | 1,2 | 0,6 |
| Pb | | 28,0 | 2,9 | 0,5 | 35,7 | 16,2 | 0,1 | |
| Zn | | 8,9 | | | | | | |
| Ag | | | 14,5 | - | 18,2 | 10,5 | | |
| Sn | | 12,0 | | 17,7 | | 1,0 | | |
| Fe | 49,3 | 1,2 | | 2,4 | | | | 1,0 |

Fonte: Adaptado de Dupont et al. (2016)

Mais recentemente, Barros et al. (2022a) publicaram sobre a composição dos efluentes da produção de cobre de minas chilenas. A pesquisa compila informações sobre a composição dos efluentes da produção de cobre quanto ao teor de antimônio. Esta compilação, apresentada na forma de um diagrama na Figura 4, aponta que os efluentes que possuem os maiores teores de antimônio são a lama anódica (0,06-10,45% Sb) formada da dissolução do ânodo de cobre; e a solução formada na regeneração da resina de troca iônica (até 0,23% Sb).

Devido à alta concentração de antimônio na lama anódica (AMER, 2003; HAIT et al., 2009), vários estudos tratam da recuperação de antimônio deste resíduo (LI et al., 2016; LIN & QIU, 2011; ZENG et al., 2023). Talvez por conta disto, apenas estudos mais recentes focaram na recuperação de antimônio do efluente gerado no eletrorefino do cobre (ARROYO-TORRALVO et al., 2017; ARTZER, MOATS & BENDER, 2018; BARROS et al., 2022b; HERNÁNDEZ-PÉREZ et al., 2023a, 2023b; THANU & JAYAKUMAR, 2020).

Figura 4 - Diagrama esquematizado da produção de cobre via rota pirometalúrgica evidenciando o teor de antimônio em diferentes efluentes da produção pirometalúrgica de cobre.

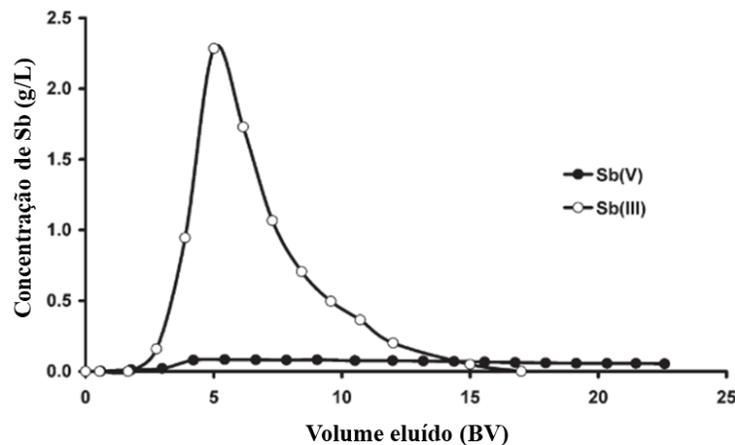


Fonte: Adaptado de Barros et al. (2022a)

O uso de uma resina de troca iônica na produção de cobre para controle de impurezas é descrito por Artzer (2018). Além disso, o processo de troca iônica é amplamente utilizado no Chile, em especial, em Chuquicamata, uma das maiores minas a céu aberto em operação (ARROYO-TORRALVO et al., 2017). Este processo envolve a constante passagem do eletrólito através de resinas contendo grupos funcionais específicos para que as impurezas do eletrólito sejam seletivamente adsorvidas à resina. Para o controle de antimônio e Bi, resinas produzidas de copolímeros de estireno-divinilbenzeno com grupamentos de ácido aminofosfônico ou de ácido aminometileno-fosfônico são amplamente usadas (ARROYO-TORRALVO et al., 2017).

Periodicamente ocorre a saturação da resina e então é realizada uma etapa de regeneração, a qual consiste em eluir seletivamente os íons adsorvidos para que a resina possa ser reutilizada. Devido à forte afinidade do antimônio com resinas aminofosfônicas e à baixa solubilidade da maioria dos compostos de antimônio, os agentes eluentes utilizados se resumem a soluções ácidas contendo Cl^- , como HCl; e ao uso de agentes complexantes como ácido tartárico ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) e ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA). Em escala industrial, HCl 4-6 M é amplamente utilizado como eluente devido à sua capacidade de recuperação por destilação (RIVEROS et al., 2008). Como consequência da regeneração, produz-se um novo eletrólito contendo antimônio. Embora haja uma escassez de informações sobre a concentração elementar desse eletrólito, Riveros et al. (2008) encontraram uma concentração máxima de 2,3 g/L Sb^{3+} nesta solução após a eluição de aproximadamente 5 volumes do leito (BV), conforme se verifica na Figura 5.

Figura 5 - Eluição comparativa das espécies Sb^{3+} e Sb^{5+} de uma resina Duolite C-467 com HCl 4M.

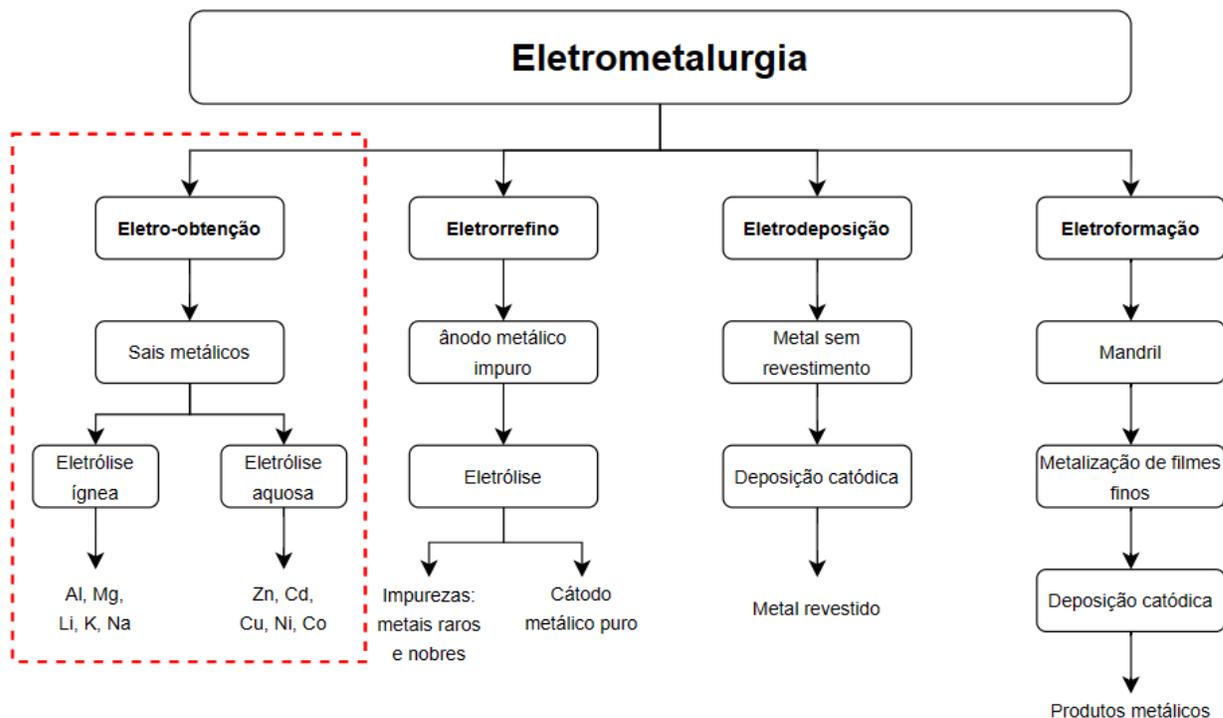


Fonte: Adaptado de Riveros et al. (2008)

3.4 ELETROMETALURGIA

Segundo Popov et al. (2002), há quatro categorias de processos eletroquímicos de aplicação metalúrgica, as quais são definidas com base em diferentes objetivos: eletrodeposição, eletro-obtenção, eletrorrefino e eletroformação. Na Figura 6 está disposto um esquema representando estas categorias e alguns de seus produtos.

Figura 6 - Esquema representativo dos processos eletrometalúrgicos, com destaque para os processos de eletro-obtenção.



Fonte: Adaptado de Popov et al. (2002)

O eletrorrefino é um processo de purificação em que um metal impuro em um sistema eletroquímico atua como ânodo para ser dissolvido e novamente depositado em um cátodo. Essa dissolução faz com que as impurezas que compunham este metal sejam transformadas em lama anódica ou incorporadas ao eletrólito na forma iônica. A aplicação mais conhecida de eletrorrefino é justamente na produção de cátodos de cobre ultrapuros, com 99,99% de pureza, com a finalidade de otimizar suas propriedades elétricas. A produção de metais preciosos também faz uso do eletrorrefino como forma de purificação (POPOV et al., 2002).

A eletrodeposição visa modificar as propriedades superficiais de um componente, geralmente metálico, pela formação de depósitos sobre a peça de interesse. Estes depósitos atuam como revestimentos protetores ou estéticos, conferindo melhora na aparência, aumento da resistência à corrosão ou à abrasão. Este processo demanda que o revestimento formado seja compacto e não-poroso e apresente boa aderência. A deposição de ouro sobre joias de latão, a aplicação de cromo duro em componentes aeroespaciais e a deposição de prata na manufatura de espelhos, são exemplos de eletrodeposições (ELIAZ & GILEADI, 2019).

MacGeough et al. (2001) definem eletroformação como uma forma especializada de eletrodeposição na qual objetiva-se produzir um objeto com a forma do cátodo. Portanto, se trata de um processo de manufatura de componentes por eletrodeposição. Há três pontos principais, segundo MacGeough et al. (2001), para entender as divergências entre esses dois processos. Primeiro, na eletrodeposição a espessura dos depósitos varia de 7-50 μm ; ao passo que na eletroformação os objetos produzidos possuem espessuras da ordem de milímetros. Segundo, o depósito não deve ser aderente ao cátodo para que possa ser facilmente destacado deste. Terceiro, as propriedades mecânicas da peça produzida na eletroformação independem das do substrato, denominado de mandril.

A eletro-obtenção é o processo eletrometalúrgico em foco neste estudo, pois trata da recuperação de metais que inicialmente estavam na forma de sais, óxidos, hidróxidos ou sulfetos, os quais são lixiviados de rochas para dar origem a um eletrólito aquoso. Na eletro-obtenção aquosa, a aplicação de um potencial ou corrente suficientemente grandes entre um cátodo e um ânodo provoca a reação de redução do cátion do metal em questão para resultar em um produto metálico. Este processo é amplamente empregado na produção de Cu, mas também nas produções de Zn, Cd, Ni e Co. Ainda é possível produzir um eletrólito ígneo pela fusão de sais. Esta rota é empregada nas produções de Al, Mg, Li, K e Na, por exemplo, em estado metálico (POPOV et al., 2002).

A reação de redução não acontece isoladamente. Ela ocorre em paralelo a uma reação de oxidação e, dessa forma, a reação dita global é o produto de duas semirreações: uma de redução que ocorre sobre um eletrodo carregado negativamente, o qual é chamado de cátodo; e outra de oxidação que ocorre sobre um eletrodo carregado positivamente, o qual é referido por ânodo. A diferença de carga, ou potencial, entre esses eletrodos é estabelecida por meio de uma fonte externa e, portanto, pode ser controlada.

Análogo ao controle do potencial por meio de uma fonte de tensão, é possível definir uma corrente para controlar o processo utilizando uma fonte de corrente. A principal vantagem de controlar a reação por meio da aplicação de uma corrente é que se torna possível relacionar a massa de material recuperado da solução em função do tempo de reação. Essa relação é conhecida como Lei de Faraday da Eletrólise conforme a Equação 2:

$$m = Ait/zF \quad (2)$$

onde m é a massa eletro-obtida (g), A é a massa atômica do elemento em questão (u), i é a corrente aplicada em Ampères (A), t é o tempo decorrido em segundos (s), z é o número de elétrons participantes da reação e F é constante de Faraday em Coulombs (C).

No caso específico desse estudo, as semirreações esperadas são as de redução do íon Sb^{3+} à Sb^0 (Equação 3) e a de oxidação da água (Equação 4), produzindo oxigênio. Além disso, podem ocorrer reações secundárias, como a redução do íon hidrogênio (H^+) à hidrogênio (H_2) (Equação 5), a oxidação de íons cloreto (Cl^-) a gás cloro (Cl_2) (Equação 6), e a oxidação do íon Sb^{3+} à Sb^{5+} (Equação 7) (HERNÁNDEZ-PÉREZ et al., 2023b). Em suma, as reações secundárias são consideradas indesejadas, pois acarretam um dispêndio energético desnecessário, implicando na redução da eficiência energética do processo, ou até na liberação de gases perigosos ou poluentes. Assim sendo, essas reações devem ser minimizadas ou até evitadas completamente.



O potencial padrão de redução do hidrogênio frente a um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) é de aproximadamente -1,1 V, ou seja, se o potencial da reação for mantido em valores mais positivos que esse valor, o desprendimento de H_2 no cátodo será minimizado. No caso dos íons Cl^- , é possível evitar sua oxidação impedindo que estes íons cheguem à superfície do ânodo por meio de uma membrana de troca iônica seletiva à cátions, ou

seja, apenas íons carregados positivamente podem interagir com a membrana para atravessá-la (ANDO & TSUCHIDA, 1997).

3.5 ELETROQUÍMICA DO ANTIMÔNIO

3.5.1 Eletro-obtenção de antimônio

A eletro-obtenção de antimônio vem sendo estudada com a finalidade de tornar processos primários de produção de antimônio mais eficientes e menos danosos ao meio ambiente (AWE & SANDSTRÖM, 2013; YANG et al., 2010). Como já discutido anteriormente, a eletro-obtenção de antimônio pode ser realizada tanto em meio ácido como em meio básico. Considerando que a rota alcalina é predominante, tem-se uma maior variedade de trabalhos realizados sobre a mesma, à exemplo de Awe & Sandström (2013), os quais publicaram diversos trabalhos detalhando a recuperação de antimônio por eletro-obtenção em pH alcalino (ANDERSON, 2012).

Awe & Sandström (2013) estudaram a eletro-obtenção aplicada à produção primária de antimônio pela rota alcalina. Neste estudo, os autores avaliaram diversos parâmetros como a concentração inicial de antimônio, o efeito da adição de sulfeto de sódio (Na_2S) e de hidróxido de sódio (NaOH), a densidade catódica, a temperatura do eletrólito e o fluxo de aspensão de nitrogênio (N_2). Foi verificado que o aumento da concentração de antimônio e da temperatura influem positivamente para o aumento da eficiência de corrente. Além disso, a aspensão de N_2 no eletrólito promoveu a formação de um depósito aderente com uma superfície lisa, indicando o efeito do aumento do transporte de massa no eletrólito.

De forma análoga, mas para eletro-obtenção em meio ácido, Yang et al. (2010) realizaram um extenso estudo que, além de avaliar os parâmetros da eletro-obtenção que fornecem a melhor eficiência energética para recuperar antimônio, também examinaram parâmetros da etapa de lixiviação da estibina e da etapa de purificação do concentrado formado. Neste estudo, contudo, os autores utilizaram uma célula de dois compartimentos separados por uma membrana seletiva à ânions. Ainda assim, os autores verificaram que a máxima eficiência de corrente catódica (97%) ocorria quando a composição do católito era de 70 g/L Sb^{3+} , 25 g/L NaCl , 4,5 mol/L HCl , enquanto o sistema era aquecido à temperatura de 55 °C. Para atingir essa eficiência, uma

distância polar de 4 cm e uma densidade de corrente de 20 mA/cm² foram usadas. Como resultado, uma placa de antimônio com pureza de 99,98% foi obtida.

Em seu estudo sobre a eluição seletiva de antimônio e bismuto através de uma resina de troca iônica, Ando & Tsuchida (1997) também apresentaram resultados referentes a eletro-obtenção de antimônio e bismuto em meio ácido contendo ácido sulfúrico a 200 g/L. Neste estudo, uma célula de dois compartimentos separados por uma membrana catiônica foi utilizada. Os autores reportaram uma eficiência catódica entre 40% e 60% quando aplicada densidades de corrente entre 2 mA/cm² e 10 mA/cm², respectivamente, partindo de um eletrólito com concentração inicial de 3,5 g/L antimônio e 0,01 g/L bismuto. Nessas condições foram verificadas recuperações de até 99,7% do antimônio presente em solução.

Shu et al. (2019) estudaram a co-deposição de As-Sb de um eletrólito contendo 5 g/L e 1 g/L de As e antimônio, respectivamente. Nesse estudo foi aplicada uma densidade de corrente de 4 mA/cm² em um processo contínuo mediante o borbulhamento de N₂. O cátodo era composto de uma placa de cobre e, como ânodo, uma placa de titânio revestido com óxidos de rutênio e irídio. Os autores encontraram eficiências da ordem de 90%.

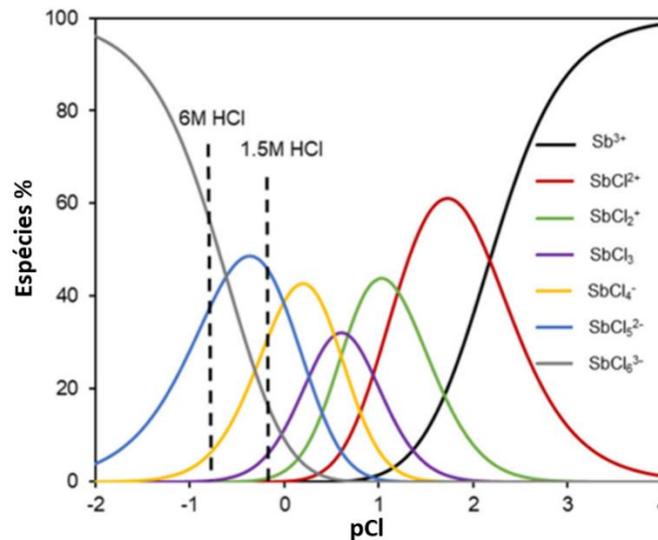
Hernández-Pérez et al. (2023a) também estudaram a recuperação de antimônio de eletrólitos a base de HCl. Os autores encontraram condições em que foi possível recuperar 100% do antimônio em solução após 120 min. O eletrólito continha 2 mM Sb (0,2435 g/L) e foram empregados um eletrodo de disco rotativo de platina a 500 rpm como cátodo e titânio revestido com óxidos de RuO₂/IrO₂ como ânodo. As densidades de corrente que produziram 100% de recuperação foram 0,625 mA/cm², 1,250 mA/cm² e 1,875 mA/cm². Para a densidade de corrente de 0,625 mA/cm² foi calculada uma eficiência catódica de aproximadamente 65%. À medida que a densidade de corrente crescia, a eficiência de corrente diminuiu para aproximadamente 30% após 120 min para *i* igual a 1,250 mA/cm²; e, para aproximadamente 20% aos 120 min para *i* igual a 1,875 mA/cm² (HERNÁNDEZ-PÉREZ et al., 2023a).

3.5.2 Especificação

Conhecer as espécies formadas entre antimônio e cloreto é importante, principalmente para realizar a escolha da membrana a ser empregada em células de eletro-obtenção com membrana. Nesse sentido, a especificação do antimônio em soluções contendo cloretos foi

inicialmente estudada por Sillen e Martell (1964), os quais contribuíram com a determinação das constantes de estabilidade dos complexos de antimônio-cloro. Senanayake e Muir (1988) calcularam a previsão das espécies de antimônio com base no estudo de Sillen e Martell (1964) e concluíram que há uma predominância das espécies SbCl_5^{2-} e SbCl_6^{3-} em pH menor que 1 na presença de íon cloreto. Recentemente, Hernández-Pérez et al. (2023a) apresentaram uma versão atualizada da distribuição de espécies que pode ser verificada na Figura 7.

Figura 7 - Distribuição de espécies formadas entre Sb^{3+} e Cl^- . Concentração de Sb^{3+} igual a 2mM.



Fonte: Adaptado de Hernández-Pérez et al., 2023a.

3.5.3 Voltametria cíclica

No último ano, dois estudos foram publicados utilizando voltametria cíclica para compreender a cinética de redução do antimônio em soluções de ácido clorídrico. A Tabela 4 compara os parâmetros empregados e os resultados de Barros et al. (2022b) e de Hernández-Pérez et al. (2023b). As diferenças entre os trabalhos consistem no uso ou ausência da membrana, na composição e tipo de eletrodo de trabalho, na velocidade de varredura e no intervalo de composição do eletrólito.

Na Figura 8 estão apresentados voltamogramas cíclicos produzidos utilizando soluções contendo 0,25-4,0 g/L Sb em HCl 6 M produzidos por Barros et al. (2022b). Picos de redução do

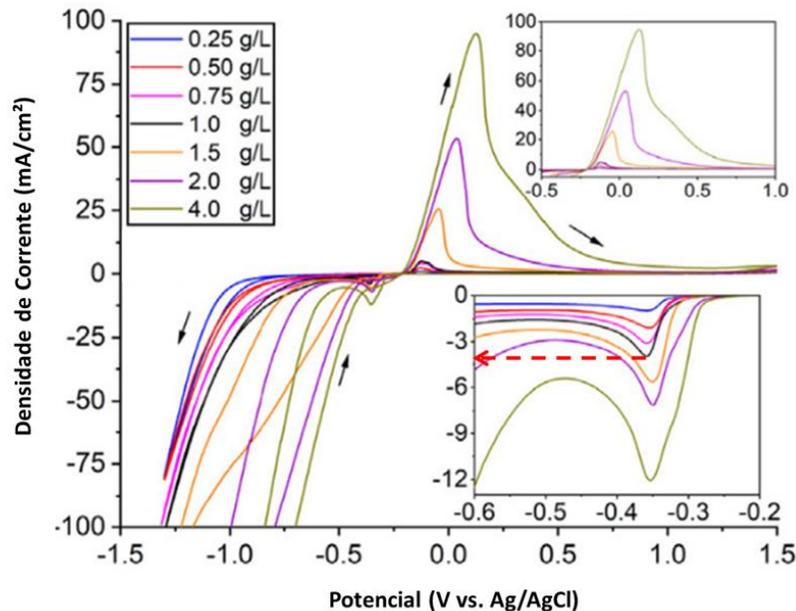
íon Sb^{3+} à Sb^0 aparecem próximos à $-0,35 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. A intensidade dos picos depende da concentração da solução. Em especial para a concentração de 1 g/L , o pico de redução atinge uma intensidade de 4 mA/cm^2 (indicado pela seta em vermelho).

Tabela 4 - Comparação dos parâmetros empregados por Barros et al. (2022b) e Hernández-Pérez et al. (2023b) para formação dos voltamogramas da solução contendo antimônio em ácido clorídrico.

| Parâmetro | Barros et al. (2022b) | Hernández-Pérez et al. (2023b) |
|-------------------------------|-----------------------|--------------------------------|
| Eletrodo de Trabalho | Titânio | Eletrodo Rotatório de Platina |
| Contra Eletrodo | Platina | Platina |
| Eletrodo de Referência | Ag/AgCl | Ag/AgCl |
| Membrana | Catiônica | Ausente |
| Velocidade de varredura (V/s) | 0,02 | 0,01 |
| Concentração de Sb (g/L) | 0,25-4,0 | 0,24-2,4 |
| Concentração de HCl (mol/L) | 6 | 6 |

Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

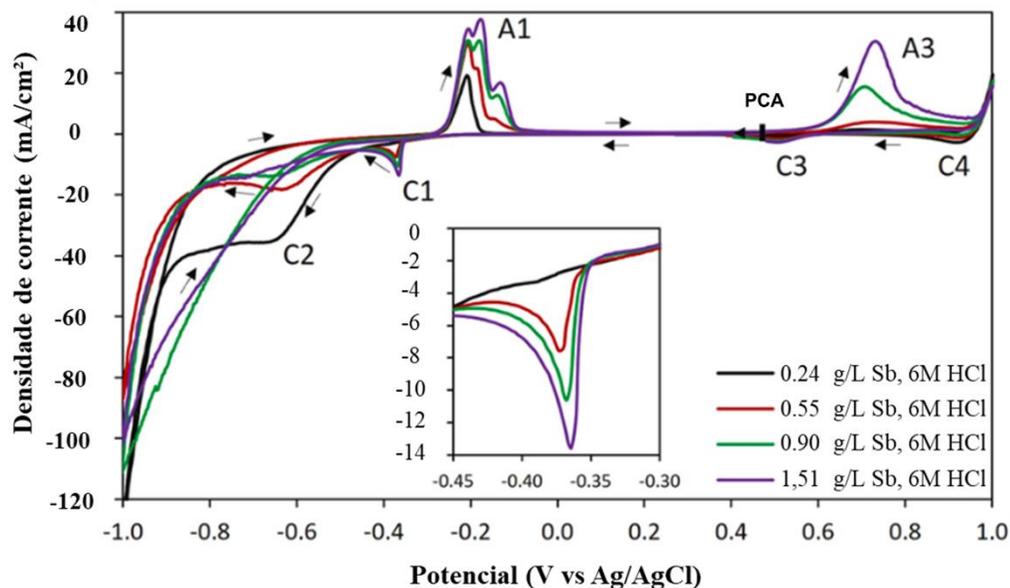
Figura 8 - Voltamogramas produzidos por Barros et al. (2022b) em soluções contendo $0,25\text{-}4,0 \text{ g Sb/L}$ em HCl 6 M . A seta, em vermelho, indica a intensidade da densidade de corrente referente ao pico obtido quando a concentração de antimônio é de 1 g/L .



Fonte: Adaptado de Barros et al. (2022b)

A Figura 9 contém os voltamogramas cíclicos utilizando soluções contendo 0,24-2,4 g/L Sb em HCl 6 M produzidos por Hernández-Pérez et al. (2023b). Os voltamogramas são iniciados no potencial de circuito aberto (PCA) e seguem o sentido indicado pelas setas na Figura 9. Os picos de redução do íon Sb^{3+} à Sb^0 (C1) aparecem próximos à $-0,37 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Em especial para a concentração de 0,90 g/L, o pico de redução atinge uma intensidade de aproximadamente $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Os demais picos catódicos, C2, C3 e C4, referem-se à adsorção de intermediários da evolução de hidrogênio à superfície do cátodo, à redução do íon Sb^{5+} à Sb^{3+} , e à redução Cl_2 à Cl^- , respectivamente. Já os picos referentes às reações anódicas, A1 e A3, referem-se à oxidação do antimônio metálico à Sb^{3+} , e à oxidação do íon Sb^{3+} à Sb^{5+} , respectivamente. O pico referente à reação de oxidação do íon Cl^- à Cl_2 não aparece na Figura 9, pois essa reação ocorre em potenciais superiores à $0,90 \text{ V}$.

Figura 9 - Voltamogramas produzidos por Hernández-Pérez et al. (2023b) de soluções contendo 0,24-2,4 g Sb/L em HCl 6 M. Pico C1 magnificado.



Fonte: Adaptado de Hernández-Pérez et al. (2023b)

A principal divergência que se verifica nos trabalhos de ambos os autores é a intensidade dos picos de redução para concentrações similares. À exemplo das concentrações de 1 g/L e 0,90 g/L, que produziram picos de $4 \text{ mA}/\text{cm}^2$ e $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Contudo essa diferença pode ser

atribuída ao transporte de massa na solução, visto que Hernández-Pérez et al. (2023b) utilizaram um disco rotativo de platina como cátodo que favorece o transporte de massa, ao passo em que Barros et al. (2022b) não utilizaram mecanismos facilitadores do transporte de massa. Em síntese, os resultados destes autores são valiosos para estimar as densidades de corrente a serem aplicadas para recuperar o antimônio da solução.

4 METODOLOGIA

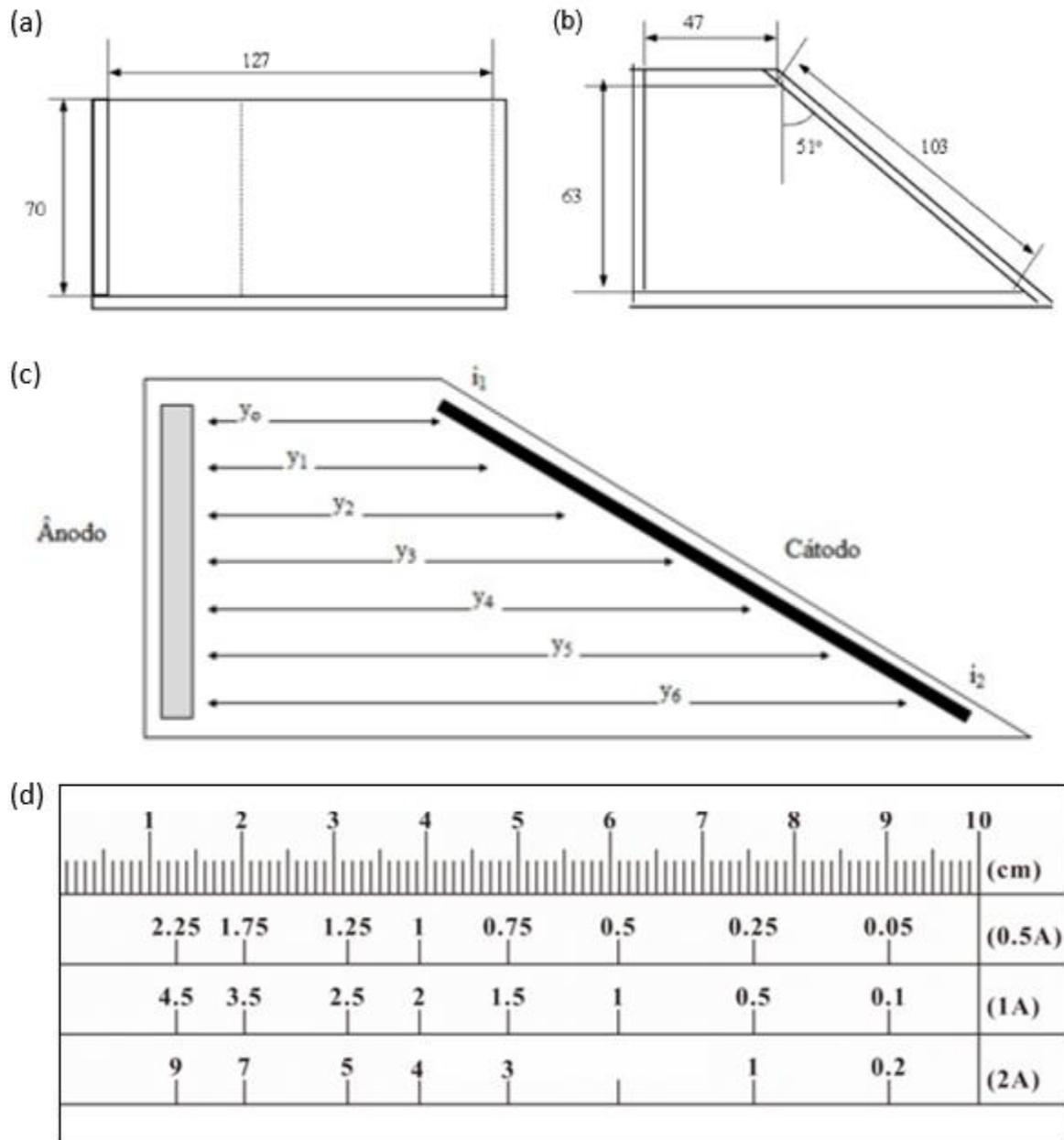
A metodologia escolhida para avaliar a recuperação de antimônio do eletrólito gerado na regeneração da resina de troca iônica empregada no eletrólito do cobre foi escolhida com base na seguinte sequência lógica:

- Ensaios preliminares em Célula de Hull para servir como prova de conceito e viabilidade da técnica.
- Estudo em célula eletroquímica convencional sem membrana, aplicando condições eletroquímicas reportadas em literatura (YANG et al., 2010) em um eletrólito emulando a composição real da solução obtida da regeneração da resina de troca iônica, determinada pela Universidade de Santiago do Chile, integrante do projeto Sb-RECMENEC (Comunicação Pessoal, 26 de julho de 2020).
- Efeito da introdução de uma membrana seletiva à cátions em célula de dois compartimentos sobre a eletro-obtenção de antimônio e sobre a eficiência catódica relativa à aplicação de diferentes densidades de corrente.
- Introdução de agitação mecânica e adição de NaCl sobre o processo de eletro-obtenção por membrana.

4.1 CÉLULA DE HULL

Os primeiros experimentos com antimônio foram realizados visando verificar a factibilidade da eletro-obtenção de antimônio, a compreensão dos parâmetros que serviriam como diretrizes para os experimentos de eletro-obtenção, e para realizar a escolha de materiais. Para tanto, foram realizados testes em Célula de Hull, esta que está representada na Figura 10, para determinar a faixa de densidade de corrente em que se verificava a redução do antimônio. Soluções 1 g/L, 6 g/L e 16 g/L foram preparadas com a dissolução de trióxido de antimônio (Dinâmica) em HCl 6 M (Química Moderna). Os experimentos foram realizados sob agitação magnética. Imagens de micrografia ótica foram feitas com um microscópio ótico Dino-lite sob magnificação de 200x.

Figura 10 - Representação esquemática da Célula de Hull: a) vista lateral; b) vista de topo; c) vista de topo evidenciando a posição dos eletrodos, a queda ôhmica (y_x) e a distribuição de densidades de corrente ao longo do cátodo em que i_1 representa a densidade de corrente máxima e i_2 a densidade de corrente mínima (valores em milímetros); d) régua, ou escala, da célula de Hull, mostrando a relação entre corrente aplicada e densidade de corrente efetiva. Unidades em A/dm². Equivalência: 1 A/dm² equivale a 10 mA/cm².



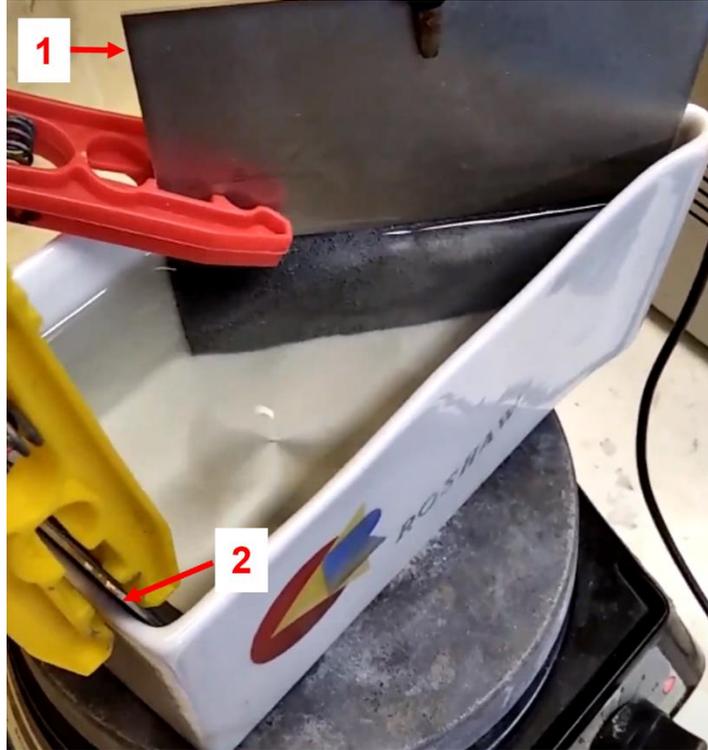
Fonte: Adaptado de Smith (2015) & Custódio et al. (2012)

A Célula de Hull, cujas dimensões estão representadas na Figura 10-a e Figura 10-b, possui formato trapezoidal de forma que se estabelece um ângulo de 51° entre as faces em que se posicionam os eletrodos. Na Figura 10-c, é possível verificar que o ânodo é posicionado na lateral esquerda e deve possuir 63 mm de largura e altura mínima de 70 mm para ocupar a face respectiva da célula e se manter acima do nível do eletrólito. Ao passo que o cátodo é posicionado na lateral direita e deve possuir 103 mm de largura e altura superior a 70 mm para preencher a respectiva face e se manter acima do nível do eletrólito. Para ser realizado corretamente, 267 mL de eletrólito devem ser adicionados à célula para que a distribuição de densidades de corrente seja compatível com o esperado. Dessa forma, a aplicação de uma corrente entre o cátodo e o ânodo resulta em uma faixa de densidades de correntes, as quais se distribuem em linhas verticais sobre o cátodo e são medidas através de uma régua, ou escala, a qual está representada na Figura 10-d (GABE & WILCOX, 1993).

Assim, a aplicação de uma corrente como 1 A, por exemplo, resultará em uma faixa de densidades de corrente sobre o cátodo que vão de 45 mA/cm^2 a aproximadamente 0 mA/cm^2 , a depender da proximidade da linha de medição em relação ao ânodo. Nesse caso, para valores acima de 45 mA/cm^2 , ocorre um aumento abrupto da densidade de corrente, tornando difícil a interpretação. Apresentada na Figura 11, a Célula de Hull é, portanto, considerada uma ótima ferramenta para prever a relação entre a composição de um eletrólito com as faixas de densidade de corrente em que ocorre a redução de metais presentes em um eletrólito, assim como o aspecto do depósito formado.

Para determinar as condições de partida, o estudo de Yang et al. (2010) foi utilizado como referência. Nesse estudo, que trata da recuperação de antimônio de eletrólitos concentrados (25-75 g/L), a densidade de corrente de 20 mA/cm^2 foi considerada ótima pelos autores para produzir um depósito compacto e aderente, capaz de atingir uma eficiência catódica superior a 97%. Assim sendo, a corrente aplicada entre os eletrodos da Célula de Hull foi de 1 A, para que resultasse em uma faixa de densidades de corrente de 0 mA/cm^2 a 45 mA/cm^2 com a finalidade de que houvesse uma distinção adequada entre as faixas de densidade de corrente para permitir a leitura da faixa respectiva à 20 mA/cm^2 . Aço carbono, aço inox AISI 304 e titânio 99,8% foram avaliados como cátodo.

Figura 11 – Experimento em Célula de Hull. Cátodo (direita) de titânio já revestido com antimônio. Ânodo de titânio revestido com $70\text{RuO}_2/30\text{TiO}_2$ à esquerda.

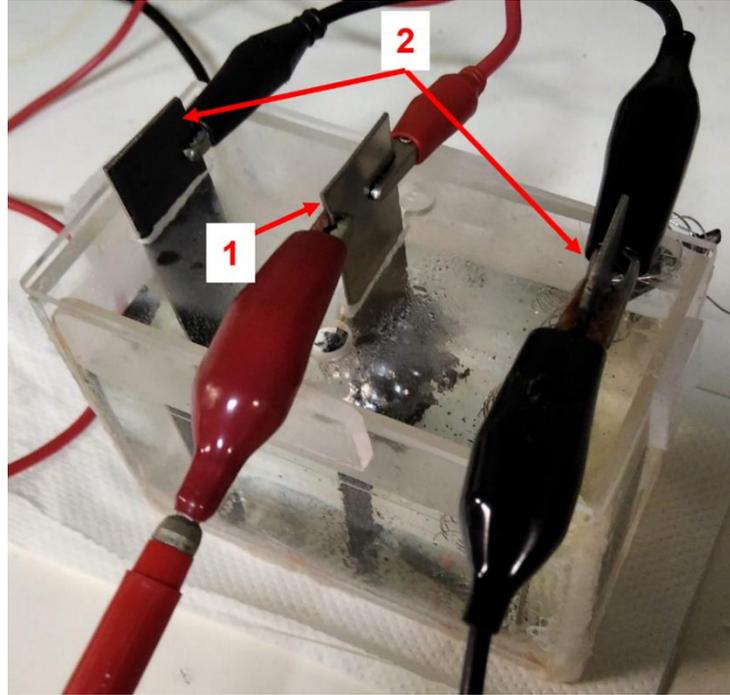


Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

4.2 CÉLULA CONVENCIONAL

Com o objetivo de verificar a influência da densidade de corrente sobre a eletro-obtenção de antimônio, uma célula de acrílico com apenas um compartimento foi construída. A célula, que pode ser verificada na Figura 12, possuía dimensões de $100 \times 50 \times 50 \text{ cm}^3$. Dois ânodos foram utilizados para garantir uma distribuição homogênea da densidade de corrente sobre a superfície do cátodo. Para compor os eletrodos, titânio revestido com óxidos de titânio e rutênio foi novamente escolhido para compor o ânodo, e titânio (99,8%) foi escolhido para compor o cátodo. O cátodo possuía uma área exposta de 20 cm^2 , já a área total dos ânodos era de 40 cm^2 .

Figura 12 – Célula convencional de único compartimento: (1) Cátodo de titânio. (2) Ânodos de titânio revestidos com óxidos de titânio e rutênio nas extremidades. Reação de eletro-obtenção em andamento.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

Uma solução de 1 g/L de antimônio em HCl 6 M foi empregada como eletrólito. Correntes de 0,1 A, 0,3 A, 0,5 A, e 0,7 A foram aplicadas entre os eletrodos de modo que resultasse em densidades de corrente de 5, 15, 25 e 35 mA/cm², as quais foram avaliadas com base na variação da concentração de antimônio da solução em função do tempo. Para tanto, amostras de 1 a 2 mL da solução foram coletadas com seringas periodicamente ao longo de 360 min e submetidas à análise por ICP-OES. Os experimentos foram realizados em triplicata. Entre cada experimento, a superfície do cátodo foi regenerada utilizando lixas #300 e #600.

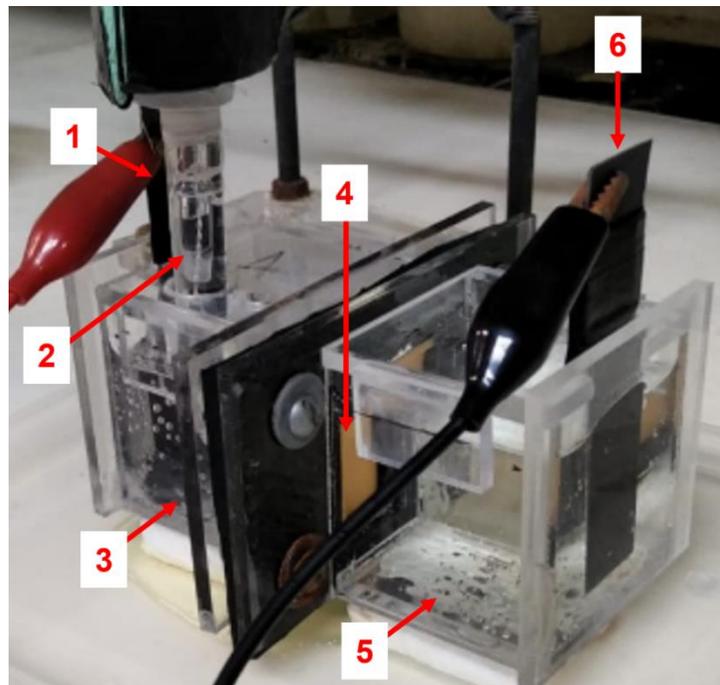
A escolha do eletrólito foi feita com base em um estudo realizado por pesquisadores da USACH (Comunicação Pessoal, 26 de julho de 2020). Segundo este estudo, o eletrólito gerado na regeneração da resina de troca iônica com HCl 6 M produz uma solução contendo antimônio entre 0,2-1,4 g/L e bismuto entre 0,03-0,2 g/L. Portanto, esta composição de antimônio foi utilizada como referência para produzir um eletrólito sintético que continha HCl 6M e 1 g Sb/L.

O teor de bismuto, no entanto, não foi considerado neste estudo. A eletro-obtenção ocorreu empregando 200 mL de solução.

4.3 CÉLULA COM MEMBRANA

Conforme será demonstrado na sessão de resultados, a eletro-obtenção do antimônio é sensível à reação anódica de oxidação do íon Sb^{3+} à Sb^{5+} . Desta forma, para avaliar o efeito da densidade de corrente sobre a recuperação de antimônio metálico, entre uma célula de dois compartimentos modulares foi inserida uma membrana catiônica. Cada compartimento da célula possuía $50 \times 50 \times 50 \text{ cm}^3$. A membrana utilizada, que possuía uma área efetiva de $3 \times 4 \text{ cm}^2$, foi a IONSEP-HC-C, que é também chamada de HDX100 (Hangzhou Iontech Environmental Technology Co., Ltd., China). A membrana catiônica tinha por objetivo impedir a chegada de íons Sb^{3+} ao ânodo e, assim, evitar a reação de oxidação deste íon à Sb^{5+} . A célula em operação pode ser verificada na Figura 13.

Figura 13 – Célula com membrana durante ensaio de eletro-obtenção: (1) Cátodo de titânio; (2) eletrodo de referência (Ag/AgCl); (3) católito; (4) membrana catiônica; (5) anólito; (6) ânodo de titânio revestido.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

Como cátodo foi empregada a mesma solução do estudo anterior (1 g Sb/L; HCl 6M). Contudo, no ânodo, H₂SO₄ 3 M (Química Moderna) foi utilizado a fim de evitar a formação de gás cloro. Titânio revestido com óxidos de rutênio e titânio, e titânio 99,8% foram empregados como ânodo e cátodo, respectivamente. A área exposta no cátodo foi alterada para 4 cm², que foi feita com base na alteração do volume do eletrólito em relação à célula de um compartimento, e em função de se utilizar apenas um ânodo. E para garantir a homogeneidade da distribuição de densidades de corrente sobre o cátodo, sua face traseira foi coberta com Parafilm® (plástico de parafina).

Densidades de corrente entre 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5 mA/cm² foram avaliadas de forma análoga ao estudo realizado na célula convencional ao longo de 360 min. Estas densidades, que são mais baixas que as verificadas em Célula de Hull, foram escolhidas com base no estudo voltamétrico de Barros et al. (2022b). Neste estudo foi verificada a existência de um pico de densidade de corrente associado à redução do antimônio da ordem de 4 mA/cm² para a concentração de antimônio de 1 g/L.

É importante ressaltar que densidades de corrente elevadas causam um aumento da evolução de gás hidrogênio. Isto é indesejado sob o ponto de vista da eficiência catódica, pois gasta-se energia com uma reação desnecessária. Mas também sob a ótica da adesão do depósito formado, pois a evolução de gás causa seu destacamento. Portanto, em um segundo momento, avaliou-se o efeito da agitação do meio utilizando um agitador mecânico e, conforme sugerido por Yang et al. (2010), o efeito da adição de 25 g/L NaCl (Neon) ao cátodo. A velocidade de rotação foi ajustada para que não houvesse a formação excessiva de bolhas que viessem a reduzir a área efetiva do cátodo.

4.4 ANÁLISE ICP-OES

Devido a inúmeros fatores, entre eles a dificuldade em se filtrar o material eletro-obtido, as análises da eficiência dos processos foram realizadas com base na concentração de antimônio em solução. Essas análises foram realizadas em equipamento de Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) (Agilent Technologies, modelo 5110).

Após a coleta das amostras, o procedimento de preparo para a análise envolvia a diluição das amostras a um fator de 100 vezes, que era realizado pipetando 250 µL em balões volumétricos de 25 mL. A diluição foi realizada com água ultrapura tipo I (Milli-Q®). O fator de diluição utilizado é recomendado pela fabricante, em especial para evitar danificação do equipamento pela elevada concentração de ácido.

Assim, uma curva de calibração foi produzida para atender à concentração de antimônio após esta diluição. A construção da curva foi realizada preparando soluções contendo 1, 5, 8, 12 e 16 mg/L de antimônio a partir de um padrão de antimônio contendo 1000 mg/L (Dinâmica). Após a diluição, as concentrações de antimônio resultantes estavam entre 0,5 e 10 mg/L.

4.5 EFICIÊNCIA CATÓDICA E TAXA DE REMOÇÃO

A eficiência catódica (EC) é a fração da quantidade de carga fornecida ao sistema que é efetivamente utilizada na reação de redução do antimônio. O cálculo da eficiência catódica é feito pelo quociente entre a massa real do material eletro-obtido e a massa teórica, esta que é calculada através da Lei de Faraday (Equação 2). Contudo, dado que a massa de antimônio eletro-obtido não pôde ser medida diretamente, a Equação 8 foi utilizada para realizar o cálculo da eficiência catódica. Na Equação 8, $C(t)$ refere-se à concentração de antimônio medida por ICP-OES no tempo t ; V é o volume do eletrólito, o qual assumiu-se constante através do ensaio e igual a 200 mL para a célula de único compartimento, e igual à 100 mL para a célula com membrana. E , $m(t)$, a massa teórica no tempo t , calculada pela Equação 2.

$$EC = \frac{C(t) \times V}{m(t)} \times 100\% \quad (8)$$

4.6 TAXA DE REMOÇÃO

Um dos parâmetros utilizados para comparar a efetividade de uma densidade de corrente aplicada é a cinética da remoção de antimônio da solução, chamada neste trabalho de taxa de remoção. A taxa de remoção é calculada levando em consideração quanto antimônio é removido da solução em um intervalo de tempo. A taxa de remoção (TR) é calculada conforme a Equação 9 e é

expressa em mg/min. Na Equação 9, C_0 é a concentração inicial de antimônio em mg/L; C_t é a concentração de antimônio no tempo t , em mg/L; V é o volume da solução, em litros; t é o tempo transcorrido do início da eletro-obtenção, em minutos.

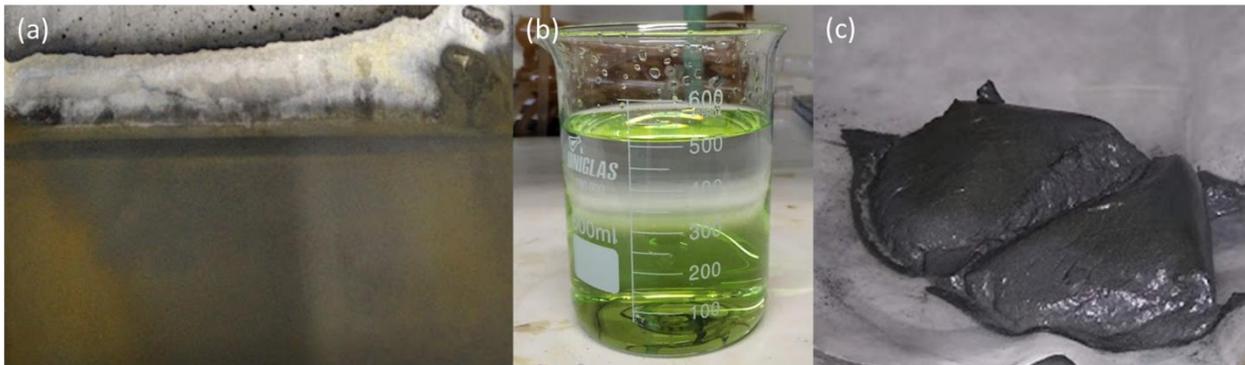
$$TR(t) = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{t} \quad (9)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ESTUDO DA ELETRO-OBTENÇÃO DE ANTIMÔNIO EM CÉLULA DE HULL

Os primeiros testes foram realizados utilizando como cátodo uma chapa de aço carbono e outra de aço inox AISI 304, e como ânodo uma chapa de titânio revestido com óxidos de titânio e rutênio ($70\text{RuO}_2/30\text{TiO}_2$). O eletrólito utilizado era composto de uma solução de HCl 6 M contendo 16 g Sb/L. Para promover o transporte de massa no eletrólito, agitação mecânica foi empregada. O resultado, porém, não foi satisfatório em ambos os casos, pois o meio provocou o ataque das chapas de aço (Figura 14-a), evidenciado pela coloração do eletrólito – inicialmente transparente – para um tom verde (Figura 14-b), o qual foi atribuído à corrosão das chapas e está possivelmente relacionado à formação de cloreto de ferro (II). Além disso, também se verificou a produção de uma lama cinza (Figura 14-c).

Figura 14 – Produtos da eletro-obtenção de antimônio em célula de hull utilizando aço carbono como cátodo. (a) chapa de aço carbono após o ensaio. (b) solução resultante diluída após filtragem. (c) material sólido destacado do cátodo.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

Para evitar a corrosão das chapas de aço, nos experimentos subsequentes, uma chapa de titânio 99,8% foi utilizada como cátodo. Mantendo o restante das condições iniciais iguais, foi possível verificar a deposição de antimônio metálico sobre o cátodo em densidades de corrente superiores a 10 mA/cm^2 , como pode se verificar na

Figura 15-a. No entanto, micrografias ópticas, dispostas na

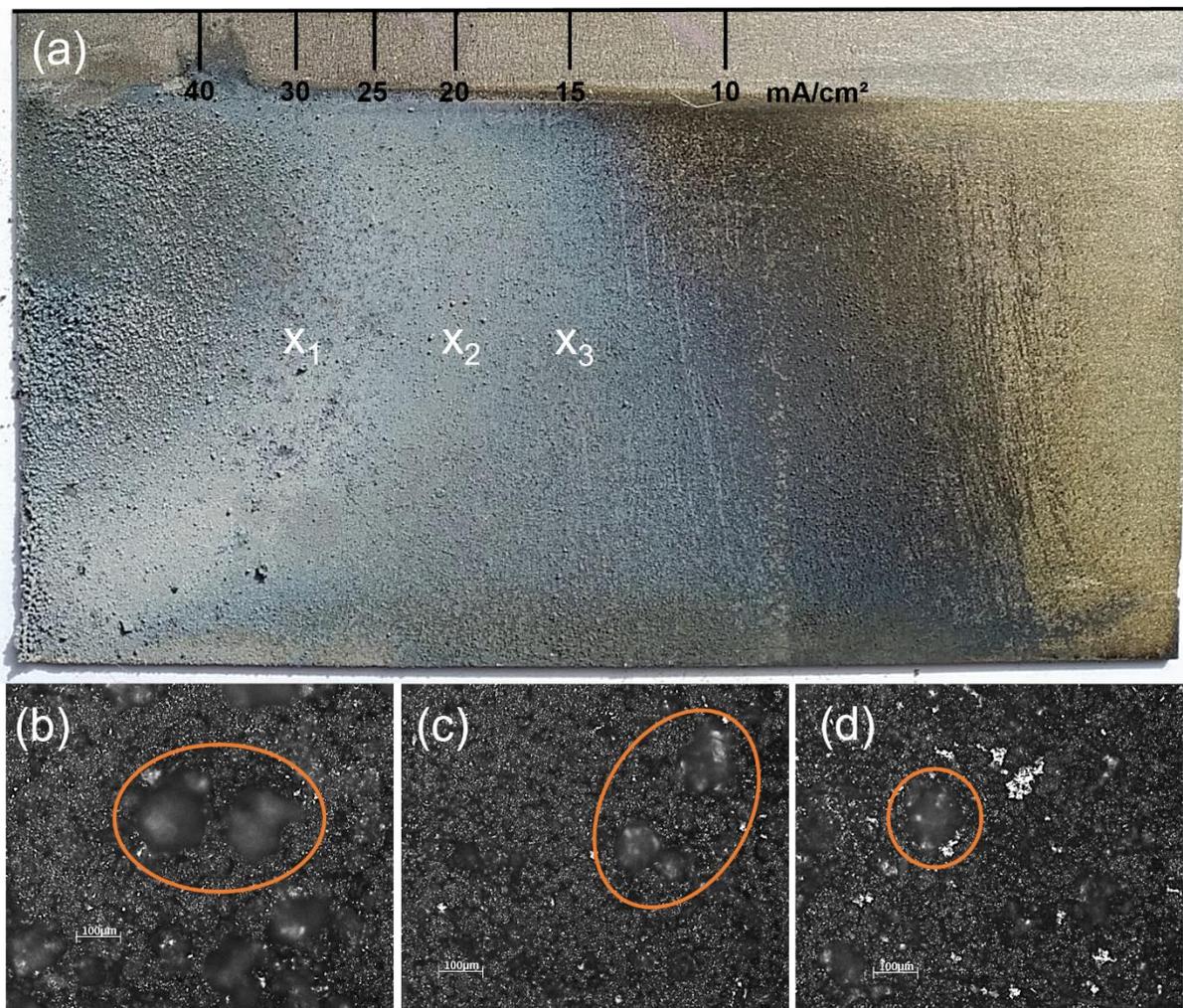
Figura 15-b,**Figura 15-c e**

Figura 15-d, evidenciam sinais de respingos ao longo de toda a faixa de densidades de corrente. Em densidades de corrente superiores a 30 mA/cm^2 , o depósito se tornava excessivamente pulverulento, que decorre, especialmente, em função da evolução de hidrogênio, que se intensifica com o aumento da densidade de corrente e impede a formação de um depósito coeso (Yang, 2010; Hernández-Pérez, 2023a).

Na tentativa de melhorar o aspecto do depósito, um novo teste foi realizado sob aquecimento a $55 \text{ }^\circ\text{C}$ (YANG et al., 2010). Espera-se que o aquecimento reduza o potencial da célula e, por conseguinte, diminua a evolução de hidrogênio. Isso é atribuído à diminuição da viscosidade da solução com o aumento da temperatura que, por consequência, diminui a resistência à mobilidade iônica (AWE, 2013; Thanu e Jayakumar, 2020). O resultado, verificado na Figura 16-a, mostra uma melhora significativa na qualidade do depósito formado. A micrografia presente na Figura 16-b, retirada na posição referente a 40 mA/cm^2 , apresenta regiões mais escuras que são indícios de crescimento de grão, denotado pelas setas sobre a figura. Na posição referente a 20 mA/cm^2 , Figura 16-c, percebe-se uma superfície com grãos de tamanho homogêneo. Já na Figura 16-d, a superfície apresenta vazios.

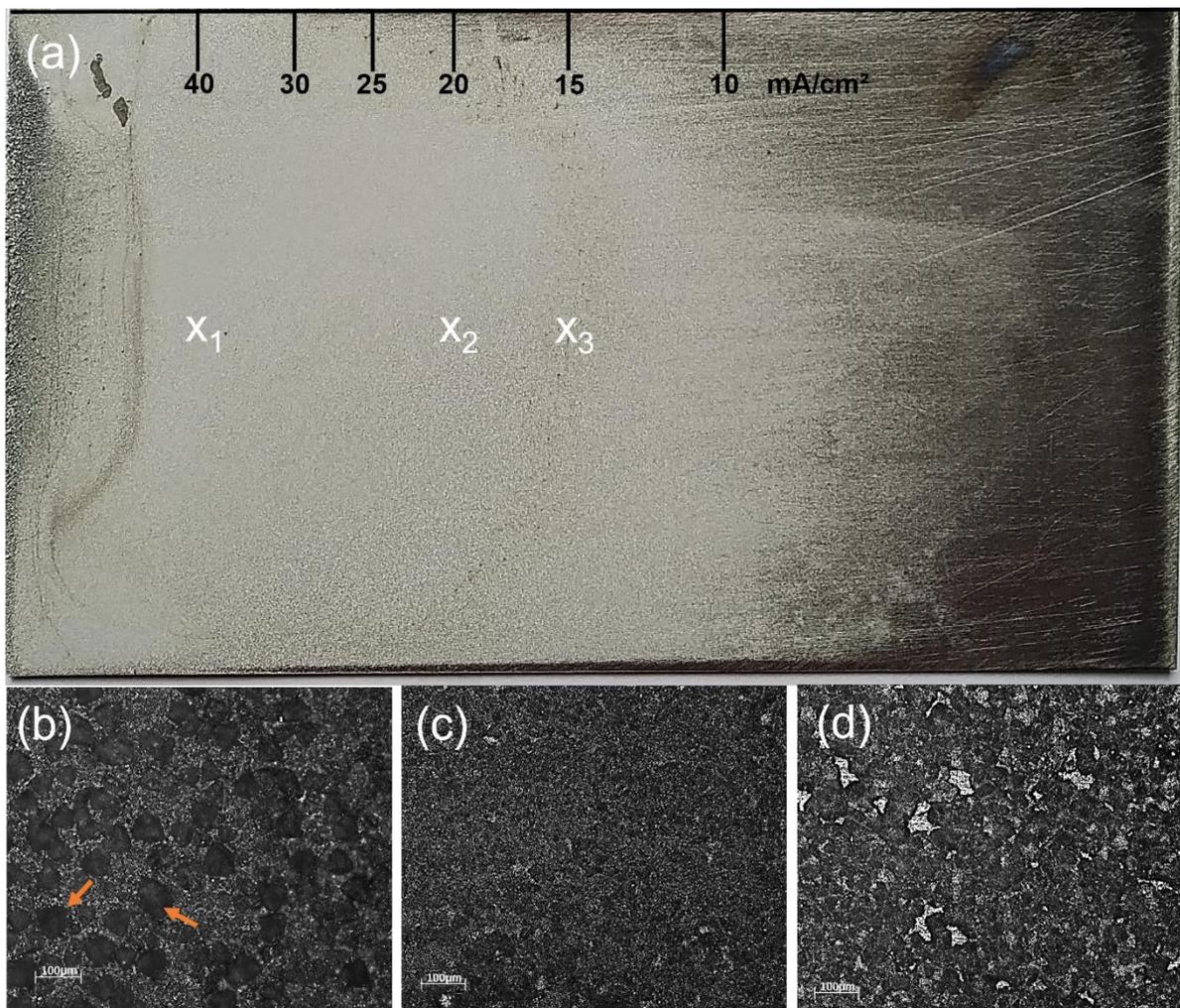
Após essa verificação, repetiu-se o experimento em concentrações de antimônio mais baixas, de 1 g/L e 6 g/L , no entanto os resultados não foram satisfatórios. Primeiro, para a concentração de 6 g/L , pode-se dizer que houve formação de antimônio com aspecto majoritariamente pulverulento mesmo para densidades de corrente menores que 20 mA/cm^2 , mas que também não recobriam o substrato em densidades de corrente mais altas, como observado nas micrografias da Figura 17-b, Figura 17-c e Figura 17-d. O resultado obtido para a concentração de 1 g/L não foi fotografado, uma vez que não houve quaisquer faixas de densidades de corrente em que o depósito formado se manteve aderente ao eletrodo. Constata-se, portanto, que à concentração de 1 g/L , a eletro-obtenção de antimônio não pode ser avaliada por Célula de Hull.

Figura 15 - a) fotografia do cátodo de titânio após o experimento em Célula de Hull, 16 g/L Sb, com banho a temperatura ambiente (unidades da régua em mA/cm²). Percebe-se a formação de um depósito homogêneo entre aproximadamente 15 mA/cm² e 30 mA/cm²; b) micrografia do ponto X₁, 200 x; c) micrografia do ponto X₂, 200 x; d) micrografia do ponto X₃, 200 x. Exemplos de respingos identificados por círculos em laranja. Em faixas superiores a 30 mA/cm², predomina um aspecto pulverulento.



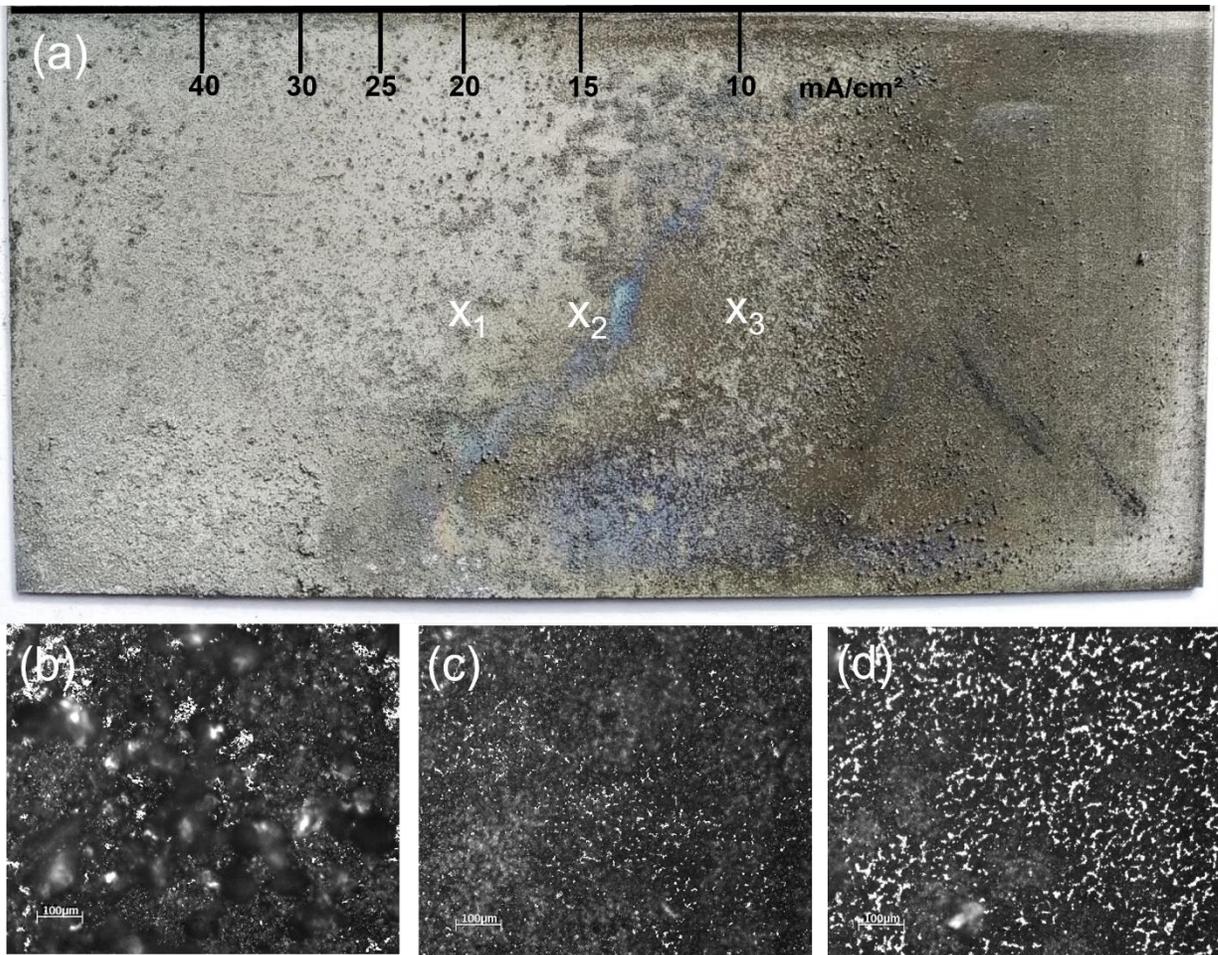
Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

Figura 16 - a) fotografia do cátodo de titânio após o experimento em Célula de Hull, 16 g/L Sb, com banho aquecido à 55 °C (unidades da régua em mA/cm²). Percebe-se a formação de um depósito homogêneo entre aproximadamente 15 mA/cm² e 40 mA/cm². Aspecto pulverulento predominante na região de borda (valores mais negativos que 40 mA/cm²); b) micrografia do ponto X₁ (40 mA/cm²): pontos indicados por setas são exemplos de crescimento de grão que promove caráter pulverulento, 200 x; c) micrografia do ponto X₂ (20 mA/cm²): nucleação com crescimento de grãos uniformes, compactos e aderentes à superfície do cátodo, 200 x; d) micrografia do ponto X₃ (15 mA/cm²): regiões brancas indicam falhas, 200 x.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

Figura 17 - a) fotografia do cátodo de titânio após o experimento em Célula de Hull, 6 g/L Sb, com banho a temperatura ambiente (unidades da régua em mA/cm²); b) micrografia do ponto X₁ (20 mA/cm²), observa-se um depósito pulverulento com presença de falhas, 200 x; c) micrografia do ponto X₂ (15 mA/cm²), presença de falhas, 200 x; d) micrografia do ponto X₃ (10 mA/cm²), aumento do número de falhas, 200 x.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

Em função da baixa concentração de antimônio em solução, é provável que reações secundárias como a formação de gás hidrogênio ocorram preferencialmente. Nessa situação, o despreendimento de bolhas estaria dificultando a aderência de antimônio metálico sobre o cátodo, causando a remoção de partículas da superfície deste. Um dos caminhos para reduzir a evolução de hidrogênio em sistemas em que a concentração do metal de interesse é baixa, é através da facilitação do transporte de massa que é realizada pela agitação do sistema.

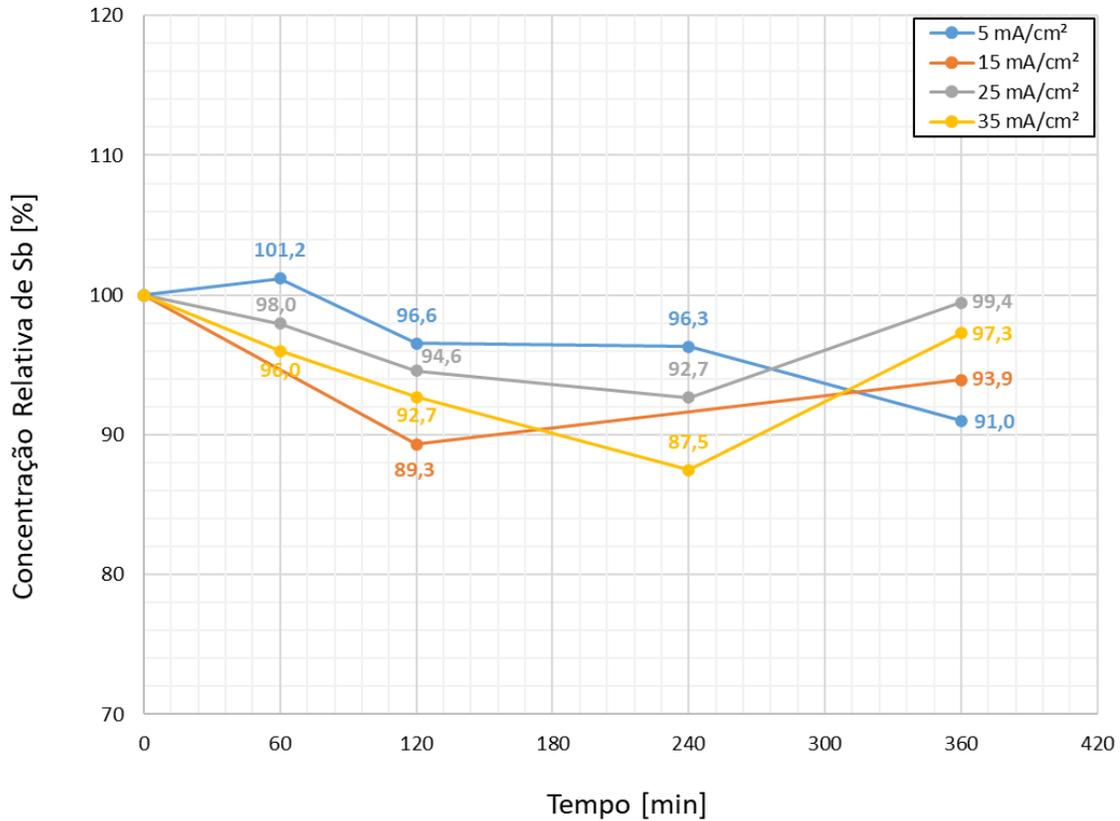
Além disso, é possível que, em função da alta concentração de HCl, e da formação de Cl_2 no ânodo, as partículas formadas estejam sendo redissolvidas, impedindo a formação de um depósito mensurável. E, por fim, vale lembrar que também ocorre, no ânodo, a reação de oxidação do antimônio trivalente para pentavalente, de modo que o antimônio pentavalente não reduza à antimônio metálico nas condições do ensaio. Segundo Hernández-Pérez et al. (2023b), isso se deve à elevada diferença relativa entre os potenciais dos picos de redução e de oxidação, a qual é maior que $59/n$ mV neste caso, o que indica baixa reversibilidade do sistema. Assim, estes três fenômenos devem impedir a formação de um depósito nesta concentração.

Em suma, as seguintes observações foram feitas com base nos experimentos em Célula de Hull: foi possível produzir antimônio metálico nas condições estudadas, contudo, para que a eletro-obtenção de antimônio ocorra, um cátodo de um material resistente a ácido clorídrico, como titânio, deve ser empregado. Considerando as condições analisadas, a eletro-obtenção de antimônio requer uma concentração a partir de 6 g/L para formar um depósito. O aumento da temperatura causa uma alteração morfológica do depósito.

5.2 ELETRO-OBTENÇÃO DE ANTIMÔNIO EM CÉLULA DE UM COMPARTIMENTO

Após as verificações da formação de depósito em Célula de Hull apenas em concentrações de 6 g/L e 16 g/L, entre 15 mA/cm² e 40 mA/cm², foi realizado um conjunto de experimentos de eletro-obtenção em célula de compartimento único, sem membrana e sem agitação. O objetivo desse estudo era o de identificar o motivo pelo qual o antimônio não estava sendo depositado quando a concentração de antimônio em solução era de 1 g/L. Assim, a ideia de monitorar a concentração de antimônio em função do tempo de eletro-obtenção foi concebida. Neste estudo, densidades de corrente de 5, 15, 25 e 35 mA/cm² foram avaliadas. Da coleta periódica de alíquotas da solução, foi possível produzir um gráfico de concentração relativa de antimônio em função do tempo, apresentado na Figura 18.

Figura 18 - Concentração relativa de antimônio no banho (%) em função do tempo (min) de eletro-obtenção para diferentes densidades de corrente em célula sem membrana.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

Da Figura 18, percebe-se que a recuperação de antimônio não ocorre de forma consistente. Para as densidades de 25 mA/cm² e 35 mA/cm² parece haver uma recuperação efetiva, mesmo que mínima, até 240 min, mas após ocorre um aumento da concentração de antimônio na solução para próximo do nível inicial. Conforme relatado por alguns autores, as reações possíveis para o antimônio Sb³⁺ são a de redução para Sb⁰ no cátodo e oxidação para Sb⁵⁺ no ânodo (YANG et al., 2010). Segundo Hernández-Pérez (2023b), o aumento da densidade de corrente se traduz no aumento da evolução de hidrogênio, que, por sua vez, provoca o destacamento do antimônio depositado. Assim, densidades de correntes mais baixas, como 5 mA/cm², devem minimizar esse efeito. Somado a isso, no ânodo ocorre a formação de gás cloro, o qual favorece a oxidação e consequente dissolução do depósito formado. Dessa forma, há uma tendência de acumular Sb⁵⁺ na solução.

Ainda, dada a carga negativa das espécies formadas (Figura 7), espera-se que o mecanismo de redução de antimônio trivalente envolva a desestabilização dos ânions SbCl_4^- , SbCl_5^{2-} e SbCl_6^{3-} . A carga negativa destas espécies deve causar a sua repulsão pelo cátodo e atração pelo ânodo, o que também deve favorecer a oxidação à Sb^{5+} frente à redução à Sb^0 .

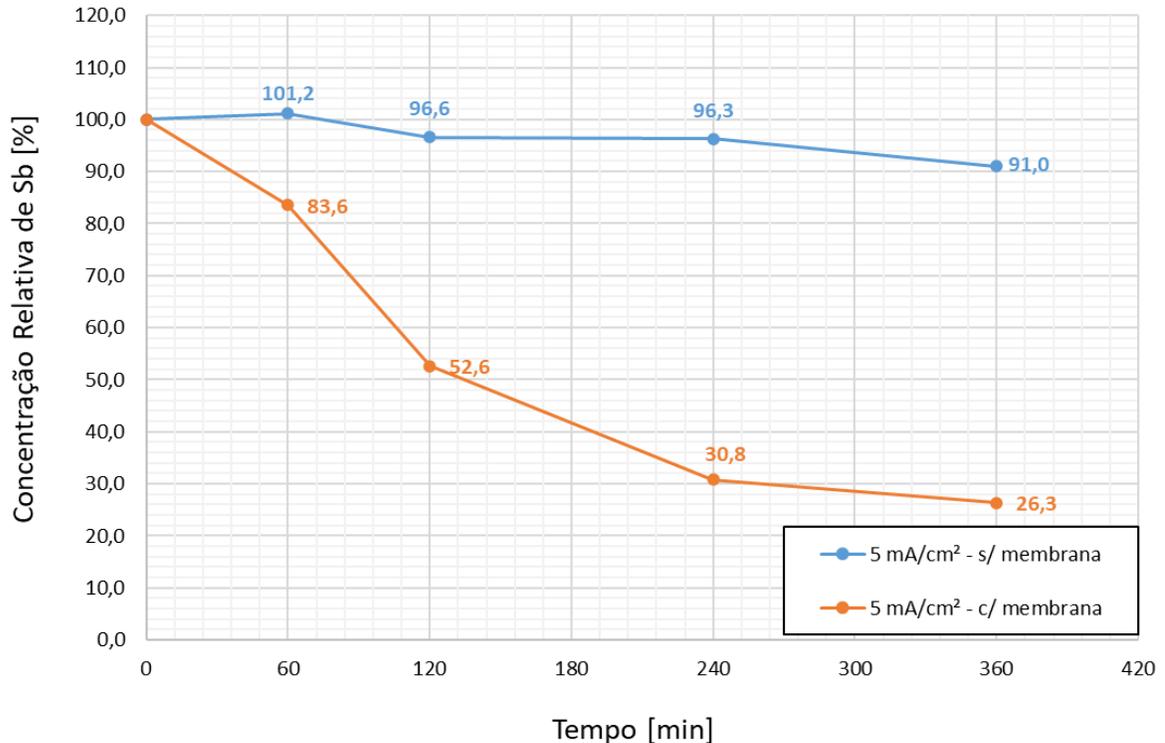
5.3 EFEITO DA INTRODUÇÃO DA MEMBRANA SOBRE A ELETRO-OBTENÇÃO DE ANTIMÔNIO

Em consequência da oxidação de Sb^{3+} à Sb^{5+} no ânodo e da irreversibilidade deste processo, reportado por Hernández-Pérez et al. (2023a), foi considerada a introdução de uma membrana íon seletiva. Dado a carga negativa dos cloro-complexos, para impedir a chegada de íons Sb^{3+} ao ânodo, uma membrana seletiva à cátions deve ser usada. Para tanto, foi realizado um experimento para comparar o efeito do emprego de uma membrana catiônica sobre a eletro-obtenção de antimônio.

Em uma célula com membrana, mas sem agitação, aplicou-se uma densidade de corrente de 5 mA/cm^2 . Ao longo de 360 min, amostras da solução foram periodicamente coletadas. O resultado desse experimento comparado à mesma condição em célula sem membrana pode ser verificado na Figura 19.

Pela Figura 19, para a aplicação de uma mesma densidade de corrente na presença da membrana, verifica-se uma recuperação de antimônio de forma contínua. Nesta densidade de corrente, ao final de 360 min, a concentração inicial é reduzida a 73,7% do valor inicial. Dessa forma, o efeito do emprego da membrana se faz evidente, visto que a concentração de antimônio em solução decai substancialmente e sistematicamente com o tempo; evidenciando que a utilização de uma membrana no processo de eletro-obtenção do antimônio é crucial para evitar a oxidação do íon Sb^{3+} a Sb^{5+} e viabilizar sua recuperação no estado metálico.

Figura 19 – Comparação do efeito da introdução de uma membrana catiônica sobre a eletro-obtenção de antimônio.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

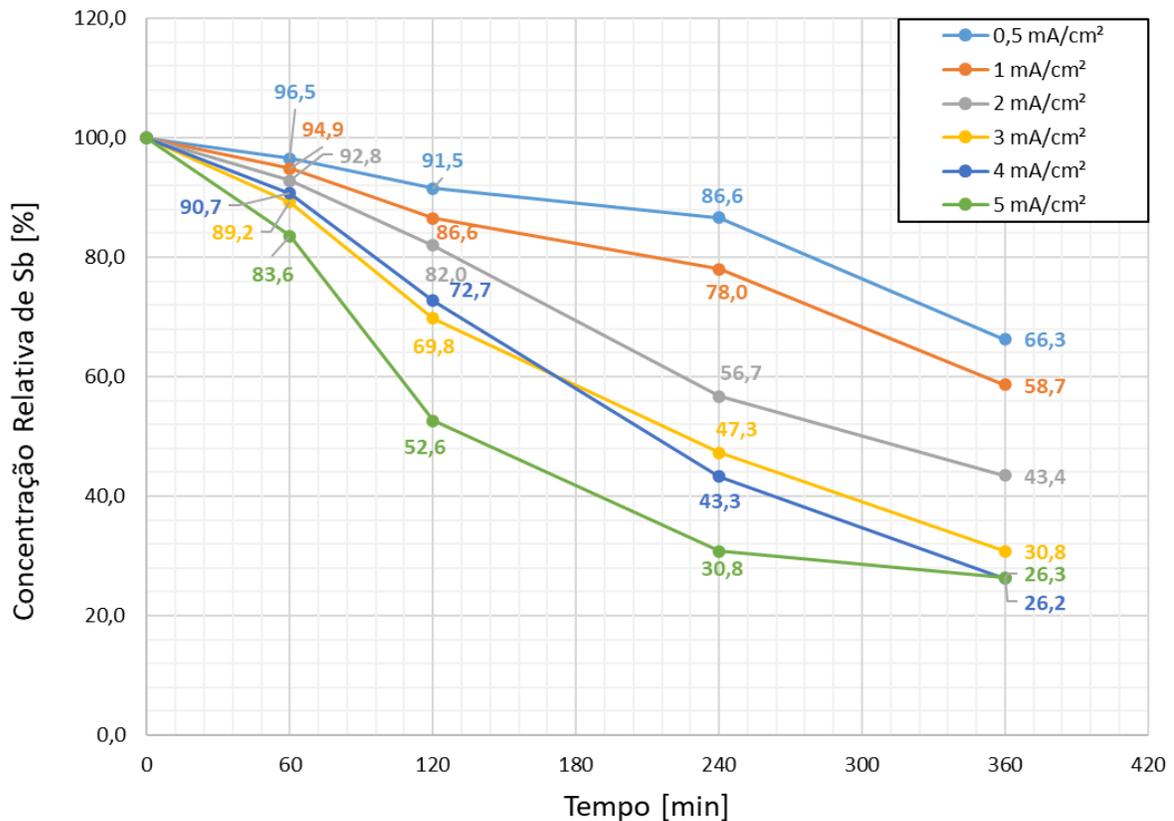
5.4 ELETRO-OBTENÇÃO DE ANTIMÔNIO EM CÉLULA DE DOIS COMPARTIMENTOS COM MEMBRANA

Na primeira série de experimentos foi avaliada a relação entre densidades de corrente e a recuperação de antimônio em meio estático, ou seja, sem mecanismos facilitadores de transporte de massa. Já na segunda série, avaliou-se o efeito da adição de 25 g/L de NaCl, que segundo Yang et al. (2010), deve favorecer a condutividade da solução, e a influência da agitação para favorecer o transporte de massa.

5.4.1 Eletro-obtenção em célula de dois compartimentos com membrana em meio estático

O resultado da eletro-obtenção de antimônio utilizando membrana está expresso na Figura 20. Se percebe que as densidades de corrente avaliadas são capazes de promover a redução de Sb^{3+} para Sb^0 , visto que em todas as condições avaliadas observa-se a redução da concentração do antimônio na solução com o tempo, indicando a diminuição de espécies solúveis da solução. Embora em nenhuma destas condições tenha sido observada a formação de depósitos aderentes ao cátodo, pode-se dizer que ocorreu uma recuperação contínua e sistemática de antimônio em função do tempo de eletro-obtenção.

Figura 20 - Concentração de Sb (%) na solução de eletro-obtenção em relação ao tempo de eletro-obtenção (min) para as densidades de corrente elétrica de 0,5 mA/cm² a 5 mA/cm² em célula com membrana sem agitação.

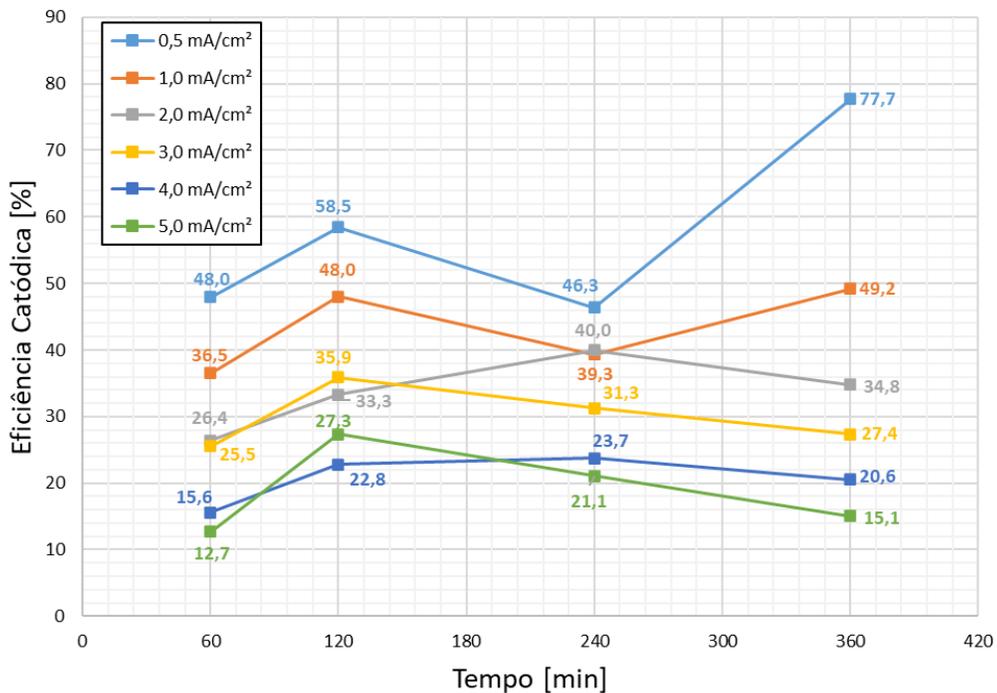


Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

A recuperação máxima foi verificada quando i igual a 4 mA/cm^2 após 360 min de eletro-obtenção. Nesta condição 73,8% do antimônio inicialmente em solução foi recuperado, no entanto, resultados similares foram medidos para i igual a 3 mA/cm^2 , na qual se obteve uma recuperação de 69,2%; analogamente, para i igual a 5 mA/cm^2 atingiu-se uma recuperação de 73,7%. Além disso, percebe-se que ao final de 360 min ainda há antimônio em solução, ou seja, nestas condições, não é possível recuperar todo o antimônio da solução.

As eficiências catódicas, calculadas pela Equação 8, em meio estático, estão representadas no gráfico da Figura 21. Neste gráfico é possível perceber que, de forma geral, o aumento das densidades de corrente acarreta uma diminuição das eficiências catódicas considerando o tempo total de reação. A eficiência mais alta foi observada quando i é igual a $0,5 \text{ mA/cm}^2$, atingindo 77,7% de eficiência catódica, contudo, nesta condição, apenas cerca de um terço do antimônio inicialmente presente em solução foi recuperado. Nas condições em que as recuperações foram mais expressivas, ou seja, para densidade de corrente de 3, 4 e 5 mA/cm^2 , os processos ocorreram sob eficiências catódicas de 27,4%, 20,6% e 15,1%, respectivamente.

Figura 21 - Eficiência catódica (%) em relação ao tempo (min) para as densidades de corrente aplicadas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

Entretanto, pode-se dizer que, quando comparada às eficiências catódicas observadas por outros autores que estudaram a recuperação de antimônio, as eficiências catódicas observadas neste trabalho são baixas (SHU et al., 2019; YANG et al., 2010).

No trabalho de Shu et al. (2019), eficiências catódicas superiores a 90% foram medidas, contudo este processo era contínuo, de modo que a concentração do analito era mantida relativamente constante e, também, ocorreu sob moderada agitação em função do borbulhamento de gás na solução. Além disso, o eletrólito continha antimônio a 1 g/L, mas também arsênio a 5 g/L. A concentração de ácido clorídrico também era um pouco inferior: 4 mol/L. Os autores utilizaram um cátodo de cobre e uma densidade de corrente de 4 mA/cm².

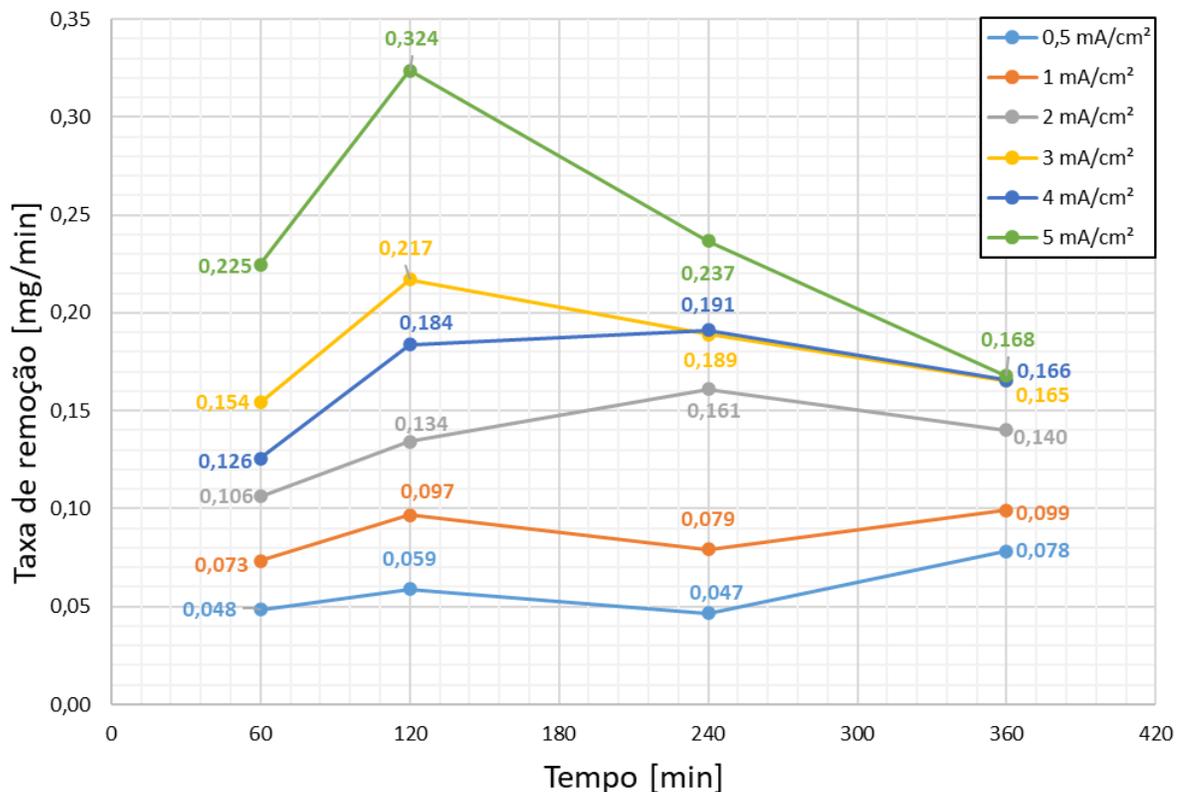
No trabalho de Yang et al. (2010), o processo ocorreu de forma contínua e sob agitação ocasionada pelo fluxo da recirculação. A principal semelhança metodológica entre os trabalhos se deu sobre o emprego do cátodo de titânio. A concentração de 25 g/L de antimônio, a mais baixa estudada pelos autores, mediu-se uma eficiência catódica de 47,32% empregando uma densidade de 20 mA/cm².

Koparal et al. (2004) produziu resultados mais próximos aos verificados neste trabalho. Embora a eletro-obtenção tenha ocorrido em H₂SO₄ – e não HCl – os autores foram capazes de recuperar cerca de 95% do antimônio inicialmente em solução, partindo de uma concentração inicial de 3,5 g/L para uma densidade de corrente de 5 mA/cm². Este processo ocorreu sob eficiência catódica de aproximadamente 20%, medida para o tempo de 2 h. Os autores também verificaram taxas maiores de recuperação empregando um cátodo de cobre frente a um ânodo de carbono. A composição do cátodo, portanto, pode ter um efeito significativo. Mais recentemente, Bergmann & Koparal (2011) demonstraram que cátodos de cobre ou de grafite são os materiais mais indicados para a eletro-obtenção de antimônio.

Para entender as diferenças entre as eficiências catódicas, deve-se atentar às diferenças metodológicas empregadas. Muitos autores utilizaram mecanismos facilitadores do transporte de massa, como agitação, recirculação ou bombeamento de gás; ou maiores concentrações iniciais de antimônio. Além disso, outros autores verificaram que, com o aumento da densidade de corrente, ocorre um aumento no desprendimento de bolhas de hidrogênio na superfície do cátodo, o que pode servir como barreira para a chegada de íons Sb³⁺ até o cátodo e assim causar uma diminuição da eficiência maior do que a esperada (HERNÁNDEZ-PÉREZ et al., 2023b).

Outro fator importante a ser discutido é a cinética da reação. Neste trabalho, a cinética é avaliada em termos da taxa em que o antimônio é removido da solução, seu cálculo está descrito na seção 4.6, e foi realizado conforme a Equação 9. A taxa de remoção dos experimentos realizados em célula com membrana e sem agitação está apresentados na Figura 22. Observa-se que as taxas dependem da densidade de corrente em questão e variam ao longo do tempo. De forma geral, pode-se dizer que quanto maior a densidade de corrente, maior é a taxa de remoção. Além disso, a taxa de remoção tende a ser maior no início, atinge um máximo entre 120 e 240 min, e depois decresce.

Figura 22 – Taxa de remoção de antimônio (mg/min) em função do tempo de eletro-obtenção (min) em célula com membrana, sem agitação.



Além disso, em se tratando de reações eletroquímicas, há dois processos na reação que ocorrem consecutivamente que podem limitar a cinética da reação: o transporte de carga ou o transporte de massa. Nesse sentido, o processo mais lento é o que determina a cinética. Em baixos potenciais, a transferência de carga é o processo mais lento, ao passo que em altos potenciais, a transferência de carga passa a ser o processo mais rápido e, assim, a reação torna-se

limitada pelo transporte de massa do seio da solução à superfície do eletrodo (ELIAZ & GILEADI, 2019).

Ainda, de acordo com Eliaz e Gileadi (2019), na ausência da agitação do meio, o transporte de massa é controlado por difusão (pela diferença de concentração) e por migração (devido à carga das espécies e da intensidade do campo elétrico estabelecido). No caso em questão, a difusão decorre da depleção de íons Sb^{3+} na superfície do cátodo, os quais reagem com os elétrons para formar Sb^0 , ao passo que no seio da solução a concentração de Sb^{3+} é maior. Essa diferença atua como força motriz para que íons Sb^{3+} difundam do seio da solução para a superfície do cátodo e pode ser interpretada de forma a beneficiar a eletrorrecuperação.

Por outro lado, espera-se que, neste contexto, o fenômeno de migração atue de forma a dificultar a redução do íon Sb^{3+} , visto que este íon está complexado por cloretos (Figura 7), o que resulta em complexos com carga negativa (SENANAYAKE & MUIR, 1988). Dessa forma, esses complexos devem ser atraídos para o ânodo até a superfície da membrana, onde são impedidos de migrar para o ânodo, dada a natureza catiônica da membrana.

Além disso, no contexto desta análise, é evidente que em função da alta concentração de HCl, há uma disponibilidade de íons H^+ muito superior à de íons Sb^{3+} na solução. Colocando as concentrações molares destes íons em perspectiva: 6 mol/L H^+ e 8,2 mmol/L Sb (1 g/L Sb), tem-se na solução aproximadamente 700 cátions H^+ para cada cátion de Sb^{3+} . Portanto, na ausência de mecanismos facilitadores do transporte de massa que promovam a convecção, espera-se que à medida em que se aumenta a densidade de corrente, mais rápido é alcançado o limite da reação de redução do íon Sb^{3+} . Ou seja, embora o potencial de redução do Sb^{3+} seja mais positivo que o potencial de redução do íon H^+ , a reação eletroquímica está limitada ao transporte de íons Sb^{3+} até o cátodo. Nesse sentido, verifica-se a necessidade do emprego de um mecanismo de agitação para aumentar a eficiência catódica da reação. Essa observação também é reportada por Hernández-Pérez et al. (2023b), os quais verificaram um aumento da densidade de corrente mediante a aplicação de um potencial, quando a reação passou a ser conduzida sob agitação.

Portanto, em função dos fatores citados: baixa concentração de antimônio, a qual reduz a disponibilidade de antimônio na superfície do cátodo; relativa baixa eficiência catódica observada; barreira de bolhas geradas da evolução de hidrogênio; baixa cinética de recuperação de antimônio – a qual diminui o transporte de massa por difusão; expectativa de que a migração

dos complexos de antimônio-cloro ocorra em direção ao ânodo, a eletro-obtenção do antimônio deve ser limitada pelo transporte de massa.

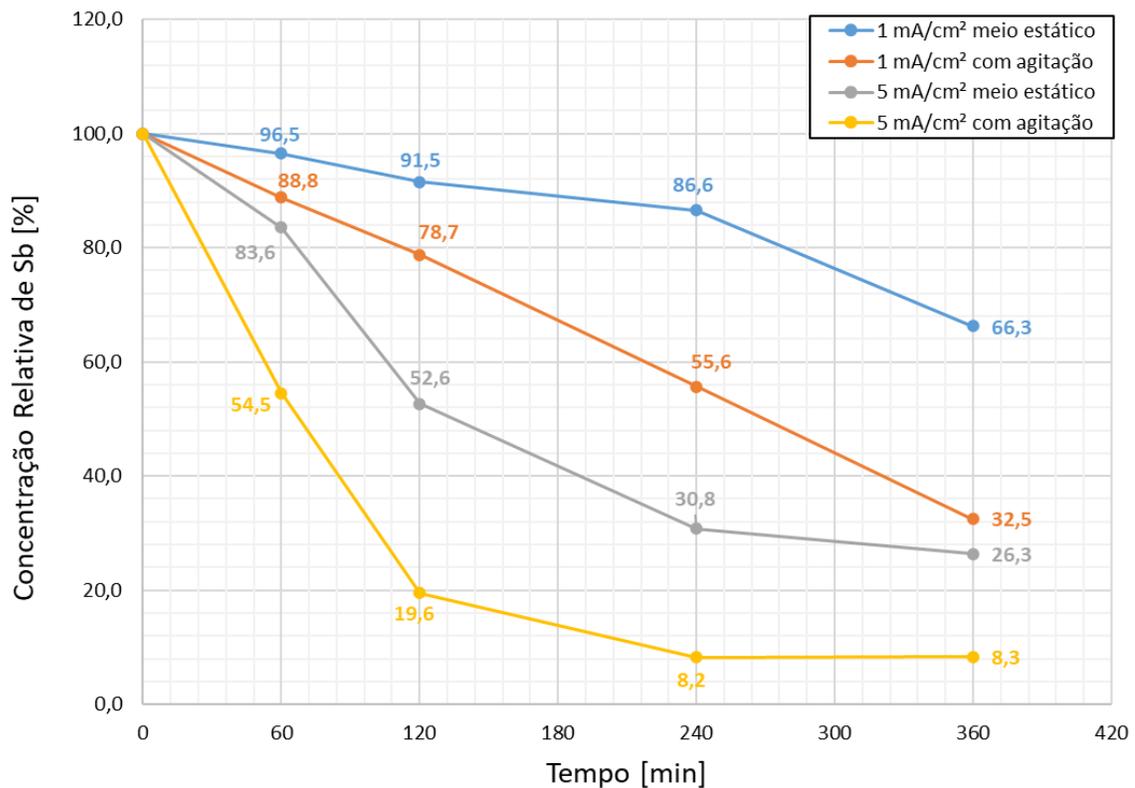
É importante salientar que, ao final da série de experimentos, a solução de ácido sulfúrico (que foi reutilizada nos experimentos) foi testada para analisar a composição química. Constatou-se que a solução continha 43 mg/L de antimônio. Visto que a solução de ácido sulfúrico de 1 L foi efetivamente trocada apenas uma vez ao longo do desenvolvimento experimental, ou seja, uma vez após 90 h, isto representa uma contaminação mínima, que pode ser menosprezada.

5.4.2 Eletro-obtenção com membrana sob agitação

Nesta etapa do estudo, o efeito da agitação é abordado. Para tanto, as densidades de corrente de 1 mA/cm² e 5 mA/cm² foram escolhidas para avaliar o comportamento da eletro-obtenção de antimônio sob agitação mecânica. Na Figura 23 estão apresentadas as relações entre as concentrações relativas de antimônio e o tempo para as densidades de corrente em meio estático e bem como em meio sob agitação.

A análise da Figura 23 evidencia que a agitação do meio favorece a eletro-obtenção de antimônio para uma mesma densidade de corrente. O papel da agitação é o de facilitar o transporte do íon Sb³⁺ do seio da solução à superfície do cátodo, de modo a aumentar a disponibilidade de íons Sb³⁺ para que a reação de redução do antimônio ocorra. Dessa forma, a reação de redução do antimônio ganha preferência frente a reação de redução do hidrogênio. E, além da atenuação da evolução de hidrogênio, as bolhas formadas – que atuam como barreira à chegada de íons Sb³⁺ – são rapidamente dispersadas pela movimentação do fluido, o que também minimiza esse efeito de barreira. Dessa forma, o emprego da agitação aumenta a cinética da reação de redução do antimônio ao passo que simultaneamente aumenta a eficiência catódica.

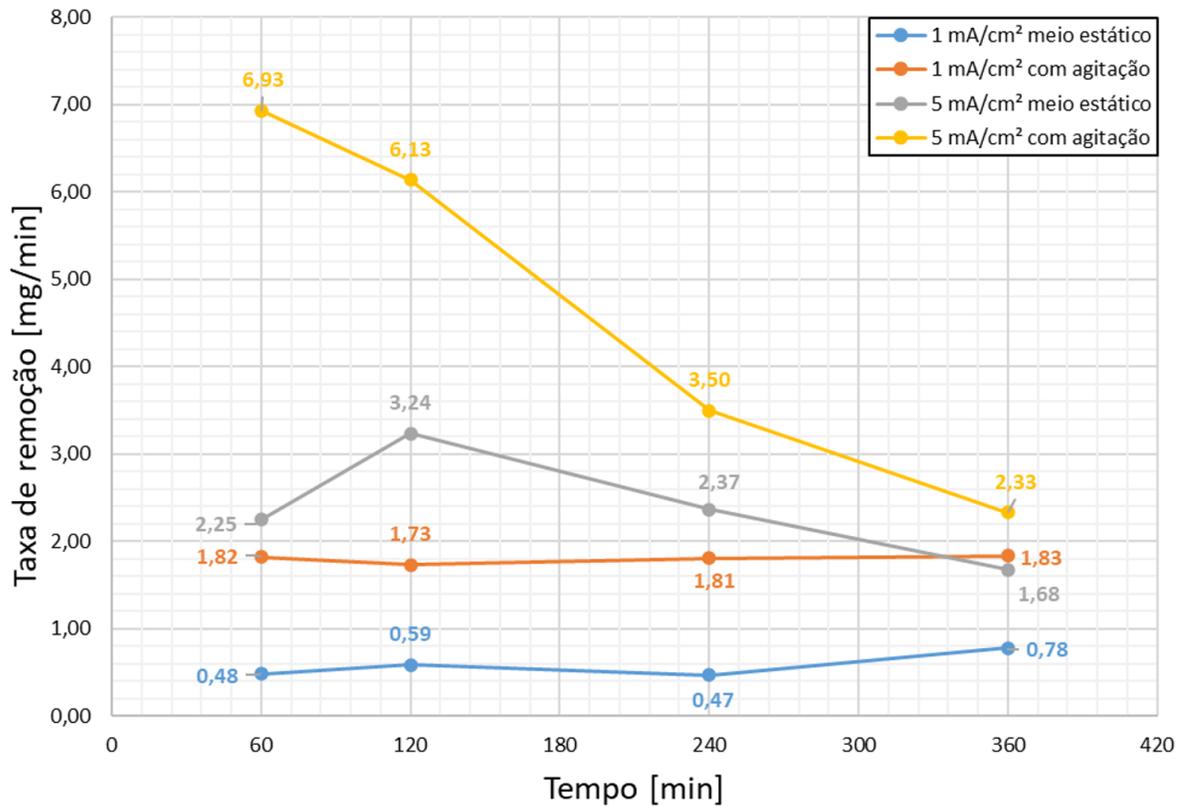
Figura 23 - Concentração relativa de antimônio (%) na solução de eletro-obtenção em relação ao tempo de eletro-obtenção (min) para as densidades de corrente de 1 mA/cm² e 5 mA/cm² com e sem agitação.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

Pela análise dos perfis das curvas, nota-se que a aplicação de uma densidade de corrente de 1 mA/cm² assumiu um perfil linear. Isto indica que não houve variação significativa da cinética da reação ao longo do ensaio, o que se verifica no gráfico da taxa de remoção presente na Figura 24. Em outras palavras, pode-se dizer que, nesta condição, a reação não foi limitada pela disponibilidade de íons Sb³⁺ na superfície do cátodo. Mas sim, pelo transporte de carga na interface eletrólito-cátodo. Isto sugere que uma densidade de corrente maior poderia ser utilizada para aumentar a cinética de reação, sem necessariamente afetar a eficiência catódica.

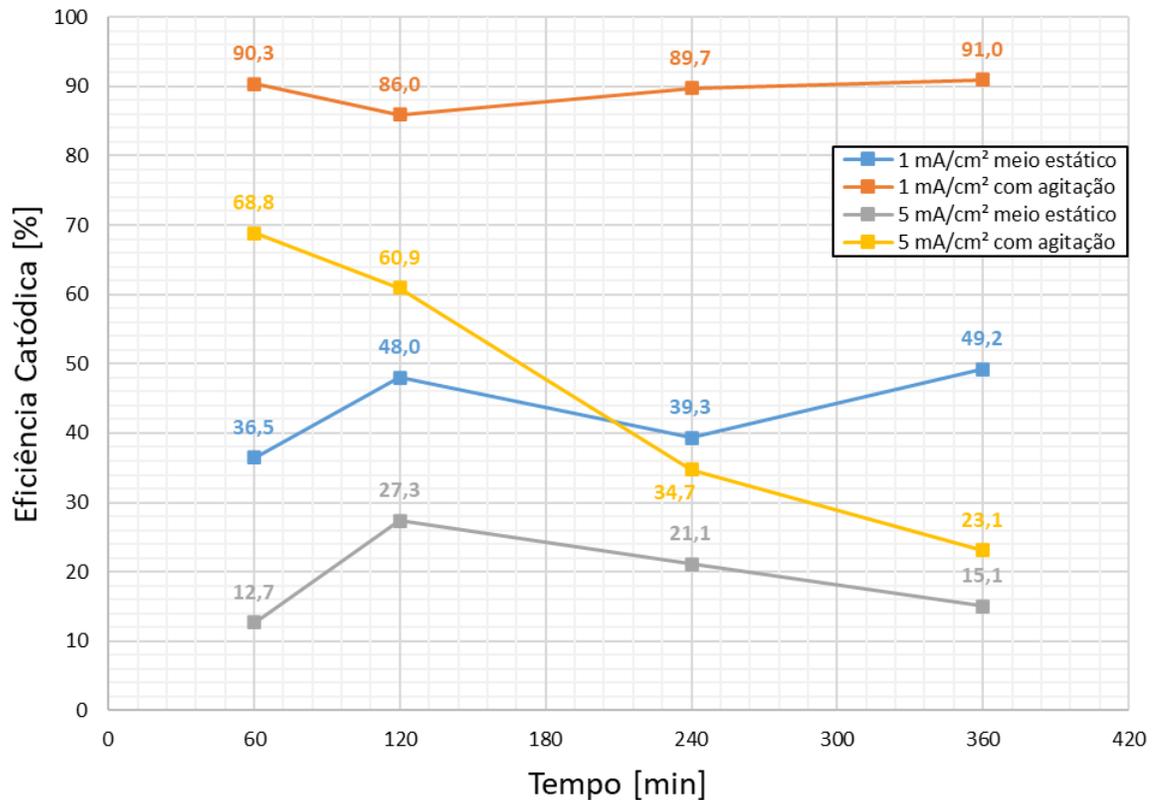
Figura 24 - Taxa de remoção de antimônio (mg/min) em relação ao tempo de eletro-obtenção (min) para i igual a 1 mA/cm² e 5 mA/cm², em meio estático e sob agitação.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

Por outro lado, o perfil da curva produzida pela aplicação de 5 mA/cm² apresentou um caráter misto. Considerando apenas os 120 min iniciais da reação, a curva de concentração por tempo (Figura 23) apresentou um comportamento linear, com cinética praticamente constante na faixa de 6 a 7 mg/min (Figura 24). No entanto, considerando a curva integralmente, isto é, entre 0 min e 360 min, pode-se dizer que o perfil é mais bem caracterizado por um comportamento assintótico, visto que ocorre uma inflexão pronunciada da curva entre 120 min e 240 min. Isto indica que a disponibilidade de íons Sb³⁺ se tornou insuficiente para manter a cinética da reação, mesmo sob o efeito da agitação. Dessa forma, a reação de redução do hidrogênio se torna preferencial, o que é acompanhado de uma redução da eficiência catódica a partir de 120 min, como é observado na Figura 25.

Figura 25 - Eficiência catódica (%) em relação ao tempo (min) para i igual a 1 mA/cm^2 e 5 mA/cm^2 , em meio estático e sob agitação.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

De forma geral, nota-se que a eficiência catódica (Figura 25) aumentou drasticamente para ambas as densidades de corrente quando agitação é empregada. Para a densidade de corrente de 1 mA/cm^2 , esse aumento é generalizado. A eficiência, neste caso, passa da faixa de 36% a 49% (sem agitação) para 86% a 91% (com agitação), sendo praticamente constante ao longo de todo o intervalo de eletro-obtenção. Já para a curva de 5 mA/cm^2 , o aumento da eficiência catódica não é generalizado. Há uma faixa com alta eficiência catódica anterior à inflexão da curva de concentração por tempo, e uma faixa de baixa eficiência catódica posterior a inflexão. Levando em consideração que a inflexão ocorre posteriormente à recuperação de 80,4% do antimônio em solução, o prolongamento da reação para além da inflexão parece não se justificar sob a perspectiva de tempo de processo e da eficiência catódica.

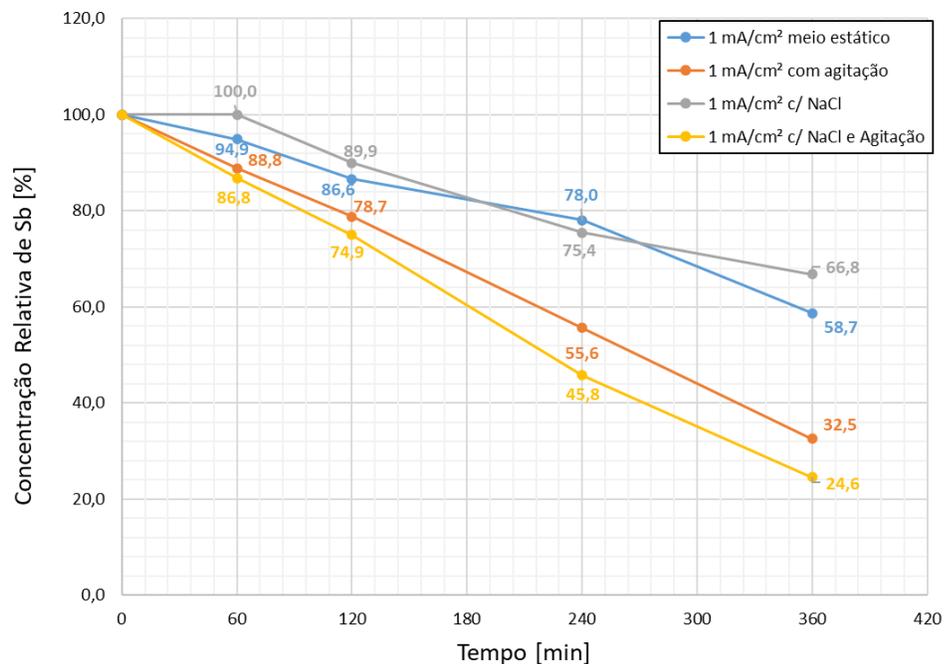
Bergmann & Koparal (2011) verificaram um comportamento semelhante para a recuperação de antimônio partindo de soluções contendo $1,5 \text{ g/L}$ e $3,5 \text{ g/L}$ ao aplicar 5 mA/cm^2 .

Contudo, a taxa de remoção foi muito mais acentuada, visto que cerca de 80% do antimônio foi removido já nos primeiros 15 min de eletro-obtenção. Isso decorre do uso de cátodos tridimensionais – neste caso de cobre, titânio, ou grafite – cuja área superficial é muito superior e, portanto, a corrente aplicada pode ser superior.

5.4.3 Eletro-obtenção com membrana, sob agitação e adição de NaCl

Uma das conclusões de Yang et al. (2010) é de que a eficiência da eletro-obtenção de antimônio é otimizada pela adição de NaCl a 25 g/L. Dessa forma, visando aumentar a eficiência catódica, a adição de NaCl foi avaliada. Na Figura 26 estão representadas as curvas de concentração relativa de antimônio por tempo de eletro-obtenção para quatro condições em célula com membrana: (1) 1 mA/cm² em meio estático sem adição de NaCl; (2) 1 mA/cm² sob agitação; (3) 1 mA/cm² em meio estático com adição de NaCl; e (4) 1 mA/cm² sob agitação com adição de NaCl.

Figura 26 - Concentração relativa de antimônio (%) em relação ao tempo de eletro-obtenção (min) para i igual a 1 mA/cm²: (1) sem agitação ou adição de NaCl (curva azul), (2) apenas com agitação (curva laranja), (3) apenas com adição de NaCl (curva cinza), e (4) com agitação e adição de NaCl (curva amarela).

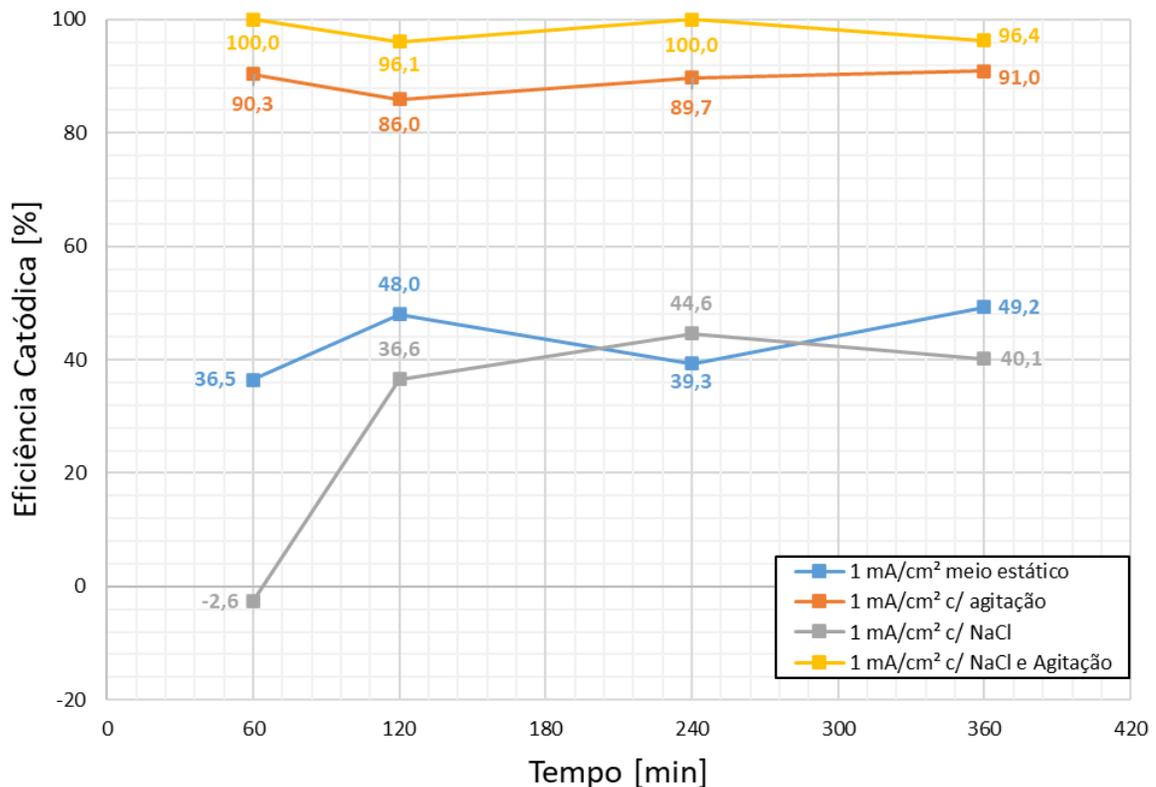


Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

Analisando as curvas da Figura 26 nota-se que, em meio estático, a adição de NaCl não afeta o perfil da curva de concentração. Assim, neste caso, pode-se dizer que a adição de NaCl não possui efeito sobre a eletro-obtenção de antimônio nestas condições. Porém, em meio sob agitação, observa-se um ganho de 7,9% ao final de 360 min.

As eficiências catódicas referentes às condições (1), (2), (3) e (4) estão apresentadas na Figura 27. Assim como não ocorreram alterações no perfil das curvas de concentração entre (1) e (3), também não foram observadas alterações na eficiência catódica entre estas condições. Já para as condições sob agitação, (2) e (4), a adição de NaCl ao eletrólito ocasionou um aumento da eficiência catódica da ordem de 10%. Dessa forma, foi possível atingir eficiências catódicas entre 96,1% e 100%, em função da adição de NaCl em conjunto com o emprego da agitação.

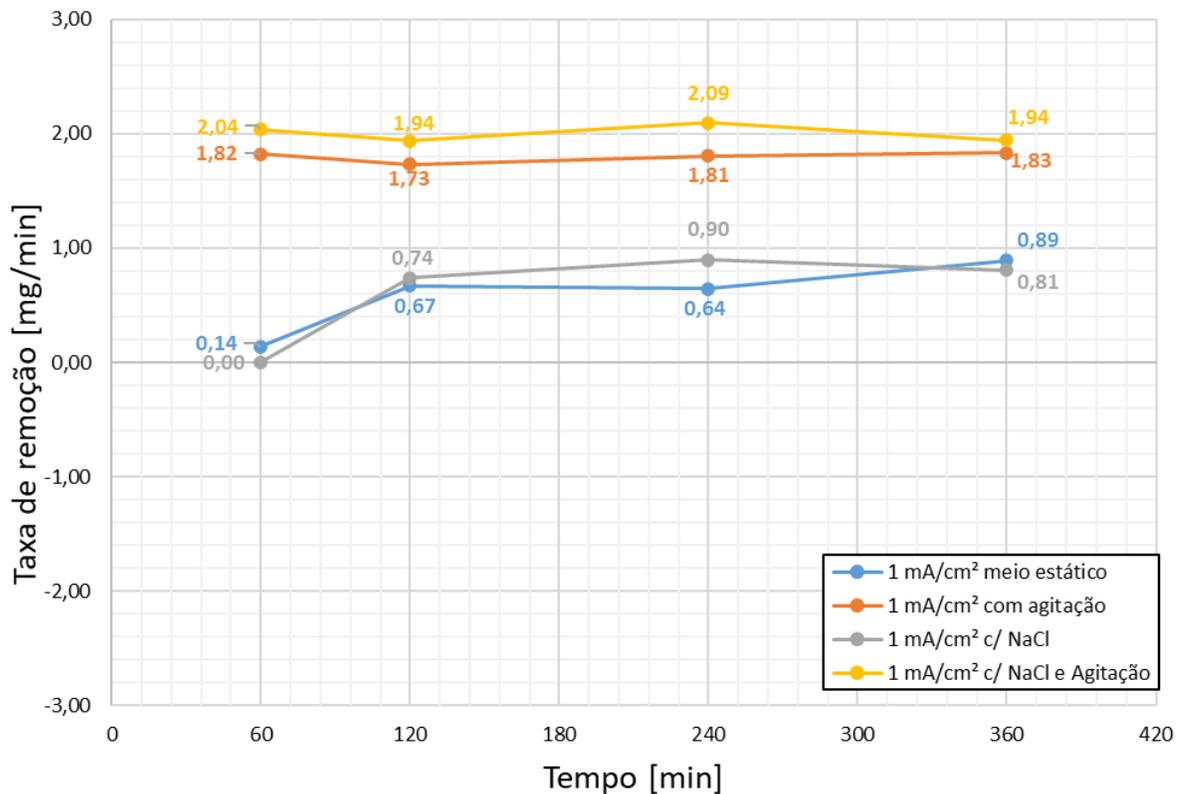
Figura 27 - Eficiência catódica (%) em relação ao tempo (min) para i igual a 1 mA/cm^2 : (1) sem agitação ou adição de NaCl (curva azul), (2) apenas com agitação (curva laranja), (3) apenas com adição de NaCl (curva cinza), e (4) com agitação e adição de NaCl (curva amarela).



Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

Um comportamento semelhante ao das eficiências catódicas também é observado para as taxas de remoção apresentadas na Figura 28. Sem o emprego da agitação, pode se dizer que a adição de NaCl não impacta sobre a taxa de remoção, visto que há uma sobreposição das curvas (1) e (3). Com a adição de NaCl, o aumento da taxa de remoção é da ordem de 0,20 mg/min da curva da condição (2) em relação à curva da condição (4), o que representa um aumento de aproximadamente 10%.

Figura 28 - Taxa de remoção de antimônio (mg/min) em relação ao tempo de eletro-obtenção (min) para i igual a 1 mA/cm²: (1) sem agitação ou adição de NaCl (curva azul), (2) apenas com agitação (curva laranja), (3) apenas com adição de NaCl (curva cinza), e (4) com agitação e adição de NaCl (curva amarela).



Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

De acordo com Yang et al (2010), a adição de NaCl cumpre a função de aumentar a condutividade da solução e maximizar a cinética do transporte de carga. Eliaz & Gileadi (2019)

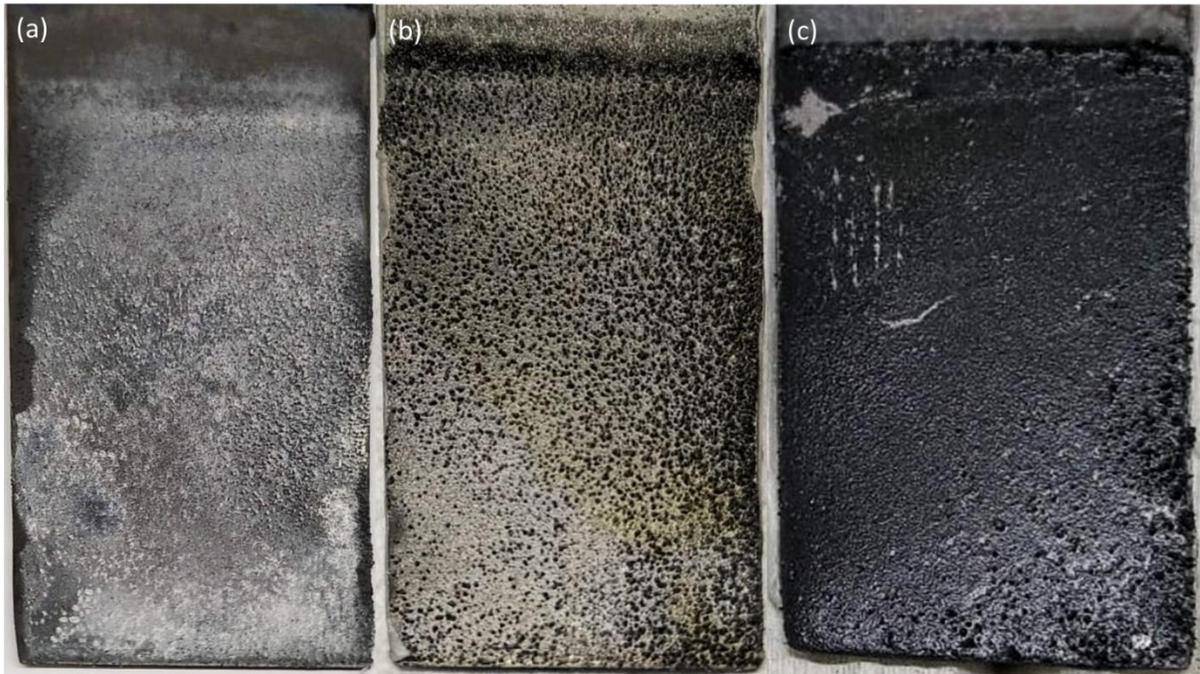
afirmam que um eletrólito de suporte, como o NaCl, tem a função de reduzir o campo elétrico pelo aumento da condutividade da solução, sem participar do processo de transferência de carga. Assim, a atenuação do campo elétrico reduz a sua influência sobre a taxa de transferência de massa, de modo a tornar sua contribuição negligenciável.

Contudo, no eletrólito já existe uma concentração bastante elevada de espécies condutoras. A adição de NaCl a 25 g/L representa, sobre um eletrólito contendo HCl a 6 M, um aumento de 6,7% (0,43 M) na concentração molar de Cl^- e na adição de 0,43 M de Na^+ . Para avaliar o este efeito, mediu-se a condutividade do eletrólito antes e após a adição de NaCl, porém não foram observadas alterações do valor da condutividade. Antes da adição de NaCl, a condutividade do eletrólito era de 396 S/cm e após, de 397 S/cm.

Uma das explicações plausíveis para explicar o efeito da adição de NaCl pode estar relacionado a uma propriedade electrocatalítica de halogênios com antimônio (Verplaetse et al., 1981). Esta hipótese é utilizada por Hernández-Pérez et al. (2023b) para explicar a observação de que a intensidade do pico de redução do antimônio em ácido clorídrico aumenta consideravelmente quando a concentração de Cl^- aumenta de 1,5 M para 6 M. Além disso, observa-se no gráfico da distribuição de espécies de antimônio em função da concentração de Cl^- (Figura 7), que com o aumento da concentração de íons Cl^- , aumenta-se o percentual de espécies SbCl_6^{3-} . Portanto, também é possível que a eletro-obtenção do antimônio esteja relacionado a sua especiação.

Nesta parte do estudo também foram observadas alterações morfológicas do depósito associadas a agitação e à adição de NaCl. Estas alterações podem ser visualizadas na Figura 29, a qual contém fotografias dos cátodos após os experimentos nas condições (2), (3) e (4). Na Figura 29-a, referente à condição (2), observa-se um cátodo revestido por um depósito de aspecto pulverulento semelhante ao observado durante os experimentos em Célula de Hull (Figura 17-a). Dos experimentos em Célula de Hull, observou-se que o aspecto do revestimento era sensível à concentração de antimônio, mas também à temperatura. Assim, estes parâmetros poderiam ser estudados para produzir depósitos mais compactos e aderentes.

Figura 29 – Fotografia de depósito formados sobre cátodos de titânio pela aplicação de 1 mA/cm²: a) sob agitação sem adição de NaCl; b) com adição de NaCl sem agitação; c) sob agitação e com adição de NaCl.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

Além disso, como pode ser verificado na Figura 29-b e na Figura 29-c, a adição de NaCl também possui um efeito sobre as características do depósito de antimônio. A Figura 29-b, que apresenta um cátodo parcialmente revestido com depósitos aderentes, foi obtida pela eletro-obtenção de antimônio sem agitação, mas com adição de NaCl. Visto que até então, não havia sido verificada a formação de depósitos aderentes sem agitação, a formação deste depósito deve estar relacionada à adição de NaCl. Já a Figura 29-c apresenta um cátodo homogeneamente revestido com depósito compacto e aderente. Esta condição utilizou agitação mecânica em conjunto com adição de NaCl. A eletro-obtenção também ocorreu sob eficiência catódica entre 96,1% e 100%, portanto, praticamente não houve evolução de gás hidrogênio na superfície do cátodo e os efeitos de destacamento do depósito ocasionado pelo desprendimento de bolhas foi mitigado. Assim, pode-se concluir que houve um efeito sinérgico entre o emprego da agitação e a adição de NaCl, o que permitiu produzir um depósito compacto e aderente.

6 CONCLUSÕES

A eletro-obtenção de antimônio de uma solução contendo ácido clorídrico 6 M e antimônio a 1 g/L foi estudada. A solução emulava uma condição prática encontrada ao longo da produção do cobre que atualmente é acumulada em barragens de rejeitos minerais. O principal fator motivador do estudo foi a preocupação acerca da disponibilidade de antimônio nos próximos anos. Além disso, o processo tem o potencial de regenerar o ácido clorídrico empregado na formação da solução.

O estudo compreendeu uma avaliação sobre a eletro-obtenção de antimônio utilizando uma Célula de Hull, uma célula convencional de um compartimento e uma célula com membrana. A avaliação em Célula de Hull serviu para identificar condições que possibilitavam a formação de depósitos de antimônio, no entanto, observou-se que só ocorreu a formação de depósitos em concentrações de 6 g/L e 16 g/L. Em uma célula convencional de um compartimento densidades de corrente entre 5 e 35 mA/cm² foram avaliadas para produzir depósitos de antimônio. Esta avaliação foi feita indiretamente por ICP-OES e demonstrou que a concentração de antimônio praticamente não variava ao longo de 360 min. Isto foi atribuído à redissolução do depósito formado e à oxidação de antimônio Sb³⁺ para antimônio Sb⁵⁺ no ânodo.

Para contornar estas reações indesejadas, uma nova avaliação foi feita ao se introduzir uma membrana catiônica para separar cátodo e ânodo. Assim, foi possível observar a formação de depósitos de antimônio, pois preveniu-se a migração de antimônio para o ânodo e a formação de gás cloro, ao utilizar ácido sulfúrico como anólito. Contudo, estes depósitos eram pouco aderentes e os processos mostraram uma eficiência catódica de 27,4%, 20,6% e 15,1%, para as densidades de corrente de 3, 4 e 5 mA/cm².

Assim, visando a produção de depósitos aderentes e o aumento da eficiência catódica, a eletro-obtenção foi estudada empregando agitação mecânica e adição de NaCl. Com o aumento do transporte de massa, melhorias significativas na cinética de reação e na eficiência catódica da eletro-obtenção de antimônio foram observadas. Quando aplicada agitação mecânica em conjunto com a adição de NaCl, observou-se um aumento de aproximadamente 10% sobre a cinética e sobre a eficiência catódica, como também foi possível produzir depósitos homogêneos, compactos e aderentes ao cátodo.

Diante disto, este estudo demonstrou a viabilidade técnica da eletro-obtenção de antimônio a partir de resíduos da produção de cobre, utilizando um processo energeticamente eficiente que concilia sustentabilidade e circularidade.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o efeito do emprego de um cátodo de cobre sobre a eficiência catódica da eletro-obtenção de antimônio nas condições deste estudo.
- Avaliar o efeito da diminuição da distância entre eletrodos sobre a eficiência catódica.
- Verificar o efeito de diferentes densidades de corrente sobre a recuperação do antimônio sob agitação e com a adição de NaCl para aumentar a taxa de remoção.
- Conduzir experimentos com recirculação de solução para manter a concentração de 1 g/L Sb na solução de eletro-obtenção.
- Estudar a relação entre eficiência catódica da eletro-obtenção e formação de depósitos compactos e aderentes.
- Avaliar o potencial de reuso da solução de HCl resultante.

8 REFERÊNCIAS

AMER, A. M. Processing of copper anodic-slimes for extraction of valuable metals. **Waste Management**, v. 23, n. 8, p. 763-770, 2003.

ANDERSON, C. G. A survey of primary antimony production. *In*: YOUNG, C. (org.). **Minor elements 2000: Processing and Environmental Aspects of As, Sb, Se, Te, and Bi**. Englewood: Society for Mining Metallurgy & Exploration, 2000. p. 261-275.

ANDERSON, C. G. Hydrometallurgically treating antimony-bearing industrial wastes. **JOM**, v. 53, p. 18-20, 2001.

ANDERSON, C. G. The metallurgy of antimony. **Geochemistry**, v. 72, p. 3-8, 2012.

ANDO, K.; TSUCHIDA, N. Recovering Bi and Sb from electrolyte in copper electrorefining. **JOM**, v. 49, n. 12, p. 49-51, 1997.

ARAYA, N.; KRASLAWSKI, A.; CISTERNAS, L. A. Towards mine tailings valorization: Recovery of critical materials from Chilean mine tailings. **Journal of Cleaner Production**, v. 263, p. 121555, 2020.

ARROYO-TORRALVO, F.; RODRÍGUEZ-ALMANSA, A.; RUIZ, I.; GONZÁLEZ, I.; RÍOS, G.; FERNANDES-PEREIRA, C.; VILCHES-ARENAS, L. F. Optimizing operating conditions in an ion-exchange column treatment applied to the removal of Sb and Bi impurities from an electrolyte of a copper electro-refining plant. **Hydrometallurgy**, v. 171, p. 285-297, 2017.

ARTZER, A.; MOATS, M.; BENDER, J. Removal of antimony and bismuth from copper electrorefining electrolyte: Part I - A Review. **JOM**, v. 70, p. 2033-2040, 2018.

AWE, S. A.; SANDSTRÖM, Å. Electrowinning of antimony from model sulphide alkaline solutions. **Hydrometallurgy**, v. 137, p. 60-67, 2013.

BARROS, K. S.; VIELMO, V. S.; MORENO, B. G.; RIVEROS, G.; CIFUENTES, G.; BERNARDES, A. M. Chemical composition data of the main stages of copper production from sulfide minerals in Chile: a review to assist circular economy studies. **Minerals**, v. 12, n. 2, p. 250, 2022a.

BARROS, K. S.; MACHADO, A. L. V.; VIELMO, V. S.; VELIRAZOV, S.; FERREIRA, J. Z.; PÉREZ-HERRANZ, V.; BERNARDES, A. M. Membrane electrolysis for recovering Sb and Bi from elution solutions of ion-exchange resins used in copper electrorefining: A cyclic voltammetric study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 924, p. 116867, 2022b.

BERGMANN, M. H.; KOPARAL, A. S. Electrochemical antimony removal from accumulator acid: Results from removal trials in laboratory cells. **Journal of hazardous materials**, v. 196, p. 59-65, 2011.

BOYLE, R. W.; JONASSON, I. R. The geochemistry of antimony and its use as an indicator element in geochemical prospecting. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 20, n. 3, p. 223-302, 1984.

CUSTÓDIO, J. V.; ABREU, B. B.; QUEIROZ, F. M.; TOMACHUK, C. R. Novo processo de eletrodeposição de cobre alcalino isento de cianeto. *In*: INTERCORR, 12, 2012, Salvador. **Anais eletrônicos do Intercorr.** Disponível em: https://intercorr.com.br/anais/2012/INTERCORR2012_363.pdf. Acesso em: 09 abr. 2023.

DEMBELE, S.; AKCIL, A.; PANDA, S. Technological trends, emerging applications and metallurgical strategies in antimony recovery from stibnite. **Minerals Engineering**, v. 175, p. 107304, 2022.

DUPONT, D.; ARNOUT, S.; JONES, P. T.; BINNEMANS, K. Antimony recovery from end-of-life products and industrial process residues: a critical review. **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 2, p. 79-103, 2016.

ELIAZ, N.; GILEADI, E. **Physical electrochemistry: fundamentals, techniques and applications**. 1. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2019.

COMISSÃO EUROPEIA. **Study on the EU's list of Critical Raw Materials (2020)**: relatório técnico, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.2873/904613>. Acesso em: 01 abr. 2023.

FERNÁNDEZ, M. A.; SEGARRA, M.; ESPIELL, F. Selective leaching of arsenic and antimony contained in the anode slimes from copper refining. **Hydrometallurgy**, v. 41, n. 2-3, p. 255-267, 1996.

GABE, D. R.; WILCOX, G. D. The hull cell. **Transactions of the IMF**, v. 71, n. 2, p. 71-73, 1993.

HAIT, J.; JANA, R. K.; SANYAL, S. K. Processing of copper electrorefining anode slime: a review. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy**, v. 118, n. 4, p. 240-252, 2009.

HERNÁNDEZ-PÉREZ, L.; CARRILLO-ABAD, J.; PÉREZ-HERRANZ, V.; MONTAÑÉS, M. T.; MARTÍ-CALATAYUD, M. C. Effluents from the copper electrorefining as a secondary source of antimony: Role of mass transfer on the recovery by electrodeposition. **Desalination**, v. 549, p. 116322, 2023a.

HERNÁNDEZ-PÉREZ, L.; CARRILLO-ABAD, J.; ORTEGA, E. M.; PÉREZ-HERRANZ, V.; MONTAÑÉS, M. T.; MARTÍ-CALATAYUD, M. C. Voltammetric and electrodeposition study for the recovery of antimony from effluents generated in the copper electrorefining process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 1, p. 109139, 2023b.

HOCKING, M. B. Ore Enrichment and Smelting of Copper. *In*: HOCKING, M. B. **Handbook of Chemical Technology and Pollution Control**. Cambridge: Academic Press, 2005. cap. 13, p. 391-420.

KOPARAL, A. S.; ÖZGÜRA, R.; BAKIR, Ü.; GÜTVEREN, G.; BERGMANN, H. Antimony removal from model acid solutions by electrodeposition. **Separation and Purification Technology**, v. 37, n. 2, p. 107-116, 2004.

KYLE, J. H.; BREUER, P. L.; BUNNEY, K. G.; PLEYSIER, R. Review of trace toxic elements (Pb, Cd, Hg, As, Sb, Bi, Se, Te) and their deportment in gold processing. Part 1: Mineralogy, aqueous chemistry and toxicity. **Hydrometallurgy**, v. 107, n. 3-4, p. 91-100, 2011.

LI, D.; GUO, X.; XU, Z.; XU, R.; FENG, Q. Metal values separation from residue generated in alkali fusion-leaching of copper anode slime. **Hydrometallurgy**, v. 165, p. 290-294, 2016.

LIN, D.; QIU, K. Removal of arsenic and antimony from anode slime by vacuum dynamic flash reduction. **Environmental science & technology**, v. 45, n. 8, p. 3361-3366, 2011.

LING, H.; BLANPAIN, B.; GUO, M.; MALFLIET, A. Characterization of antimony-containing metallurgical residues for antimony recovery. **Journal of Cleaner Production**, v. 327, p. 129491, 2021.

MCGEOUGH, J. A.; LEU, M. C.; RAJURKAR, K. P.; DE SILVA, A. K. M.; LIU, Q. Electroforming process and application to micro/macro manufacturing. **CIRP Annals**, v. 50, n. 2, p. 499-514, 2001.

MENG, L.; ZHANG, S.; PAN, D.; LI, B.; TIAN, J.; VOLINSKY, A. Antimony recovery from SbCl_5 acid solution by hydrolysis and aging. **Rare Metals**, v. 34, p. 436-439, 2015.

MULTANI, R. S.; FELDMANN, T.; DEMOPOULOS, G. P. Antimony in the metallurgical industry: A review of its chemistry and environmental stabilization options. **Hydrometallurgy**, v. 164, p. 141-153, 2016.

POPOV, K. I.; DJOKIC, S. S.; GRGUR, B. N. **Fundamental Aspects of Electrometallurgy**. New York: Kluwer Academic Publishers, 2002.

RIVEROS, P. A.; DUTRIZAC, J. E.; LASTRA, R. A study of the ion exchange removal of antimony (III) and antimony (V) from copper electrolytes. **Canadian metallurgical quarterly**, v. 47, n. 3, p. 307-316, 2008.

ROPER, A. J.; WILLIAMS, P. A.; FILELLA, M. Secondary antimony minerals: Phases that control the dispersion of antimony in the supergene zone. **Geochemistry**, v. 72, p. 9-14, 2012.

SCHLESINGER, M. E.; KING, M. J.; SOLE, K. C.; DAVENPORT, W. G. **Extractive Metallurgy of Copper: fifth edition**. Oxford: Elsevier, 2011.

SENANAYAKE, G.; MUIR, D. M. Speciation and reduction potentials of metal ions in concentrated chloride and sulfate solutions relevant to processing base metal sulfides. **Metallurgical Transactions B**, v. 19, p. 37-45, 1988.

SHU, Y.; CAO, H.; WU, L.; HOU, G.; TANG, Y.; ZHENG, G.; The comprehensive utilization of oxidative hydrochloric acid leaching of anode slime bearing fluorine, arsenic and antimony. **Hydrometallurgy**, v. 183, p. 106-111, 2019.

SILLEN, L. G.; MARTELL, A. E. Stability constants of metal ion complexes. **Chemical Society Special Publication**, n. 17, 1964.

SMITH, A. P. **The cathodic reduction of AISI 304 stainless steel thermal oxides in chromic acid based electrolyte and associated mechanisms**. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Departamento de Materiais, Loughborough University, Loughborough, 2015.

THANU, V. R. C.; JAYAKUMAR, M. Electrochemical recovery of antimony and bismuth from spent electrolytes. **Separation and Purification Technology**, v. 235, p. 116169, 2020.

USGS. Antimony. *In: Critical mineral resources of the United States - Economic and environmental geology and prospects for future supply*: relatório técnico, 2017. cap. C. Disponível em: <https://doi.org/10.3133/pp1802C>. Acesso em: 05 mar. 2023.

USGS. Copper: world mine production, by country or locality. *In: Copper Statistics and Information*, 2019. Disponível em: <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/copper-statistics-and-information>. Acesso em: 05 mar. 2023.

USGS. Antimony. *In: Mineral Commodity Summaries 2022*: relatório técnico, 2022. Disponível em: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022-antimony.pdf>. Acesso em: 05 mar. 2023.

VERPLAETSE, H. KIEKENS, P.; TEMMERMAN, E.; VERBEEK, F. Catalytic influence of Cl⁻, Br⁻, I⁻ and SCN⁻ on the cyclic voltammetric behaviour of Sb (III). **Talanta**, v. 28, n. 7, p. 431-435, 1981.

VIRCIKOVA, E.; HAVLIK, M. Removing as from converter dust by a hydrometallurgical method. **JOM**, v. 51, n. 9, p. 20-23, 1999.

WANG, X.; CHEN, Q.; YIN, Z.; ZHANG, P.; LONG, Z.; SU, Z. Removal of impurities from copper electrolyte with adsorbent containing antimony. **Hydrometallurgy**, v. 69, n. 1-3, p. 39-44, 2003.

YANG, J. G.; YANG, S. H.; TANG, C. B. The membrane electrowinning separation of antimony from a stibnite concentrate. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 41, p. 527-534, 2010.

ZENG, Y.; LIAO, C.; LIU, F.; ZHOU, X. Occurrence behaviors of As/Sb/Bi in copper anode slime and their separation by compound leaching followed by stepwise precipitation. **ACS omega**, v. 8, n. 11, p. 10022-10029, 2023.

ŽIVKOVIĆ, Ž.; MITEVSKA, N.; MIHAJLOVIĆ, I.; NIKOLIĆ, Đ. The influence of the silicate slag composition on copper losses during smelting of the sulfide concentrates. **Journal of Mining and Metallurgy B: Metallurgy**, v. 45, n. 1, p. 23-34, 2009.