

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

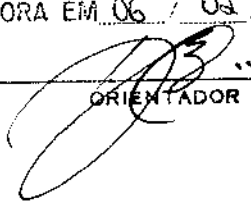
**DESENVOLVIMENTO DE UM
PROCESSO PARA A REMOÇÃO
ELETROLÍTICA DE ZINCO EM
EFLUENTES AQUOSOS**

Autor : Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza

Orientador: Rodnei Bertazzoli

08/97

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL
DA TESE DEFENDIDA POR MARCO ROBERTO DE
VASCONCELOS LANZA E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 06 / 02 / 97.


ORIENTADOR

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO PARA A
REMOÇÃO ELETROLÍTICA DE ZINCO EM
EFLUENTES AQUOSOS**

Autor : MARCOS ROBERTO DE VASCONCELOS LANZA

Orientador: RODNEI BERTAZZOLI

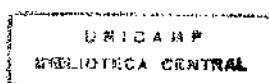
Curso: Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação.

Dissertação de Mestrado apresentada à comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 1997

S.P. - Brasil



UNIDADE	73C
N.º CH	287d
UNIVERSIDADE	Unicamp
V.	30.06.97
PROF.	287d
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	06/05/97
N.º CPD	

CM-00097604-9

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

L297d

Lanza, Marcos Roberto de Vasconcelos
Desenvolvimento de um processo para a
remoção eletrolítica de zinco em efluentes
aquosos. / Marcos Roberto de Vasconcelos
Lanza. - Campinas, SP: [s.n.], 1997.

Orientador: Rodnei Bertazzoli.

Dissertação (mestrado) - Universidade
Estadual de Campinas, Faculdade de
Engenharia Mecânica.

1. Zinco.* 2. Células eletrolíticas.* 3.
Eletrólise.* 4. Eletrodeposição.* I. Bertazzoli,
Rodnei. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica.
III. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Dissertação de Mestrado

DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO PARA A
REMOÇÃO ELETROLÍTICA DE ZINCO EM
EFLUENTES AQUOSOS

Autor : MARCOS ROBERTO DE VASCONCELOS LANZA

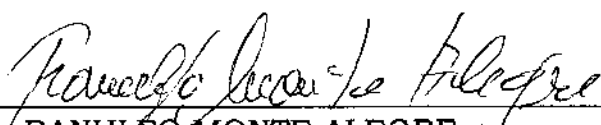
Orientador: RODNEI BERTAZZOLI



Prof. Dr. RODNEI BERTAZZOLI
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS (UNICAMP)



Prof. Dr. LUÍS ALBERTO AVACA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP - São Carlos)



Prof. Dr. RANULFO MONTE ALEGRE
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS (UNICAMP)

Campinas, 06 de Fevereiro de 1997.

“... O equilíbrio depende da serenidade da mente...”

Dedico,

À Luciana, pelo amor e o companheirismo ao longo de nossa "vida à dois"; e, ao "fruto" desse casamento: o nosso Gabriel.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Rodney Bertazzoli pela amizade e constante orientação, além do apoio e da compreensão quanto à minha impulsividade.

À Dr. Maria de Fátima B. Sousa pelo companheirismo e pelas constantes “dicas”, além das sucessivas correções desta dissertação.

Ao grupo do LCEA (Rosana, Rosivânia, Sirlei, Paulinho (PC), Êmerson e Mario) pela convivência.

Aos meus pais e irmãos pelo constante apoio, além do sempre presente “E depois??”.

À SUPERCROMO e ao Sr Pedro de Araújo (ALETRON) pela ajuda na seleção dos anodos.

À Sra. Neusa Monteiro Fernandes (ROSHAW) e à FREIOS VARGA pelo fornecimento das amostras do efluente real.

Ao Prof. Dr. Celso Arruda e ao aluno Célio Maschio pelas análises tomográficas do catodo.

À FAPESP pelo financiamento deste projeto de pesquisa.

À CAPES e ao CNPq pelas bolsas de estudo.

A todos os que contribuíram, direta ou indiretamente, para a conclusão deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABELAS	V
LISTA DE SÍMBOLOS	VII
RESUMO	IX
"ABSTRACT"	XI
1 INTRODUÇÃO	01
1.1 O Zinco como Revestimento	02
1.2 Principal Fonte Geradora	05
1.3 Objetivos do Trabalho	06
Referências Bibliográficas	08
2 REVISÃO DE LITERATURA	09
2.1 Carbono Vítreo - Formas, características e aplicações	09
2.2 Alguns Estudos da Eletrodeposição do Zinco	11
2.3 Células Eletrolíticas com Eletrodos Porosos - Tipos e características	14
2.4 Células Eletrolíticas com Eletrodos Porosos - Aplicações na remoção de metais em efluentes	17
Referências Bibliográficas	21
3 UMA BREVE REVISÃO DAS TÉCNICAS UTILIZADAS	25
3.1 A Voltametria Hidrodinâmica	25

3.2	Eletrólise a Potencial Constante	30
3.3	A Espectrofotometria de Absorção Atômica	32
	Referências Bibliográficas	35
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	36
4.1	Material e Métodos	36
4.2	A Reação de Eletrodeposição do Zn(II)	37
4.3	A Célula para a Remoção de Zn(II)	39
4.4	O Procedimento Operacional da Célula Eletrolítica	42
4.5	Análise das Amostras	44
	Referências Bibliográficas	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1	O Estudo da Eletrodeposição do Zn(II)	46
5.2	A Célula Eletrolítica para a remoção de Zn(II)	51
	Referências Bibliográficas	60
6	REMOÇÃO DE ZINCO DE UMA AMOSTRA REAL	62
6.1	A Análise de uma Amostra Real	62
6.2	A Análise Tomográfica	66
	Referências Bibliográficas	74
7	CONCLUSÕES	75
	APÊNDICE A Voltamogramas	78
	APÊNDICE B Tabelas	82

RELAÇÃO DE FIGURAS

1.1 - Representação esquemática de uma linha de zincagem ácida	05
3.1 - Varredura triangular de potencial em função do tempo	26
3.2 - Representação esquemática de um voltamograma	27
3.3 - Representação do processo de absorção atômica	32
3.4 - Representação esquemática de um espectrofotômetro de absorção atômica com duplo feixe	33
4.1 - Representação da célula usada para a voltametria hidrodinâmica	37
4.2 - Representação esquemática do sistema de recirculação com a célula eletrolítica	40
4.3 - Representação esquemática da célula eletrolítica	41
5.1 - Voltamogramas hidrodinâmicos cíclicos obtidos com um eletrodo de carbono vítreo rotatório. Faixa de potencial de -0,2 a -1,6 V vs ECS, a uma velocidade de varredura de 2 mV/s. Matriz de 0,1 M de KCl e 0,1 M de H_3BO_3 contendo 50 mg/L de Zn(II) a pH 5,5	47
5.2 - Comportamento da corrente limite em função da raiz quadrada da frequência de rotação do eletrodo de carbono vítreo (I_L vs $f^{1/2}$). Faixa de potencial de -0,2 a -1,6 V vs ECS, a uma velocidade de varredura de 2 mV/s. Matriz de 0,1 M de KCl e 0,1 M de H_3BO_3 contendo 50	

mg/L de Zn(II). O gráfico apresentado no detalhe do canto superior esquerdo mostra a variação do coeficiente angular da retas com o pH	49
5.3 - Variação dos valores de $E_{1/2}$ e E_{Pat} em função do pH. Valores de potencial retirados das Figuras A.1 a A.6	50
5.4 - Efeito do pH inicial do eletrólito sobre o decaimento da concentração de Zn(II) durante a eletrólise ($(C_{(t)}/C_{(0)})$ vs t) - (porosidade do cátodo de 80 ppi e vazão de 120 L/h)	52
5.5 - Efeito da porosidade do catodo sobre o decaimento da concentração de Zn(II) durante a eletrólise ($(C_{(t)}/C_{(0)})$ vs t) - (vazão de 120 L/h e pH 5,5)	53
5.6 - Efeito da vazão do eletrólito sobre o decaimento da concentração de Zn(II) durante a eletrólise ($(C_{(t)}/C_{(0)})$ vs t) - (porosidade de 80 ppi e pH 5,5)	54
5.7 - Efeito do pH inicial do eletrólito sobre o decaimento da concentração de Zn(II) durante a eletrólise ($\ln(C_{(t)}/C_{(0)})$ vs t) - (porosidade do cátodo de 80 ppi e vazão de 120 L/h). Valores retirados da Figura 5.4	55
5.8 - Efeito da porosidade do catodo sobre o decaimento da concentração de Zn(II) durante a eletrólise ($\ln(C_{(t)}/C_{(0)})$ vs t) - (vazão de 120 L/h e pH 5,5). Valores retirados da Figura 5.5	55
5.9 - Efeito da vazão do eletrólito sobre o decaimento da concentração de Zn(II) durante a eletrólise ($\ln(C_{(t)}/C_{(0)})$ vs t) - (porosidade de 80 ppi e pH de 5,5). Valores retirados da Figura 5.6	56
6.1 - Voltamogramas hidrodinâmicos cíclicos obtidos com um eletrodo de carbono vítreo rotatório. Intervalo de potencial de -0,4 a -1,5 V vs	

ECS, a uma velocidade de varredura de 2 mV/s. Amostra real contendo 152,8 mg/L de Zn(II) a pH 5,5	63
6.2 - Comportamento da corrente limite em função da raiz quadrada da frequência de rotação (I_L vs $f^{1/2}$). Valores obtidos a partir da Figura 6.1	64
6.3 - Decaimento da concentração de Zn(II) em função do tempo ($(C(t)/C(0))$ vs t) - (porosidade de 80 ppi, vazão de 120 L/h e pH 5,5).....	65
6.4 - Representação esquemática da vista lateral do catodo	66
6.5 - Imagem tomográfica de um eletrodo sem depósitos metálicos	67
6.6 - Imagem tomográfica do eletrodo em $x=0,0$ mm	67
6.7 - Imagem tomográfica do eletrodo em $x=1,5$ mm	68
6.8 - Imagem tomográfica do eletrodo em $x=3,0$ mm	68
6.9 - Imagem tomográfica do eletrodo em $x=4,5$ mm	68
6.10 - Imagem tomográfica do eletrodo em $x=6,0$ mm	69
6.11 - Perfil da penetração da corrente no catodo em função da espessura do mesmo	71
A.1 - Voltamogramas hidrodinâmicos cíclicos obtidos com um eletrodo de carbono vítreo rotatório. Intervalo de potencial de -0,2 a -1,6 V vs ECS a 2 mV/s. Solução de 0,1 M de KCl e 0,1 M de H_3BO_3 contendo 50 mg/L de Zn(II) a pH 2,5	79
A.2 - Voltamogramas hidrodinâmicos cíclicos obtidos com um eletrodo de carbono vítreo rotatório. Intervalo de potencial de -0,2 a -1,6 V vs ECS a 2 mV/s. Solução de 0,1 M de KCl e 0,1 M de H_3BO_3 contendo 50 mg/L de Zn(II) a pH 3,0	79

- A.3 - Voltamogramas hidrodinâmicos cíclicos obtidos com um eletrodo de carbono vítreo rotatório. Intervalo de potencial de -0,2 a -1,6 V vs ECS a 2 mV/s. Solução de 0,1 M de KCl e 0,1 M de H_3BO_3 contendo 50 mg/L de Zn(II) a pH 3,580
- A.4 - Voltamogramas hidrodinâmicos cíclicos obtidos com um eletrodo de carbono vítreo rotatório. Intervalo de potencial de -0,2 a -1,6 V vs ECS a 2 mV/s. Solução de 0,1 M de KCl e 0,1 M de H_3BO_3 contendo 50 mg/L de Zn(II) a pH 4,080
- A.5 - Voltamogramas hidrodinâmicos cíclicos obtidos com um eletrodo de carbono vítreo rotatório. Intervalo de potencial de -0,2 a -1,6 V vs ECS a 2 mV/s. Solução de 0,1 M de KCl e 0,1 M de H_3BO_3 contendo 50 mg/L de Zn(II) a pH 4,581
- A.6 - Voltamogramas hidrodinâmicos cíclicos obtidos com um eletrodo de carbono vítreo rotatório. Intervalo de potencial de -0,2 a -1,6 V vs ECS a 2 mV/s. Solução de 0,1 M de KCl e 0,1 M de H_3BO_3 contendo 50 mg/L de Zn(II) a pH 5,081

RELAÇÃO DE TABELAS

1.1 - Perda de espessura de revestimentos de zinco em atmosferas	03
1.2 - Comparação entre os eletrólitos de zinco e as camadas obtidas	03
1.3 - Exemplo de composição de um banho ácido para zincagem	04
4.1 - Composição da solução de estudo	38
4.2 - Composições do católito e do anólito	42
4.3 - pH inicial dos eletrólitos	43
4.4 - Porosidades do catodo	43
4.5 - Vazões dos eletrólitos	43
5.1 - Área específica dos catodos de diferentes porosidades	57
5.2 - Estimativa de K_m para os diferentes valores pH inicial do eletrólito. Porosidades de 80 ppi e vazão de 120 /h	57
5.3 - Estimativa de K_m para as diferentes porosidades do catodo. Vazão de 120 L/h e pH 5,5	57
5.4 - Estimativa de K_m para as diferentes vazões do eletrólito. Porosidade de 80 ppi e pH 5,5	57

6.1 - Coeficientes tomográficos médios obtidos em função da profundidade	68
B.1 - Concentrações reais de Zn(II) utilizadas nos ensaios com porosidade	80
B.2 - Concentrações reais de Zn(II) utilizadas nos ensaios com vazão ...	80
B.3 - Concentrações reais de Zn(II) utilizadas nos ensaios com pH	80
B.4 - Coeficientes angulares das curvas $\ln(I)$ vs t para os ensaios com a variação do pH. Valores retirados pela Figura 5.7	81
B.5 - Coeficientes angulares das curvas $\ln(I)$ vs t para os ensaios com a variação da porosidade. Valores retirados da Figura 5.8	81
B.6 - Coeficientes angulares das curvas $\ln(I)$ vs t para os ensaios com a variação da vazão. Valores retirados da Figura 5.9	81

RELAÇÃO DE SÍMBOLOS

A_e - Área superficial específica do catodo (cm^2/cm^3)

C - Concentração molar (mol/L)

c - Velocidade da luz (m/s)

D - Coeficiente de difusão (cm^2/s)

d - Espessura ideal do catodo (mm)

E - Potencial (V)

E_q - Equivalente eletroquímico (g)

e - Volume de vazios do catodo (%)

f - Frequência (s^{-1})

F - Constante de Faraday (C/mol)

H - Coeficiente tomográfico

h - Constante de Planck (J.s)

I - Corrente (A)

I_0 - Corrente de troca (A)

I_L - Corrente limite (A)

k_m - Coeficiente de transporte de massa (cm/min)

m - Massa de metal depositado (g)

N - Número de moles da espécie em solução (moles)

n - Número de elétrons envolvidos na reação

Q - Carga elétrica (C)

R - Constante dos gases (J/K.mol)

T - Temperatura absoluta (K)

t - Tempo (s ou min)

V - Volume da solução (cm³)

V_e - Volume do catodo (cm³)

V_r - Volume total do eletrólito (cm³)

α - Coeficiente de transferência

δ - Espessura da camada de difusão (cm)

η - Sobrepotencial (E-E_{eq})(V)

λ - Comprimento de onda (nm)

ν - Viscosidade cinemática (cm²/s)

ν - Frequência (Hz)

ω - Rotação do eletrodo (rpm)

RESUMO

O zinco é um metal amplamente empregado em diversos setores industriais, principalmente como revestimento protetivo em galvanotécnica. Apesar de não ser considerado muito tóxico, tanto ao meio-ambiente quanto aos seres humanos, a sua utilização acarreta a formação de grandes quantidades de um resíduo sólido (lodo) de alta toxicidade, devido à presença de outros metais pesados, advindo do tratamento convencional dos efluentes gerados, com restrições legais quanto ao armazenamento e à disposição final.

Neste trabalho é apresentado um processo para a remoção eletrolítica de zinco em efluentes aquosos, utilizando uma célula eletrolítica com um catodo de carbono vítreo reticulado. As condições operacionais foram otimizadas em função do pH inicial do eletrólito, da porosidade do catodo e da vazão da solução. Para a simulação de um efluente advindo de uma linha de zincagem ácida, utilizou-se um meio ácido contendo íons cloreto.

Com o uso da voltametria hidrodinâmica, empregando-se um eletrodo rotatório de carbono vítreo, determinou-se um valor de potencial (-1,35 V vs ECS) no qual a reação de eletrodeposição do zinco é controlada pelo mecanismo de transporte de massa. Esse resultado foi utilizado na célula eletrolítica durante os ensaios com a eletrólise a potencial constante, sendo que o potenciostato foi substituído por uma fonte de tensão com saída de 8,5 V (correspondente a -1,35 V vs ECS no potenciostato). As concentrações de zinco foram determinadas com a espectrofotometria de absorção atômica.

A célula eletrolítica apresentou um rendimento catódico de 39%, na redução da concentração do zinco em solução, de 50 mg/L para 0,1 mg/L. Esse rendimento foi obtido nas condições operacionais consideradas “ótimas”: pH inicial de 5,5; porosidade do catodo de 80 ppi e vazão do eletrólito de 120 L/h.

ABSTRACT

Zinc is a widely employed metal used in different industrial activities, especially in protective coating at electroplating. Although it's considered of low toxicity to human beings as well as to the environment, its use produces huge amounts of solid residues (sludge) of high toxicity, due to other heavy metal's presence, derived from conventional wastewater treatment. Regarding wastewater treatment which contains several heavy metals, there are serious and strong legal restrictions about their storage and final disposal.

The main goal of the present work is to propose an alternative electrolytic process for removal of zinc from wastewater, using an electrolytic cell with a reticulated vitreous carbon cathode. Operational conditions were optimized as a function of the initial electrolyte pH, the cathode porosity and the solution flow rate. An acid medium chloride ions containing, was used for the purpose of simulating a wastewater derived from an acid zinc plating process.

A voltammetric study (hydrodynamic voltammetry) of the zinc reduction reaction was carried on a glassy carbon rotating disk electrode, in order to determine the value of potencial over which this reaction is mass transfer controlled. Subsequently, this potencial value (-1.35 V vs SCE generated at potenciostat or 8.5 V generated at potencial source) was applied to a flow-through electrolytic cell containing a reticulated vitreous carbon cathode. The efficiency of the experimental set up has been followed by AAS analysis of samples taken during the experiments.

The cell shown to be efficient in zinc removal, reducing the metal levels in solution from 50 mg/L to 0.1 mg/L. In this case, the cathodic efficiency was 39% and the best operational conditions were: initial pH value of 5.5, cathode porosity of 80 ppi and a flow rate of 120 L/h.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Na Antiguidade o zinco era conhecido apenas como uma das matérias-primas empregadas na produção de latão. Os Antigos Egípcios obtinham o latão fundindo um determinado minério de cobre, contendo altos teores de zinco. No século II A. C., os Romanos fundiam cobre metálico com óxido ou carbonato de zinco e carvão para obterem essa liga metálica^[1-6].

Registros sobre a produção e a utilização do zinco em sua forma metálica, também conhecido como “falsa prata”, apontam para a China do século VII D.C.. Em 1743 foi construída a primeira fundição ocidental de zinco em Bristol, Inglaterra, após o metal ter sido trazido da Ásia, e em 1758 registrou-se a primeira patente para o processo de obtenção de zinco a partir da queima de sulfeto de zinco, seu minério mais abundante^[1-6].

No século XIX, o metal já era produzido em países como Alemanha, Bélgica e Estados Unidos. A produção brasileira de minério de zinco em 1994 foi estimada em 187.000 toneladas, enquanto que a produção do metal primário, de janeiro a maio do mesmo ano, foi de 81.000 toneladas, o que classifica o zinco como o segundo metal não-ferroso em volume de produção, atrás apenas do alumínio^[7].

Uma das principais aplicações do zinco e de seus compostos é a galvanotécnica, embora seja usado na indústria automobilística e da

construção civil, em litografia, na produção de diferentes tipos de latão, em baterias secas do tipo Ni-Zn, na vulcanização de borrachas, como preservante de madeira, nas indústrias de tintas e de cosméticos entre outras^[1,5,6].

1.1 O Zinco como Revestimento

O zinco, como revestimento, tem sido utilizado a mais de um século e as razões para tal são: o baixo custo em relação a outros tipos de revestimento, sua resistência à corrosão em diferentes atmosferas, a proteção catódica dada à base ferrosa e o recobrimento das discontinuidades da camada de zinco pelos seus produtos de corrosão.

A resistência à corrosão dos revestimentos de zinco é devida à formação de uma película protetora resultante da exposição do metal à atmosfera. Esta película protetora tem como características principais sua uniformidade e aderência, e é composta principalmente de óxido, hidróxido e carbonato de zinco, podendo conter sulfatos e cloretos dependendo da atmosfera a que o revestimento ficou exposto. Outra característica importante desses revestimentos é que o zinco apresenta um potencial de equilíbrio catódico em relação ao metal base, geralmente ferro ou aço, o que torna a dissolução do revestimento preferencial, garantindo uma proteção galvânica catódica ao substrato. Essas características fazem do zinco um metal de larga utilização na indústria de revestimentos metálicos.

Comercialmente os revestimentos são obtidos por imersão a quente ou eletrodeposição. As camadas de zinco eletrodepositado variam de 12 µm a 20 µm de espessura, sendo que a durabilidade da camada depende do tipo de atmosfera a que está exposto, sendo estas: rural, urbana, marítima e industrial. Na Tabela 1.1 são mostrados alguns dados de perda de espessura das camadas de zinco em atmosferas na Europa (Central e Ocidental)^[8]:

Tabela 1.1 - Perda de espessura de revestimentos de zinco em atmosferas^[8].

Atmosfera	Perda de espessura ($\mu\text{m}/\text{ano}$)
Rural	1,0 - 3,4
Urbana	1,0 - 6,0
Marítima	2,4 - 15,0
Industrial	3,8 - 19,0

Para a obtenção de revestimentos de zinco eletrodepositados pode-se empregar eletrólitos cianídricos, alcalinos sem cianeto e ácidos. Na Tabela 1.2 é apresentada uma rápida comparação desses eletrólitos quanto à sua aplicação e às características das camadas obtidas.

Tabela 1.2 - Comparação entre os eletrólitos de zinco e as camadas obtidas^[9].

Característica	Cianídrico	Alcalino sem cianeto	Ácido
Eficiência Catódica (%)	70 - 90	60 - 90	95 - 98
Nivelamento do revestimento	Ótimo	Ótimo	Bom
Brilho do revestimento	Bom	Bom	Ótimo
Manutenção do teor de metal no banho	Fácil	Difícil	Fácil
Obtenção de camadas com espessuras desejadas	Difícil	Difícil	Fácil

Apesar dos eletrólitos cianídricos apresentarem as melhores condições de operação e controle, e de produzirem revestimentos com excelentes características estéticas, eles são considerados altamente poluidores, pela presença de cianetos.

Devido à crescente preocupação com a preservação do meio-ambiente, tanto pela sociedade quanto pelos órgãos governamentais, esses eletrólitos estão sendo substituídos gradativamente pelos isentos de cianetos, alcalinos ou ácidos. Dentre os que não utilizam cianeto, os

eletrólitos ácidos apresentam uma certa vantagem em relação aos alcalinos quanto à produtividade (alta eficiência catódica) e à facilidade de controle do processo (maior facilidade em se manter a concentração de metal no banho).

Um exemplo de composição de banho para zincagem com eletrólito ácido contendo cloreto é apresentada na Tabela 1.3:

Tabela 1.3 - Exemplo de composição de um banho ácido para zincagem^[9].

Composto	Concentração (g/L)
Cloreto de Zinco (ZnCl ₂)	100
Cloreto de Potássio (KCl)	150
Ácido Bórico (H ₃ BO ₃)	15

Neste eletrólito o ZnCl₂ tem a função de fornecer o metal, o H₃BO₃ age como tampão e o KCl auxilia a dissolução dos anodos de zinco metálico, além de melhorar a condutibilidade do meio. Esse banho é operado na faixa de pH de 5,0 a 5,5 e na faixa de temperatura de 20 a 25 °C^[9].

Para aumentar a resistência à corrosão, as camadas de zinco eletrodepositado são submetidas a um processo de passivação que consiste na imersão da peça previamente zincada em um banho de Cr(VI). Além de aumentar a resistência à corrosão, essa passivação é usada também para efeitos decorativos, pois pode conferir aos depósitos as colorações branco/azul brilhante, amarelo iridiscente, verde oliva e preto.

A Figura 1.1 mostra esquematicamente a sequência de tanques utilizados em uma linha de zincagem de uma peça de aço seguida de passivação. Os designados pela letra A representam os tanques principais de cada etapa; os com a letra B, representam os tanques da primeira lavagem das peças e os com a letra C, a segunda lavagem antes de uma nova etapa do processo. Esse sistema de lavagem das peças (de renovação

contínua) utiliza água desmineralizada em contra-corrente com o sentido das peças a serem revestidas. Os efluentes gerados em cada ciclo de lavagens, são, geralmente, misturados e tratados antes de serem devolvidos a rede de esgotos.

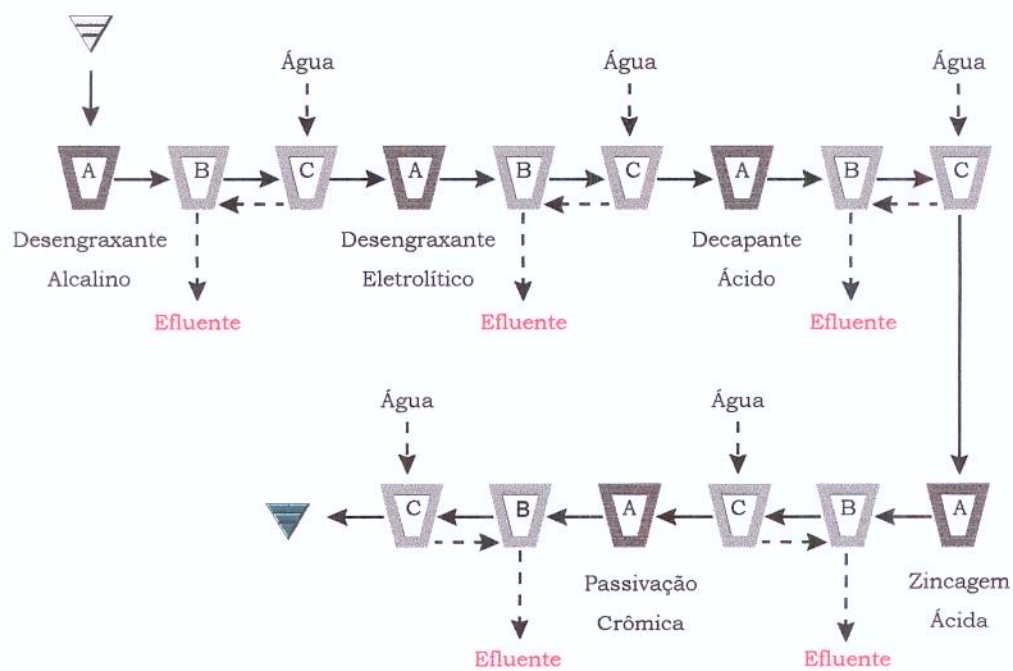


Figura 1.1 - Representação esquemática de uma linha de zincagem ácida.

1.2 Principal Fonte Geradora

Sendo a principal consumidora de zinco metálico e de seus compostos, a área de galvanoplastia é também a principal fonte geradora de resíduos contendo zinco, sejam resíduos líquidos ou sólidos. Em instalações de porte médio, o volume gerado de efluentes varia em torno de 2.000 L/h, com uma concentração média de 80 mg/L de Zn(II)^[10].

Nota-se na representação esquemática da Figura 1.1 que os efluentes advindos das águas de lavagem contendo apenas zinco são misturadas com as águas de lavagem contendo cromo, e destinadas à estação de tratamento de efluentes. Na estação de tratamento de efluentes essa mistura aquosa é submetida a um tratamento com metabissulfito de sódio (Na₂S₂O₅) para reduzir os íons Cr(VI) a Cr(III). Em

seguida, eleva-se o pH para valores acima de 8,0 para que ocorra a precipitação dos metais na forma de hidróxidos e/ou carbonatos metálicos. Essa mistura de hidróxidos e/ou carbonatos metálicos é separada por decantação e filtração e, após secagem, é armazenada até encontrar um destino definitivo^[10].

Esse tratamento químico mostra-se eficiente no caso do zinco, pois consegue-se obter um efluente final, ao término do tratamento, contendo valores inferiores aos limites máximos exigidos pela legislação vigente. A Legislação Brasileira, através da Resolução CONAMA nº20 de 18/06/1986, estabelece como limite máximo para a emissão de zinco em efluentes aquosos o valor de 5 mg/L^[11].

No entanto, o lodo gerado torna-se um problema crescente, pois a sua disposição é determinada pela legislação. Segundo a NBR 10004 da ABNT, na qual a legislação se baseia, esse lodo é classificado como “Resíduo Sólido Classe B”, que restringe seu transporte, armazenamento e descarte. Segundo essa norma, esse tipo de resíduo só pode ser descartado em aterros industriais ou incinerados, sendo que a fonte geradora é totalmente responsável pelos custos oriundos de qualquer uma das duas formas de descarte. Caso a empresa geradora não disponha de condições para assegurar o descarte final, esse resíduo deverá ficar devidamente armazenado dentro da própria empresa.

1.3 Objetivos do Trabalho

Apesar do zinco não ser considerado um metal que represente um grave risco para o meio-ambiente, devido à sua baixa toxicidade, este metal contribui para aumentar consideravelmente o volume de lodo residual gerado nas estações de tratamento de efluentes de cada empresa.

Geralmente todos os efluentes são tratados em conjunto e a presença de outros metais pesados, torna esse resíduo sólido altamente

tóxico. Além do impacto ambiental, esse lodo representa uma fonte adicional de custos, devidos ao seu armazenamento e destino final.

Neste trabalho propõe-se um tratamento coadjuvante ao processo convencional de tratamento, com o objetivo de reduzir a geração de lodo. O objetivo é desenvolver e otimizar uma célula eletrolítica para a remoção de Zn(II) presente em efluentes aquosos, de modo que estes cheguem com menores teores de metal à estação de tratamento. Este processo eletrolítico de remoção baseia-se na redução dos íons metálicos na superfície de um catodo poroso de carbono vítreo reticulado, através do qual o líquido é percolado. Neste tipo de célula eletrolítica é possível se atingir altas taxas de transporte de massa, devido à grande área catódica disponível para a reação de redução. Os íons metálicos contidos no eletrólito ficam retidos na esponja em sua forma reduzida. Durante a otimização do funcionamento da célula eletrolítica serão tratadas com especial atenção algumas variáveis, tais como: pH inicial do eletrólito, vazão e porosidade do catodo.

Referências Bibliográficas

- [1] LLOYD, T.B.; SHOMAK, W.; KIRK-OTHMER - Encyclopedia of Chemical Technology; V.24; 3ª ed.; Wiley Interscience Pub.; Zinc and Zinc Alloys; p. 807-851; 1978.
- [2] Chemical Technology: An Encyclopedic Treatment; V. 3; 1ª. ed.; Barnes and Noble, Inc.; Metals and Ores; p. 301-306; 1970.
- [3] LOWENHEIM, F.A.; Electroplating; 1ª. ed.; Macgraw-Hill, Inc.; Cap. 11 - Sacrificial Coatings: Zinc and Cadmium; p. 171-187; 1978.
- [4] JOUSSOT-DUBIEN, J.; Nouveau Traité de Chimi Minerale; Cap. V; 1ª. ed.; Masson et cie; Zinc; p. 31; 1962.
- [5] KELLER, P.C.; The new Grolier - Multimedia Encyclopedia; Release 6; Grolier Elet. Publishing, Inc.; Zinc; 1993.
- [6] MMORE, J.W.; RAMAMOORTHY, S.; Heavy Metal in Natural Waters - Applied Monitoring and Impact Assesment; 1ª. ed.; Springer-Verlag; p. 182-204; 1984.
- [7] Metalurgia & Materiais; V. 51; nº 446 (outubro); ABM; p. 914-916; 1995.
- [8] FÖLDES, P.A.; Galvanotécnica Prática; 1ª. ed.; ed. Polígono, p. 282; 1973.
- [9] BERTAZZOLI, R.; Tratamentos Superficiais dos Metais; Apostila do Curso de Especialização em Engenharias de Materiais; FEM/UNICAMP; SP; p. 7-30; 1994.
- [10] BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, J.E.W.A.; Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais; CETESB; SP; p. 345-354; 1993.
- [11] Resíuos Sólidos Industriais; V. 1; CETESB/ASCETESB; SP; 1985.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

Considerando-se que o objetivo deste estudo é a remoção eletrolítica de zinco em efluentes aquosos utilizando-se carbono vítreo reticulado como catodo tridimensional, neste capítulo são apresentadas as informações obtidas na literatura sobre:

2.1 Carbono Vítreo - Formas, características e aplicações

2.2 Alguns Estudos da Eletrodeposição do Zinco

2.3 Células Eletrolíticas com Eletrodos Porosos - Tipos e características

2.4 Células Eletrolíticas com Eletrodos Porosos - Aplicações na remoção de metais em efluentes.

2.1 Carbono Vítreo - Formas, características e aplicações

Obtido a partir da degradação térmica de determinados polímeros orgânicos, a altas temperaturas e atmosfera controlada, o carbono vítreo foi inicialmente produzido e caracterizado na forma monolítica.

COWLARD E LEWIS^[1], em 1967, apresentaram o carbono vítreo monolítico como uma nova forma de carbono, com propriedades físico-químicas variando entre àquelas dos vidros e as das diferentes formas de carbono conhecidas até então, propriedades essas:

- baixas porosidade e permeabilidade a gases;

- maior resistência mecânica do que outras formas de carbono e grafite;
- altas resistência térmica e condutividade elétrica;
- altas resistências à corrosão e a ataques químicos.

Essas características conjugadas conferiam ao novo material vantagens sobre os vidro-silicatos e metais quanto ao seu uso na manufatura de artefatos para laboratório^[1]. No período entre 1967 e 1980 o carbono vítreo foi bem caracterizado como material para eletrodos, tendo sido empregado e citado em diversos estudos eletroquímicos e eletroanalíticos^[2].

No ano de 1980, WANG^[2] descreveu o Carbono Vítreo Reticulado (CVR) como um material novo e versátil, a ser empregado como eletrodo, combinando as propriedades eletroquímicas do carbono vítreo monolítico com vantagens estruturais e hidrodinâmicas. Foi produzido inicialmente pela Chemotronics International em 1976, e depois pela Fluorcarbon Co. para aplicações em isolamento acústico e térmico, e também como elemento filtrante.

Encontrado comercialmente em porosidades de 10 a 100 poros por polegada (ppi), o CVR apresenta uma elevada área superficial (aproximadamente $66 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ para uma porosidade de 100 ppi) eletricamente ativa, permitindo a redução do tamanho dos eletrodos, e conseqüentemente dos projetos de reatores eletroquímicos. Outra característica interessante é o alto volume de vazios (aproximadamente 97%) que facilita a passagem do fluido. Além disso, esse volume de vazios permite uma alta taxa de transporte de massa sem oferecer resistência ao fluxo do efluente a ser tratado^[2,3].

O CVR apresenta uma estrutura continua mecanicamente rígida, ao contrário dos materiais empacotados ou eletrodos de leito fluidizado, o que propicia uma alta condutividade elétrica através da peça. Além disso

o CVR é inerte frente a uma variada gama de produtos químicos reativos (soluções fortemente oxidantes ou redutoras), o que permite seu uso como eletrodo poroso em diversas aplicações, tais como: retenção de metais, eletroanálise e purificação de compostos químicos^[2,3].

Atualmente uma das dificuldades quanto ao uso do CVR é a sua indisponibilidade de aquisição no mercado nacional, embora seu preço no mercado internacional seja considerado baixo, quando comparado com outros materiais com potencial de uso para a confecção de eletrodos porosos.

Em 1995, FERRARI et al.^[4] descreveram um processo nacional para a obtenção do CVR a partir da impregnação de espumas de poliuretano com resinas fenólicas e furfurílicas. Esse CVR nacional foi utilizado com sucesso em uma célula eletrolítica para a remoção de traços de chumbo de uma solução aquosa. Constatou-se não haver diferenças significativas entre o material nacional e o importado, de mesma porosidade, para a aplicação como catodo poroso a ser empregado na remoção eletrolítica de metais.

Apesar de ser um material relativamente novo, o carbono vítreo (monolítico e reticulado) foi bem estudado quanto às suas propriedades. No entanto, a falta de um produto nacional disponível para a comercialização no mercado interno é um obstáculo para aplicações eletroquímicas a nível industrial, devido ao tempo e aos custos de importação do mesmo.

2.2 Alguns Estudos da Eletrodeposição do Zinco

A eletrodeposição do zinco tem sido alvo de alguns estudos, nos últimos anos, visando um conhecimento mais profundo dos mecanismos de redução eletroquímica desse metal tão utilizado industrialmente, principalmente na área de tratamento de superfícies.

Em 1975 HURLEN E FISCHER^[5] usaram algumas técnicas eletroquímicas para estudar a cinética das reações de eletrodo do sistema Zn/Zn(II) em soluções ácidas contendo cloreto de potássio. Concluíram que a reação de dissolução do zinco metálico neste meio ocorre em duas etapas consecutivas de transferência de carga, tendo a espécie Zn(I) como intermediária. Observaram, ainda, que o zinco metálico oxida-se a Zn(I) em uma etapa muito rápida para que se possa estudar sua cinética, e em outra etapa Zn(I) passa para Zn(II).

DESPIC E PAVLOVIC^[6], em 1982, estudaram o comportamento da eletrodeposição de zinco em platina, ouro e grafite a partir de uma solução ácida de sulfato de zinco. Empregaram técnicas voltamétricas, amperométricas e coulométricas na tentativa de verificar a existência de interações entre os átomos do metal depositado e os do substrato. Após a análise dos seus dados experimentais concluíram que a deposição nos diferentes substratos exibe fortes interações entre os depósitos e os substratos, sem alterar o processo de nucleação.

No ano subsequente, McBREEN E GANNON^[7] publicaram um estudo sobre a eletrodeposição de zinco sobre carbono vítreo a partir de uma solução aquosa de cloreto de zinco. Usando técnicas eletroquímicas similares às utilizadas por Despic e Pavlovic, concluíram que o mecanismo de deposição neste substrato ocorre através de um processo de nucleação instantânea seguida de crescimento sob controle cinético.

A cinética de nucleação e crescimento do zinco sobre uma superfície de carbono vítreo também foi alvo de um estudo realizado por BESHORE et. Al.^[8], realizado em 1987. Neste trabalho os autores utilizaram técnicas eletroquímicas convencionais (cronoamperometria, voltametria cíclica e pulso de potencial) para obter os parâmetros cinéticos em uma solução ácida de sulfato de zinco. Usaram ainda, pequenas quantidades de antimônio e resina animal, separadamente, na tentativa de simular a presença de uma impureza inorgânica e de um aditivo orgânico. Os

resultados desse estudo apontam para um mecanismo de deposição de zinco com nucleação instantânea, sendo que a presença do antimônio promove um aumento na velocidade de nucleação, enquanto que a resina animal afeta o sistema de maneira oposta, isto é, diminui a velocidade de nucleação.

Na década seguinte, em 1990, YEE e JORNE^[9] efetuaram um estudo das características dos depósitos de zinco em eletrodos de disco rotatório e de hemisfério rotatório, em uma solução ácida de cloreto de zinco sob diversas condições hidrodinâmicas. Analisando visualmente os depósitos, compararam os resultados experimentais com os modelos matemáticos usados para prever a morfologia dos mesmos.

ZOUARI E LAPICQUE^[10], em um artigo de 1992, estudaram a eletrodeposição de zinco em meio sulfato, abordando aspectos cinéticos e eletroquímicos. Utilizando técnicas voltamétricas determinaram a cinética do processo de redução eletroquímica do zinco. O modelo da redução Zn(II) a Zn(0) em um único passo (modelo simples) foi preferido pelo fato dos valores numéricos obtidos não terem um significado estatístico muito bom, o que tornou sem efeito os resultados da aplicação de um modelo mais complexo neste caso.

No mesmo ano SONNEVELD et al.^[11] utilizaram técnicas voltamétricas para estudar a nucleação e o crescimento de zinco sobre carbono vítreo em uma solução aquosa de zincato. Compararam seus dados experimentais com os diferentes modelos teóricos de nucleação e crescimento, concluindo que a deposição de zinco nessas condições ocorre através de um processo de nucleação instantânea seguida de crescimento hemisférico 3D.

Observa-se que a maioria dos estudos foram realizados com sistemas eletroquímicos onde a concentração do íon metálico Zn(II) é consideravelmente alta (acima de 0,1 M), tornando desprezível o efeito da

evolução de hidrogênio, o que permite a análise de parâmetros cinéticos do sistema. Considerando-se os trabalhos citados pode-se assumir como mais adequado o modelo de uma simples etapa envolvendo 2 elétrons para a redução de Zn(II) a Zn(0) em meio aquoso e o modelo de nucleação instantânea seguida de crescimento hemisférico 3D para a deposição do metal.

2.3 Células Eletrolíticas com Eletrodos Porosos - Tipos e características

Os sistemas ou células eletrolíticas que utilizam eletrodos porosos podem ser classificados de acordo com as posições relativas entre a direção do campo elétrico e a do fluxo do eletrólito. Os sistemas do tipo “Flow-by” operam com um fluxo de solução escoando perpendicularmente ao sentido do fluxo de corrente, enquanto que no outro tipo, o “Flow-through”, o fluxo da solução escoa paralelamente ao fluxo de corrente, atravessando o mesmo. Na maioria dos casos o fluido é forçado a percolar o catodo poroso.

Na literatura pode-se encontrar diversos trabalhos sobre essas configurações de células eletroquímicas; sendo que em 1975, ALKIRE e GRACON^[12] estudaram um sistema do tipo “Flow-through”, com microesferas de platina como catodo, com dois sistemas químicos (a redução de ferricianeto de potássio ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN}_6)]$) e a eletrodeposição de cobre em solução sulfato ácida) em diferentes velocidades de fluxo da solução. Os dados experimentais obtidos apontam para duas situações diferentes quanto ao fenômeno de controle por transporte de massa. A baixas velocidades de fluxo, a corrente limite é controlada pela taxa com que o reagente é transportado para o eletrodo e a distribuição de corrente no eletrodo não é uniforme; para velocidades de fluxo mais altas, a corrente limite é controlada pela velocidade com que os reagentes são transportados no interior dos poros e a distribuição de corrente é uniforme.

Um estudo similar em um sistema eletroquímico do tipo “Flow-through” realizado em 1977 por ALKIRE e NG^[13] demonstrou que a principal vantagem apresentada pela configuração utilizada é permitir um maior tempo de residência dos reagentes, evitando a formação de canais preferenciais para a passagem do fluido. Além disso, apresenta uma distribuição de potencial uniforme. Os autores citam, ainda que o projeto de célula usado apresenta alta eficiência quando os reagentes são diluídos e a condutividade do meio é baixa.

No mesmo ano, TENTORIO e CASOLO-GINELLI^[14] utilizaram uma célula tipo filtro-prensa para estudar preliminarmente as características de transporte de massa de um eletrodo poroso obtido a partir da metalização de uma espuma de poliuretano. Foram usados um sistema do tipo “Flow-through” e outro do tipo “Flow-by”, ambos com uma solução ácida de sulfato de cobre(II) (0,01 M). Nos dois sistemas a redução da concentração do metal em solução para níveis da ordem de alguns mg/L foi satisfatória.

Em 1983, MARRACIANO et. Al.^[15] empregaram um sistema do tipo “Flow-through” para avaliar a potencialidade do uso de tecidos e espumas metálicas como catodos porosos em aplicações eletroquímicas. Utilizaram um tecido de níquel, uma espuma de níquel e um tecido de grafite para reduzir ferricianeto de potássio ($K_3[Fe(CN)_6]$). Citaram como responsável pelo baixo rendimento relativo do tecido em relação às espumas, a baixa porosidade interna das fibras do tecido, que facilita a retenção de bolhas de ar, diminuindo consideravelmente a área superficial do eletrodo. Este fator pode ser limitante quanto ao uso desse tipo de tecidos em aplicações industriais.

LANGLOIS e COEURET^[16] em 1989, caracterizaram três espumas de níquel para uso como eletrodos porosos em células operando tanto de modo “Flow-by”, quanto de “Flow-through”. Citaram como vantagens dessas espumas metálicas em relação a outros materiais a não influência

do fenômeno de capilaridade, o que pode diminuir consideravelmente a área superficial ativa do eletrodo. Outra vantagem citada é a facilidade de construção de eletrodos com este tipo de material, além de oferecer a possibilidade de produzir espumas metálicas de outros metais de interesse para aplicações eletroquímicas industriais. Em um artigo do mesmo ano^[17], esses autores usaram espumas de níquel com porosidades de 45, 60 e 100 poros por polegada linear como eletrodos em uma célula eletroquímica para comparar os coeficientes de transferência de massa nos processos “Flow-by” e “Flow-through”. Nas duas configurações as espumas com maior porosidade apresentaram uma maior eficiência em reduzir o ferricianeto de potássio. Publicaram ainda neste ano ^[18] um estudo eletroquímico sobre a transferência de massa em eletrodos confeccionados com materiais porosos de níquel em um sistema do tipo “Flow-through”. Para substituir o circuito hidráulico externo necessário ao funcionamento do sistema, utilizaram um disco rotatório para induzir o fluido a percolar o catodo poroso, simplificando o sistema para o estudo desses materiais.

Em 1991, CARTA et. Al.^[19] realizaram um estudo similar ao de MARRACIANO et. Al.^[15], porém utilizando tecido de carbono como catodo em um sistema com configuração “Flow-by”. Nesse estudo os autores reafirmam a potencialidade de aplicação desse tipo de material como eletrodos para a redução de metais em meios com alta condutividade e em casos onde a concentração do metal é muito baixa.

Pode-se observar que os sistemas eletroquímicos que utilizam eletrodos porosos foram amplamente estudados, tanto em eletrosíntese quanto para a redução de metais. Distribuídos em dois grupos principais, de acordo com o modo de operação de cada sistema (“Flow-by” e “Flow-through”), demonstraram grande potencial de aplicação em casos onde há necessidade de grandes áreas catódicas, como a remoção de metais de efluentes. Essa relação de área catódica/volume do eletrodo é amplamente favorecida em eletrodos confeccionados com materiais

porosos, como espumas e tecidos (metálicos ou de carbono), destacando-se o carbono vítreo reticulado.

2.4 Células Eletrolíticas com Eletrodos Porosos - Aplicações na remoção de metais em efluentes.

A aplicação dos eletrodos porosos para a remoção de metais em efluentes aquosos vem sendo estudada há mais de duas décadas, quase que simultaneamente com os estudos de caracterização desses tipos de eletrodos.

Em 1972 BENNION e NEWMAN^[20] publicaram um trabalho sobre a remoção eletrolítica de Cu(II) de soluções muito diluídas. Utilizando uma célula eletrolítica com um catodo de grafite granulado, conseguiram reduzir a concentração do metal, em solução de sulfato ácido, de aproximadamente 660 mg/L para valores inferiores a 1 mg/L, operando o sistema no modo “flow-through” e com recirculação do eletrólito. Os autores citam ainda, a potencialidade do sistema para a remoção de outros metais como zinco, cromo e chumbo. Para monitorar as concentrações de cobre foi utilizada a técnica de Espectrofotometria de Absorção Atômica. WENGER e BENNION^[21], em 1976, introduziram pequenas alterações no projeto da célula eletrolítica (introdução de uma membrana para separar católito e anólito) utilizada anteriormente e publicaram um estudo onde as condições de operação são as mesmas do estudo anterior, conseguindo reduzir a concentração de Cu(II) de aproximadamente 800 mg/L para 1 mg/L.

Uma célula eletrolítica usando coque granulado como eletrodo poroso foi empregada por SIODA e PIOTROWSKA^[22], em 1979, para remover íons Cu(II) de um meio ácido contendo sulfato. O sistema do tipo “Flow-through” apresentou uma eficiência de remoção dos íons metálicos de aproximadamente 90%, porém com significativa evolução de

hidrogênio na região catódica. Os autores utilizaram isótopos radioativos para acompanhar a variação de concentração do metal em solução.

Em 1983 WANG e DEWALD^[23] empregaram um sistema do tipo “Flow-through” com um catodo de carbono vítreo reticulado para a remoção metálica em soluções salinas dos metais Cu(II), Ag(I) e Pb(II). Em todos os casos estudados a eficiência para a remoção foi satisfatória (em média de 90%). Para monitorar as concentrações metálicas em solução foi utilizada a técnica de Voltametria de Redissolução Anódica. No mesmo ano OREN e SOFFER^[24] publicaram um estudo de remoção de Hg(II) de uma solução salina diluída. Porém esses autores usaram um sistema do tipo “Flow-by” e tecidos de carbono como catodo poroso. Partindo de concentrações em torno de 30 mg/L, conseguiram uma concentração final com valores abaixo de 1 mg/L, o que mostra o potencial desse material como eletrodo poroso.

Três anos depois, outro estudo sobre a remoção de Hg(II), utilizando-se um eletrodo poroso de carbono vítreo, foi publicado por MATLOSZ e NEWMAN^[25]. Em um sistema do tipo “Flow-through”, os autores conseguiram reduzir a concentração do metal de 55 mg/L para 0,02 mg/L, monitorando as concentrações com os mesmos métodos empregados por WANG e DEWALD^[23].

A remoção de cobre também foi estudada por PLETCHER et. Al.^[26] em 1991. Operando uma célula eletrolítica no modo “Flow-through” e usando carbono vítreo reticulado como catodo, conseguiram reduzir a concentração de íons cobre, em solução ácida de sulfato, para valores inferiores a 1 mg/L. No mesmo ano, ABDA et. Al.^[27] estudaram a remoção eletrolítica de Cr(VI) em soluções aquosas utilizando tecido de carbono como eletrodos. O processo consistia na redução de Cr(VI) a Cr(III), seguida da precipitação do Cr(III) como hidróxido insolúvel. Os níveis de concentração de Cr(VI) alcançados foram de 25 µg/L, a partir de uma concentração inicial de Cr(IV) de aproximadamente 12 mg/L. Nos dois

trabalhos as concentrações dos metais foram determinadas por Espectrofotometria de Absorção Atômica.

Um projeto de reator eletroquímico de um único passo para a remoção de metais foi proposto por PLETCHER et. Al.^[28] em 1993. Operando no modo “Flow-by” e utilizando eletrodos de carbono vítreo reticulado, os autores conseguiram reduzir a concentração de Cu(II) em uma solução ácido com sulfato, de 10 mg/L para valores próximos de 0,1 mg/L.

Um estudo da remoção eletrolítica de Pb(II) de soluções diluídas foi realizado por WIDNER^[29] em 1995. Em um sistema do tipo “Flow-through” com catodo de carbono vítreo reticulado, a concentração de metal foi reduzida de 50 mg/L para valores inferiores a 1 mg/L. Como na maioria dos casos, foi utilizada a Espectrofotometria de Absorção Atômica para determinar as concentrações do metal em solução.

Com relação aos diferentes materiais porosos testados, o carbono vítreo reticulado pode ser considerado o de maior potencial para aplicações eletroquímicas que exijam alta relação de área catódica/volume do material. Deve-se isto às suas características físico-químicas associadas à facilidade de manuseio e ao seu baixo custo em relação aos materiais metalizados. Quando comparado com o tecido de carbono, o carbono vítreo reticulado apresenta a vantagem de não sofrer os efeitos de capilaridade quando é percolado por um fluido e ser mecanicamente resistente à passagem do mesmo.

Verificou-se ainda que na maioria dos trabalhos publicados, a técnica mais usada para a determinação das concentrações dos íons metálicos em solução foi a Espectrofotometria de Absorção Atômica.

Pode-se observar que a utilização de eletrodos porosos na remoção eletrolítica de metais em efluentes foi amplamente estudada. No entanto, deve-se ressaltar que na maioria dos trabalhos publicados os autores

usaram metais que apresentam um comportamento eletroquímico bem definido, como o Cu(II). Como eletrólitos suporte foram usadas soluções aquosas contendo os íons metálicos e um sal para assegurar a condutividade do meio, sendo que o sal mais utilizado foi sulfato de sódio. Esse tipo de simulação é válida para demonstrar o potencial dos sistemas de remoção eletrolítica de efluentes. Entretanto, quando esse tipo de tecnologia for aplicada em situações reais, onde o eletrólito ou efluente não contenha apenas o metal a ser estudado e um sal para fornecer a condutividade, é que teremos um panorama quanto à aplicabilidade desse tipo de "solução" para um problema ambiental tão sério.

Referências Bibliográficas

- [1] COWLARD, F. C.; LEWIS, J. C.; Vitreous Carbon - A new form of carbon. *Journal of Materials Science*; V. 2; p. 507-512; 1967.
- [2] WANG, J.; Reticulated Vitreous Carbon - A new versatile electrode material. *Electrochimica Acta.*; V. 26; nº 12; p. 1721-1726; 1981.
- [3] RETICULATED VITREOUS CARBON - An exciting new material. Bulletin Chemotronics International Ann-Arbor, Michigan.
- [4] FERRARI, P. E.; REZENDE, M. C.; WIDNER, R. C.; BERTAZZOLI, R.; Utilização do carbono vítreo reticulado nacional para remoção de metais em descartes aquosos na indústria metal/mecânica. 50º Congresso Anual da ABM; V. 5; São Pedro (SP); p. 339-352; (Ago)1995.
- [5] HURLEN, T.; FISCHER, K. P.; Kinetics of Zn/Zn(II) Reactions in acidified solutions of potassium chloride. *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*; V.61; p.165-173; 1975
- [6] DESPIC, A. R.; PAVLOVIC, M. G.; Deposition of zinc on foreign substrates. *Electrochimica Acta.*; V. 27; nº.11; p.1539-1549; Nov./1982.
- [7] McBRENN, J.; GANNON, E.; Electrodeposition of zinc on glassy carbon from $ZnCl_2$ and $ZnBr_2$ Electrolytes. *Journal of Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology*; V. 130; nº 8; p. 1667-1670; Aug./1983.
- [8] BESHORE, A.C.; FLORI, B.J.; SCHADE, G.; O'KEEFE, T.E.; Nucleation and growth of zinc eletrodeposited from acidic zinc solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*; n. 17; p. 765-772; 1987.

- [9] YEE, K. E.; JORNE, J.; Striated zinc electrodeposition at rotating disk and hemisphere electrodes. *Journal of Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology*; V. 137; n° 8; p. 2403-2410; Aug./1990.
- [10] ZOUARI, I.; LAPICQUE, F.; An Electrochemical study of zinc deposition in a sulfate medium. *Electrochimica Acta*; V. 37; n° 3; p. 439-446; 1992.
- [11] SONNEVELD, P. J.; VISSCHER, W.; BARENDRECHT, E.; Nucleation and growth of zinc on a glassy carbon electrode from a zincate. *Electrochimica Acta*; V. 37; n° 7; p. 1199-1205; 1992.
- [12] ALKIRE, R.; GRACON, B.; Flow-through porous electrodes. *Journal of Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology*; V. 122; n° 12; p. 1594-1601; Dec./1975.
- [13] ALKIRE, R.; Ng, P. K.; Studies on Flow-by porous electrodes having perpendicular directions of current and electrolyte flow. *Journal of Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology*; V. 124; n° 8; p. 1220-1227; Aug./1977.
- [14] TENTORIO, A.; CASOLO-GINELLI, U.; Characterization of reticulate, three-dimensional electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*; n. 8; p. 195-205; 1978.
- [15] MARRACINO, J. M.; COEURET, F.; LANGLOIS, S.; A first investigation of flow-through porous electrodes made of metallic felts or foams. *Electrochimica Acta*; V. 32; n° 9; p. 1303-1309; 1987.
- [16] LANGLOIS, S.; COEURET, F.; Flow-through and flow-by porous electrodes of nickel foam. I. Material characterization. *Journal of Applied Electrochemistry*; n. 19; p. 43-50; 1989.

- [17] LANGLOIS, S.; COEURET, F.; Flow-through and flow-by porous electrodes of nickel foam. II. Diffusion-convective mass transfer between the electrolyte and the foam. *Journal of Applied Electrochemistry*; n. 19; p. 51-60; 1989.
- [18] LANGLOIS, S.; NANZER, J. O.; COEURET, F.; Mass transfer to percolated porous materials in a small-scale cell operating by self-pumping. *Journal of Applied Electrochemistry*; n. 19; p. 736-743; 1989.
- [19] CARTA, R.; PALMAS, S.; POLCARO, A. M.; TOLA, G.; Behaviour of a carbon felt flow by electrodes. Part I: Mass transfer characteristics. *Journal of Applied Electrochemistry*; n. 21; p. 793-798; 1991.
- [20] BENNION, D.N.; NEWMAN, J.; Electrochemical removal of copper ions from very dilute solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*; n. 2; p. 113-122; 1972.
- [21] WENGER, R.S.; BENNION, D.N.; Electrochemical concentrating and purifying from dilute copper solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*; n. 6; p. 385-396; 1976.
- [22] SIODA, R.E.; PIOTROWSKA, H. Flow-through electrode for the retention of copper. *Electrochimica Acta*; V. 25; p. 331-334; 1980.
- [23] WANG, J.; DEWALD, H.D.; Deposition of metals at a flow-through reticulated vitreous carbon electrode coupled with on-line monitoring of the effluent. *Journal of Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology*; V. 130; n. 9; p. 1814-1818; Sep./1983.
- [24] OREN, Y.; SOFFER, A.; Graphite felt as an efficient porous electrode for impurity removal and recovery of metals. *Electrochimica Acta*; V. 28; n. 11; p. 1649-1654; 1983.

- [25] MATLOSZ, M.; NEWMAN, J.; Experimental investigation of a porous carbon electrode for the removal from contaminated brine. *Journal of Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology*; v. 133; n. 9; p. 1850-1859; 1986.
- [26] PLETCHER, D.; WHYTE, I.; WALSH, F. C; MILLINGTON, J.P.; Reticulated vitreous carbon cathodes for metal ion removal from process streams. Part II: Removal of copper(II) from acid sulphate media. *Journal of Applied Electrochemistry*; n. 21; p. 667-671; 1991.
- [27] ABDA, M.; GAVRA, Z.; OREN, Y.; Removal of chromium from aqueous solutions by treatment with fibrous carbon electrodes: column effects. *Journal of Applied Electrochemistry*; n. 21; p. 734-739; 1991.
- [28] PLETCHER, D.; WHYTE, I.; WALSH, F. C; MILLINGTON, J.P.; Reticulated vitreous carbon cathodes for metal ion removal from process streams. Part III: Studies of a single pass reactor. *Journal of Applied Electrochemistry*; n. 23; p. 82-85; 1993.
- [29] WIDNER, R. C.; Desenvolvimento de uma célula eletrolítica com catodo poroso para remoção de chumbo em descartes aquosos. *Dissertação de Mestrado*; FEM/UNICAMP; 1995.

CAPÍTULO 3

UMA BREVE REVISÃO DAS TÉCNICAS UTILIZADAS

O desenvolvimento deste trabalho envolveu a aplicação de duas técnicas eletroquímicas (Voltametria Hidrodinâmica e Eletrólise a Potencial Constante) e uma espectrofotométrica (Espectrofotometria de Absorção Atômica).

A Voltametria Hidrodinâmica foi empregada para estudar o processo de eletrodeposição do Zn(II) sobre uma superfície de carbono vítreo, sob controle por transporte de massa. Parte dos resultados obtidos com essa técnica foram aplicados como parâmetros iniciais na célula eletrolítica utilizada para a remoção de Zn(II) de efluentes aquosos, na qual utilizou-se a Eletrólise a Potencial Constante. Para a determinação da concentração de Zn(II) nas diferentes etapas do trabalho, usou-se a Espectrofotometria de Absorção Atômica.

3.1 A Voltametria Hidrodinâmica

A voltametria é uma técnica eletroanalítica baseada na medida de corrente como função do potencial aplicado. Quando se aplica a voltametria em um sistema onde há um movimento relativo entre o eletrodo de trabalho (disco rotatório) e o eletrólito, tem-se a Voltametria Hidrodinâmica.

Neste trabalho, o método consistiu na imposição de uma varredura triangular de potencial (Figura 3.1), onde o potencial é varrido a partir de um valor inicial (E_0 em t_0), a uma velocidade constante, para regiões mais

negativas (região catódica), forçando a redução dos íons metálicos, em solução, sobre a superfície do eletrodo de trabalho. Em seguida, o potencial é revertido (em t_1) até atingir potenciais mais positivos, favorecendo a oxidação do depósito metálico. Os resultados fornecidos por esta técnica são uma série de pares corrente-potencial (I-E), cujo registro é denominado voltamograma^[1-3]. A Figura 3.2 apresenta um conjunto característico de pares I-E obtido na varredura triangular de potencial onde as regiões nas quais ocorrem os processos de redução e de oxidação estão indicadas.

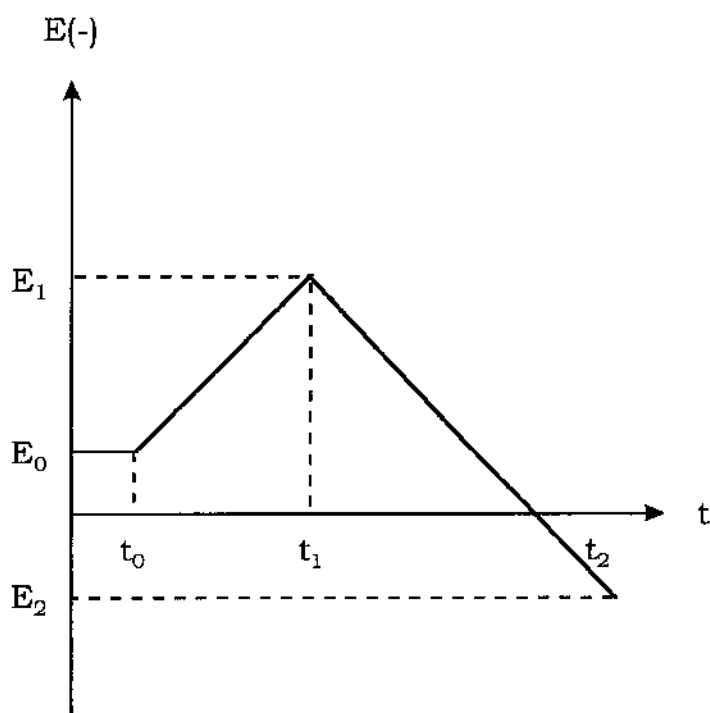


Figura 3.1 - Varredura triangular de potencial em função do tempo.

Para analisar a forma do voltamograma representado na Figura 3.2, é necessário considerar que a cinética das reações redox que ocorrem na interface entre o eletrodo e a solução é controlada pela etapa mais lenta, e os mecanismos que controlam a velocidade de reação são: transferência de elétrons e transporte de massa (difusão na solução).

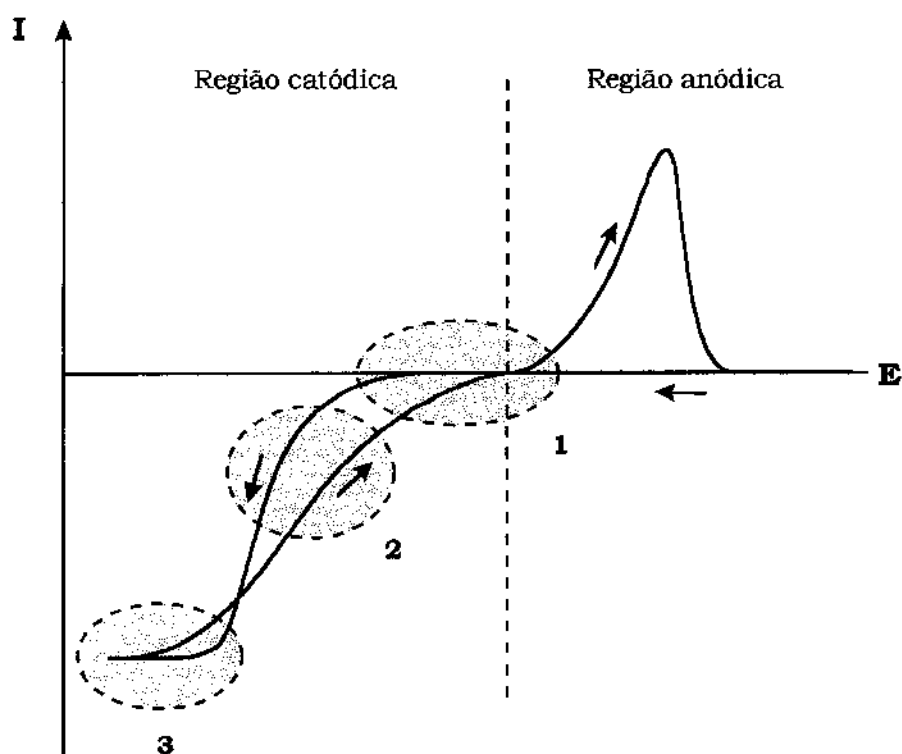


Figura 3.2 - Representação esquemática de um voltamograma.

No início do processo de nucleação do eletrodepósito (região catódica), a velocidade de reação é controlada pelo mecanismo de transferência de elétrons (região 1 da Figura 3.2) e esse processo pode ser representado pela equação de Butler-Volmer (equação 3.1)^[1-3], onde a corrente (I) é obtida como uma função do sobrepotencial (η) aplicado ao sistema durante a varredura triangular de potencial:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_a nF}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c nF}{RT} \eta\right) \right] \quad (3.1)$$

Nesta equação, o primeiro termo representa a componente anódica da corrente, e o segundo a catódica, nos quais são considerados alguns fatores característicos do sistema estudado, tais como: o número de elétrons envolvido no processo de oxi-redução (n), a corrente de troca (I_0), a constante de Faraday (F), o coeficiente de transferência (α), a temperatura absoluta (T) e a constante dos gases (R).

Para altos valores, negativos ou positivos, de sobrepotencial ($|\eta| > 0,118/n \text{ V}$), a contribuição de um dos termos da equação de Butler-Volmer torna-se insignificante, dependendo da direção da polarização. Quando a varredura de potencial é feita na direção catódica, visando a redução dos íons metálicos, a equação 3.1 assume a forma^[1-3]:

$$I = I_0 \left[\exp \left(\frac{-\alpha_c n F}{RT} \eta \right) \right] \quad (3.2)$$

A equação 3.2 é conhecida como a equação de Tafel, e sua forma logarítmica é expressa através da equação 3.3.

$$\text{Log}(I) = \text{Log}(I_0) - \frac{\alpha_c n F}{2,3RT} \eta \quad (3.3)$$

Experimentalmente, a partir da relação gráfica entre o logaritmo da corrente e o sobrepotencial aplicado ($\text{Log}(I)$ vs η), pode-se determinar algumas variáveis características do sistema, como a corrente de troca, o coeficiente de transferência e o número de elétrons envolvidos no processo, através dos valores do intercepto ($\text{Log}(I_0)$) e do coeficiente angular da reta (a). Sendo que, neste caso o coeficiente angular da reta pode ser expresso como:

$$a = \left(\frac{\alpha_c n F}{2,3RT} \right) \quad (3.4)$$

À medida que o sobrepotencial catódico aumenta (região 2 da Figura 3.2), a velocidade de nucleação e crescimento passa a sofrer influência de um gradiente de concentração dos íons metálicos na interface do eletrodo com a solução, e o controle torna-se misto (transferência de elétrons e transporte de massa). Nesta região, a corrente total do sistema é composta por duas componentes: uma resultante da influência da transferência de elétrons (equação 3.2) e a outra, do processo de difusão

dos íons na direção da interface. A equação 3.5 representa a relação entre a corrente e o sobrepotencial nessa região^[1-3].

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_0 \exp\left(\frac{-\alpha_c nF}{RT} \eta\right)} + \frac{1}{I_L} \quad (3.5)$$

Quando a velocidade de reação atinge um limite, imposto pela velocidade de reposição dos íons metálicos na interface do eletrodo com a solução, o processo passa a ser controlado pelo transporte de massa, e a corrente atinge um valor limite, denominado corrente limite (I_L) (região 3 - Figura 3.2). Nesta fase, a corrente passa a sofrer influência direta da velocidade com a qual os íons difundem-se pela solução, representada pelo coeficiente de difusão (D), e atravessam a camada de difusão formada (δ). A expressão para a corrente nessa região é dada por^[1-3]:

$$I_L = -nF \frac{D}{\delta} C \quad (3.6)$$

Considerando-se que o processo de difusão da espécie oxidada (C) tem forte influência sobre a corrente limite, a utilização de eletrodos de disco rotatórios, sob condições hidrodinâmicas controladas, têm a função de tornar conhecida a espessura da camada de difusão. A espessura da camada de difusão pode ser calculada a partir da equação 3.7, desde que as velocidades de rotação empregadas estejam entre 100 e 6000 rpm, e a viscosidade cinemática do eletrólito (ν) e o coeficiente de difusão sejam conhecidos^[1-3].

$$\delta = \frac{1,61 \nu^{1/6} D^{1/3}}{f^{1/2}} \quad (3.7)$$

Sendo:

$$f = \frac{2\pi}{60} \omega \quad (3.8)$$

Onde (f) é a frequência angular de rotação e (ω) é a velocidade de rotação do eletrodo em rpm.

A expressão para a corrente limite pode ser obtida substituindo-se a equação 3.7 na 3.6:

$$I_L = 0,62nFD^{2/3}Cv^{-1/6} f^{1/2} \quad (3.9)$$

Essa equação, denominada equação de Levich, pode ser usada para determinar alguns parâmetros. Experimentalmente, pode-se verificar se a reação de oxidação/redução de uma determinada espécie é controlada pelo transporte de massa, plotando-se a corrente limite em função da raiz quadrada da frequência (I_L vs $f^{1/2}$). A obtenção de uma reta passando pela origem indica que o processo é controlado pela difusão em solução da espécie oxidada. Pode-se, ainda, usar essa equação para determinar o coeficiente de difusão, desde que o valor aproximado da viscosidade cinemática seja conhecido.

3.2 Eletrólise a Potencial Constante

Assumindo-se o modelo de um reator eletroquímico operando a potencial constante, no qual o eletrólito encontra-se sob condições hidrodinâmicas (sob agitação), e que a concentração da espécie oxidada em solução é uma função do tempo de eletrólise (t), a corrente limite observada no sistema pode ser expressa como^[3]:

$$I_{L(t)} = nFK_m A_c C_{(t)} \quad (3.10)$$

Essa equação leva em consideração algumas características do reator, como a área específica (A_c) do catodo. O coeficiente de transporte de massa (K_m) é dado pela expressão^[3]:

$$K_m = \frac{D}{\delta} \quad (3.11)$$

Considerando-se que o potencial de trabalho do reator encontra-se dentro da região de corrente limite, a variação da corrente em função do tempo torna-se um indicador da velocidade de consumo da espécie oxidada durante o processo de eletrólise (assumindo-se uma eficiência catódica de 100%). Nessas condições, o pequeno volume da camada de difusão (δA_c) pode ser desprezado e a equação 3.10 assume a forma da equação 3.12, onde a corrente limite é uma função da variação do número de moles (N) da espécie oxidada [3]:

$$I_{L(t)} = -nF \left[\frac{dN_{(t)}}{dt} \right] \quad (3.12)$$

Assumindo-se que a concentração da espécie oxidada é uma função do volume da solução (V), tem-se:

$$C_{(t)} = \frac{N_{(t)}}{V} \quad (3.13)$$

Substituindo-se a equação 3.13 na equação 3.12:

$$I_{L(t)} = -nFV \left[\frac{dC_{(t)}}{dt} \right] \quad (3.14)$$

Igualando-se as duas expressões para a corrente limite e assumindo-se que $C_{(t)}=C_{(0)}$ em $t=0$, obtém-se a expressão para a variação de concentração da espécie oxidada no sistema [3]:

$$C_{(t)} = C_{(0)} \exp(-pt) \quad (3.15)$$

Ou expressando o comportamento I-t do sistema, tem-se:

$$I_{(t)} = I_{(0)} \exp(-pt) \quad (3.16)$$

Neste caso, a constante (p) pode ser expressa como:

$$p = \frac{K_m A_c}{V} \quad (3.17)$$

3.3 A Espectrofotometria de Absorção Atômica

Sabe-se que cada elemento químico tem um número específico de elétrons associado a cada núcleo atômico, em uma estrutura orbital que é característica de cada elemento. A configuração dos orbitais eletrônicos, ou a configuração eletrônica, mais estável de um átomo é a que apresenta a menor energia, e é denominada de estado fundamental. Ao se aplicar energia de uma determinada magnitude aos átomos de um elemento, as configurações eletrônicas são alteradas e alguns elétrons se acomodam em orbitais de maior energia (energeticamente instáveis), chamado de estado excitado. Esse é o processo de absorção atômica. A Figura 3.3 mostra esquematicamente o processo de transição eletrônica.

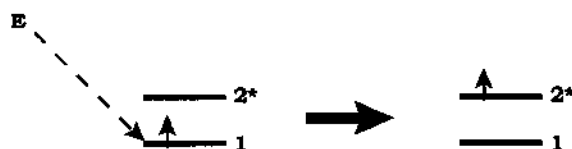


Figura 3.3 - Representação do processo de absorção atômica^[4].

Sendo que o estado fundamental é representado pelo número 1, e o estado excitado pelo 2*.

A energia desse “salto” eletrônico pode ser quantificada pela equação 3.18, considerando-se que os níveis de energia de um átomo são quantizados.

$$\Delta E = h\nu \quad (3.18)$$

Onde h é a constante de Planck e ν é a frequência do fóton.

A Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA) é uma técnica analítica, usada em larga escala, que utiliza essas transições eletrônicas

para a determinação de traços metálicos em diferentes matrizes. Essa técnica consiste no fornecimento de energia térmica para se obter a atomização e de energia de uma fonte luminosa para a excitação dos átomos produzidos (estado eletrônico excitado), cuja absorção é quantizada^[4,5].

Em um espectrofotômetro de absorção atômica de duplo feixe, com atomização em chama (Figura 3.4), a radiação primária é gerada por uma lâmpada de catodo ôco, contendo o elemento que se quer determinar, e a energia térmica necessária à atomização da amostra é fornecida através de uma chama, produzida com uma mistura de um gás oxidante com um combustível. O feixe contínuo, com comprimento de onda característico do elemento que se quer determinar, atravessa a chama e a amostra atomizada, e chega ao sistema composto pelo monocromador e pelo detector. O detector, geralmente uma fotomultiplicadora, transforma os sinais luminosos em elétricos que são registrados. O segundo feixe (que não passa pela amostra) é usado como feixe de referência. Quando o sinal luminoso que passou pela amostra chega ao detector, é comparado com o feixe de referência, e a diferença de intensidade entre os dois é atribuída à absorção da amostra.

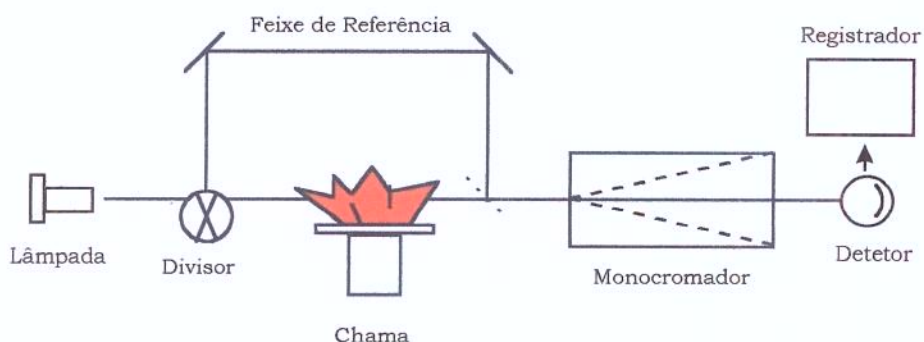


Figura 3.4 - Representação esquemática de um espectrofotômetro de absorção atômica com duplo feixe^[4].

O emprego de equipamentos de feixe duplo com corretor de fundo têm a vantagem de eliminar a interferência gerada pela própria fonte de

radiação primária, assim como “ruídos” do próprio aparelho. Neste caso, empregou-se uma lâmpada de deutério como corretor de fundo.

Este tipo de técnica necessita de uma calibração prévia, com padrões de referência do elemento a ser analisado. A curva de calibração produzida é do tipo absorbância vs concentração, e recomenda-se trabalhar dentro da faixa linear de absorção de cada elemento.

Referências Bibliográficas

- [1] GREEF, R.; PEAT, R.; PETER, L. M.; PLETCHER, D.; ROBISON, J.; Instrumental Methods in Electrochemistry; 2^a. ed.; Ellis Horwood Limited; 442 p.; 1990.
- [2] PLETCHER, D; A First Course in Electrode Processes; 1^a. ed.; The Electrochemical Consultancy; 274 p.; 1991.
- [3] BARD; A. J.; FAULKNER, L. R.; Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications; 2^a. ed.; John Wiley & Sons, Inc.; 720 p.; 1980.
- [4] BEATY, R. D.; KERBER, J. D.; Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry - PERKIN-ELMER; 1^a. ed.; The Perkin-Elmer Co.; 68 p.; 1993.
- [5] BACCAN, N.; CADORE, S. ; Introdução à Espectrometria de Absorção Atômica - Chama, Hidretos, Forno de Grafite; 1^a. ed.; UNICAMP; 97 p.; 1994.

CAPÍTULO 4

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O desenvolvimento do processo para a remoção eletrolítica de zinco em efluentes aquosos foi realizado em duas etapas. A primeira foi o estudo da reação de eletrodeposição do Zn(II) sobre uma superfície de carbono vítreo, utilizando-se a voltametria hidrodinâmica, para a obtenção dos valores de potencial onde a reação de redução é controlada pelo mecanismo de transporte de massa. A seguir, esses valores de potencial foram aplicados em uma célula eletrolítica com um catodo de carbono vítreo reticulado.

4.1 Material e Métodos

Para a realização dos experimentos de voltametria hidrodinâmica, utilizou-se um sistema composto por um módulo controlador de eletrodo rotatório (módulo RDE 616 da EG&G PARC) acoplado a um potenciostato/galvanostato (modelo 273A da EG&G PARC). Este conjunto estava interfaciado com um microcomputador PC e era controlado por um software específico (M270 V4.00 da PARC). A técnica usada foi a voltametria hidrodinâmica com eletrodo rotatório de carbono vítreo monolítico.

Os experimentos realizados com a célula eletrolítica foram divididos em duas partes. Primeiramente a eletrólise foi controlada pelo potenciostato, com potenciais medidos em relação a um eletrodo de calomelano em cloreto de potássio saturado (ECS). A seguir, determinou-

se a diferença de potencial entre o catodo e os anodos com um multímetro digital. A diferença de potencial obtida desta forma foi aplicada diretamente nos contatos elétricos da célula, a partir de uma fonte de tensão. Com essa mudança, a célula eletrolítica de três eletrodos passou a funcionar com apenas dois eletrodos (sem o eletrodo de referência).

As concentrações de Zn(II) foram determinadas em um espectrofotômetro de absorção atômica de duplo feixe modelo 3110 da Perkin-Elmer. A atomização da amostra foi feita em uma chama óxido-acetilênica.

4.2 A Reação de Eletrodeposição de Zn(II)

O estudo da reação de eletrodeposição do Zn(II) sobre uma superfície de carbono vítreo foi realizado utilizando-se a voltametria hidrodinâmica. Empregando-se uma célula de três eletrodos e um eletrodo do tipo disco rotatório, os experimentos foram feitos em uma faixa de potencial de -0,2 a -1,6 V em relação a um eletrodo de referência de calomelano em cloreto de potássio (KCl) saturado e com uma velocidade de varredura de 2 mV/s. A Figura 4.1 mostra esquematicamente a montagem utilizada.

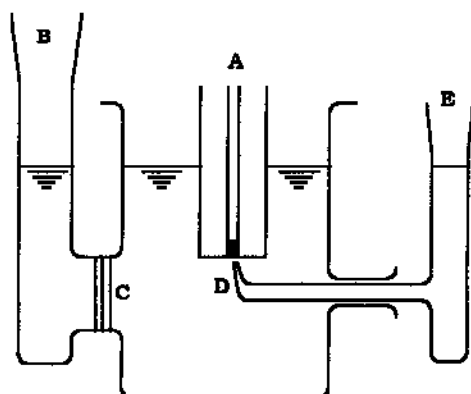


Figura 4.1 - Representação da célula usada para a voltametria hidrodinâmica^[1,2]

No esquema apresentado, a letra **A** designa o eletrodo de disco rotatório, as letras **B** e **E** indicam os compartimentos do contra-eletrodo e

do eletrodo de referência, respectivamente. O capilar de Luggin é representado pela letra **D** e a placa de vidro sinterizado que separa o compartimento do contra-eletrodo, pela letra **C**. Nesta montagem, utilizou-se um contra-eletrodo de platina e o eletrodo de referência foi o de calomelano em KCl saturado (ECS). A área do eletrodo de trabalho era de 0,126 cm², estando este envolto em Teflon®. Neste sistema, os compartimentos do contra-eletrodo e do eletrodo de trabalho, separados pela placa de vidro sinterizado, foram preenchidos com a solução de estudo, enquanto que o compartimento do eletrodo de referência foi preenchido com uma solução aquosa saturada de KCl. Foram escolhidas cinco rotações para serem aplicadas ao eletrodo de trabalho (400, 900, 1.600, 2.500 e 3.600 rpm), e o mesmo era polido mecanicamente com suspensões de alumina antes de cada varredura. Nas etapas do polimento utilizou-se alumina com tamanhos de partícula de 1,0 µm, 0,3 µm e 0,1 µm consecutivamente.

Com o intuito de simular uma água de lavagem de uma linha de zincagem ácida, preparou-se uma solução aquosa para o estudo, com a composição descrita na Tabela 4.1:

Tabela 4.1 - Composição da solução de estudo.

Composto	Concentração
Cloreto de Zinco (ZnCl₂)	50 mg/L de Zn(II)
Cloreto de Potássio (KCl)	0,1 M
Ácido Bórico (H₃BO₃)	0,1 M

As varreduras foram realizadas nas cinco rotações para uma série de valores de pH da solução de estudo, sendo estes: 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0 e 5,5.

Todo o material de vidro usado foi inicialmente lavado com detergente, deixado em solução aquosa de ácido nítrico (HNO_3) 10% por no mínimo 15 minutos e enxaguado com água destilada e desmineralizada. As soluções usadas nos experimentos foram preparadas com reagentes P.A. e água destilada/desmineralizada. Os acertos de pH antes de cada bateria de varreduras foram feitos com a adição de pequenas quantidades da matriz acidificada, a partir da diluição de pequena quantidade de ácido clorídrico (HCl) concentrado, ou alcalinizada, a partir da dissolução de algumas pastilhas de hidróxido de potássio (KOH).

4.3 A Célula para a Remoção de Zn(II)

A configuração da célula eletrolítica para a remoção de Zn(II) era, basicamente, a mesma usada anteriormente para a remoção de Pb(II) ^[3]. A célula foi montada sobre um sistema contendo medidores de vazão, tubulações, reservatórios, amostradores e bombas hidráulicas, assegurando a circulação independente, do católito e do anólito. Na Figura 4.2 é mostrada uma representação esquemática desse sistema.

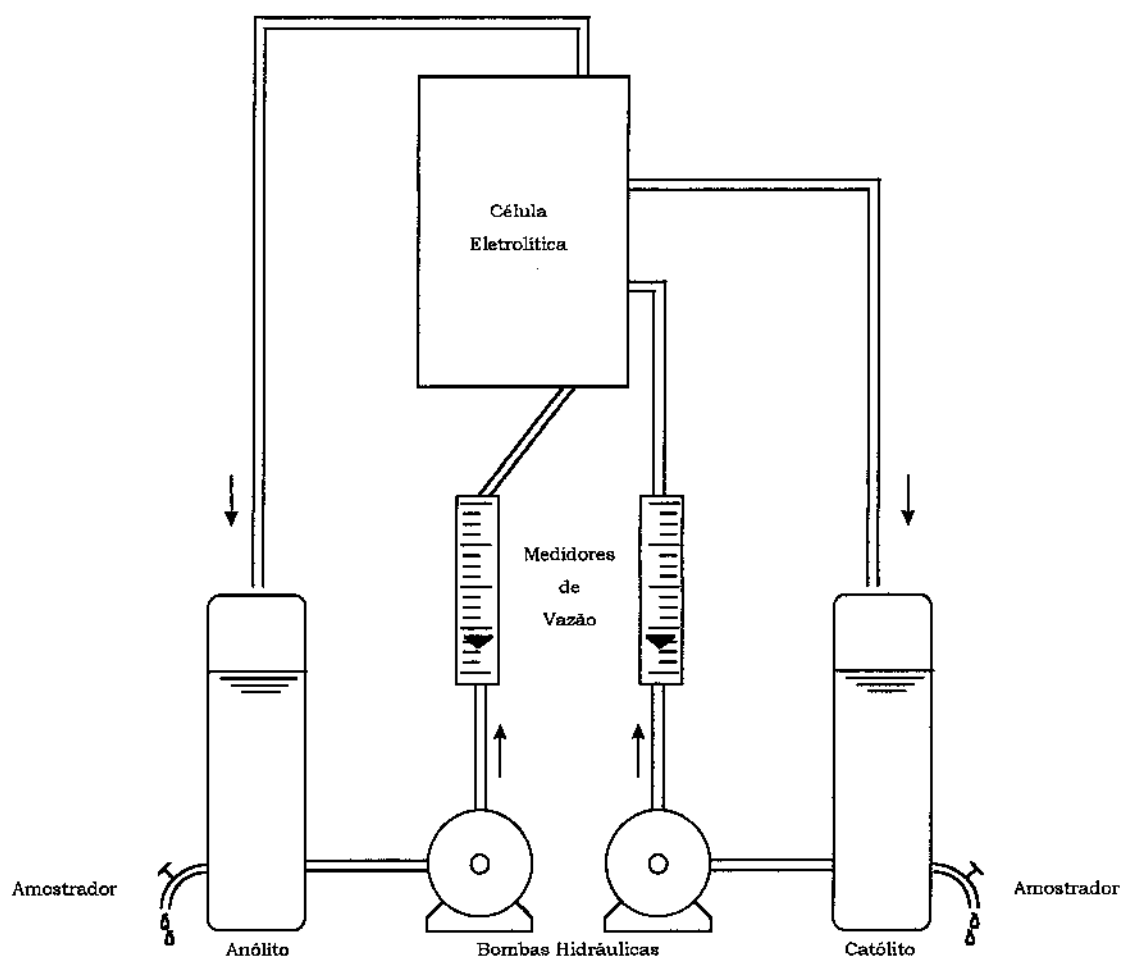


Figura 4.2 - Representação esquemática do sistema de recirculação com a célula eletrolítica.

A célula eletrolítica era constituída por um conjunto de cinco placas de Nylon®, suportadas entre duas chapas de aço parafusadas, além de juntas de vedação de borracha sintética e membranas catiônicas. Esse conjunto era conectado ao sistema hidráulico através de mangueiras de polietileno. Na figura 4.3 é representado o esquema de montagem da célula.

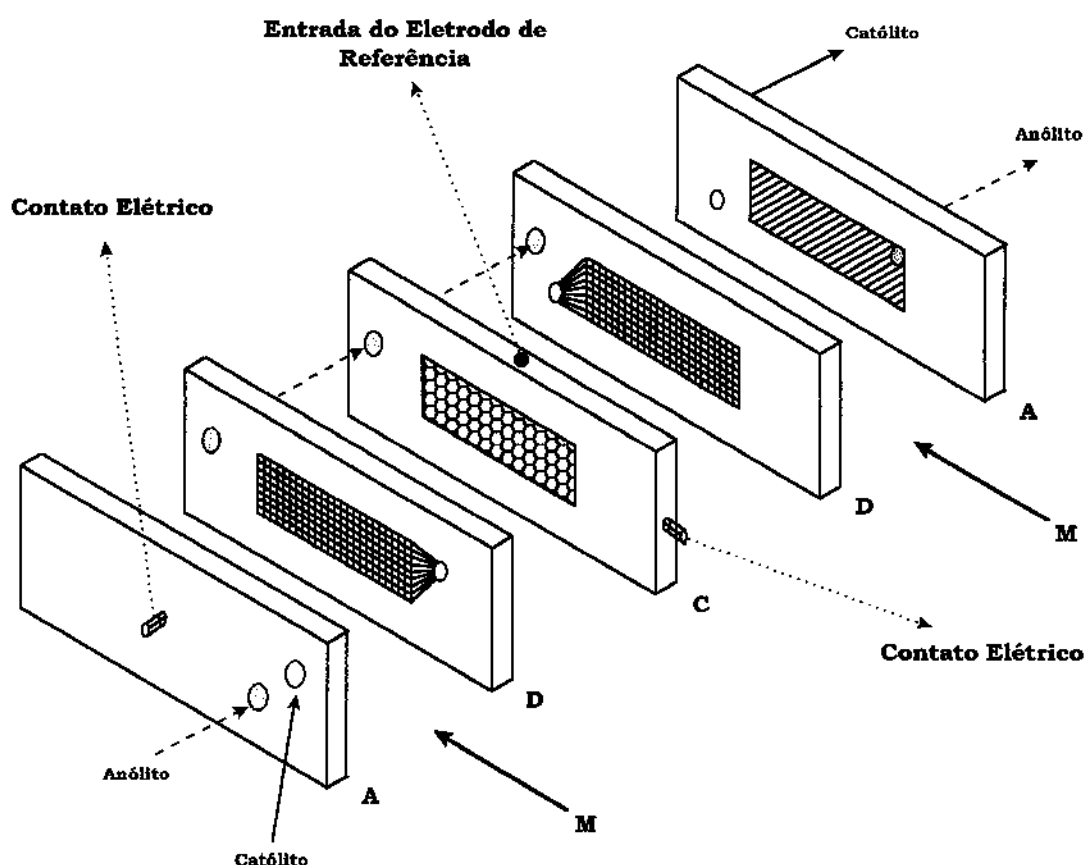


Figura 4.3 - Representação esquemática da célula eletrolítica.

Nesta representação, as placas designadas pela letra **A** são os anodos, as pela letra **D** são os difusores de fluxo e a pela letra **C**, o catodo. As membranas (**M**) (Nafion® 417) foram colocadas entre as placas **A** (anodos) e **D** (difusores) com a intenção de impedir que o anólito e o católito se misturem. Esse tipo de membrana permite a passagem apenas de prótons, mantendo a condutividade da célula. O eletrodo de referência utilizado nos primeiros experimentos foi o de calomelano em KCl saturado. A vedação do sistema foi feita com juntas de borracha sintética colocadas nas interfaces placa/placa e placa/membrana. Nesta montagem, utilizou-se placas de platina soldadas em contatos de cobre como anodos e o catodo foi preparado com placas de CVR (com dimensões de 50 mm largura/150 mm de comprimento/12 mm de espessura) fixadas a uma das laterais sobre uma base de aço, e esta soldada em um contato de cobre. Para a fixação das placas de CVR na base de aço foi usada uma cola condutora de epoxy-prata (25% de resina

epoxy, 25% de endurecedor e 50% de emulsão coloidal de prata-condutora sem solvente). As chapas de aço, externas à célula, foram usadas com a função de garantir a compressão necessária para a vedação do sistema.

Um experimento preliminar, usando uma placa de CVR com porosidade de 80 poros por polegada linear (ppi), foi realizado com o objetivo de determinar a diferença de potencial entre os eletrodos. Isso foi conseguido acoplando-se ao sistema um multímetro digital com as saídas conectadas diretamente nos contatos dos eletrodos (o valor aplicado de -1,35 V vs ECS correspondeu a uma diferença de potencial de 8,5 V entre as placas anódicas e catódica). A partir da obtenção desse valor, a utilização da interface potenciostato/microcomputador foi substituída por uma fonte de potencial para uso em laboratórios e o eletrodo de referência foi retirado do sistema. Com a célula conectada à fonte de tensão, foram também usadas outras placas de CVR, com porosidades de 45, 60 e 100 ppi.

4.4 O Procedimento Operacional da Célula Eletrolítica.

O sistema, já montado, foi inicialmente lavado com detergente e enxaguado. Em seguida, circulou-se uma solução de HNO_3 10% durante 30 minutos. Para retirar o HNO_3 , usou-se água destilada/desmineralizada até que o pH estivesse neutro. Entre cada experimento, o sistema era lavado apenas com água destilada/desmineralizada, e a placa do catodo era submersa em uma solução de HNO_3 a 10% durante quinze minutos, ou até não mais se observar a presença de depósitos metálicos sobre o carbono vítreo. Em cada experimento com a célula, eram utilizados 3,5 L de católito e 3,5 L de ânólito, com as composições mostradas na Tabela 4.2.

Ao início do experimento, o sistema era colocado em funcionamento, sem polarização, para homogeneização da concentração antes da primeira amostragem, pois a presença de pequenas quantidades de água de enxague retidas no sistema poderia alterar a concentração inicial do íon metálico.

Tabela 4.2 - Composições do católito e do anólito.

Composto	Católito	Anólito
Cloreto de Zinco (ZnCl_2)	50 mg/L de Zn(II)	---
Cloreto de Potássio (KCl)	0,1 M	0,1 M
Ácido Bórico (H_3BO_3)	0,1 M	0,1 M

A retirada das amostras era feita diretamente nos amostradores (Figura 4.2), tomando-se o cuidado de se purgar o fluido retido na saída do mesmo. Deve-se ressaltar que o volume de purga retirado era devolvido ao sistema a cada amostragem. As amostras do católito eram retiradas em intervalos de tempo que variavam com o decorrer do experimento, sendo que no início os intervalos eram menores. O anólito era amostrado apenas no início e no final de cada experimento, visando um acompanhamento da eficiência das membranas.

O potencial catódico aplicado na célula com uma placa de CVR de 80 ppi, a partir da interface potenciostato/microcomputador, foi de -1,35 V vs ECS. Esse potencial foi escolhido a partir dos voltamogramas obtidos nos estudos de voltametria hidrodinâmica. A diferença de potencial entre os eletrodos lida no multímetro digital foi de 8,5 V. A partir deste experimento, a interface potenciostato/microcomputador foi substituída por uma fonte de tensão para uso em laboratório, e só então os outros parâmetros como pH inicial do eletrólito, porosidade do catodo e vazão foram variados e estudados. As Tabelas 4.3 a 4.5 ilustram as condições de pH, porosidade e vazão empregadas nessa etapa do trabalho.

Tabela 4.3 - pH inicial dos eletrólitos.

PH	2,5	4,0	5,5
----	-----	-----	-----

Tabela 4.4 - Porosidades do catodo.

Porosidade (ppi)	45	60	80	100
------------------	----	----	----	-----

Tabela 4.5 - Vazões dos eletrólitos.

Vazão (L/h)	40	120	160	320
-------------	----	-----	-----	-----

4.5 Análise das Amostras

As amostras retiradas foram analisadas por espectrofotometria de absorção atômica com chama de ar-acetileno. Em um espectrofotômetro trabalhando com uma lâmpada de zinco (comprimento de onda de 213,9 nm^[4]) e outra de deutério como corretor de fundo, as amostras foram analisadas em relação a uma curva de calibração. A curva de calibração foi composta de seis pontos, na faixa de absorção linear do equipamento (0,0 a 1,0 mg/L), e era refeita a cada nova bateria de experimentos com a célula. As soluções-padrão foram obtidas a partir de diluições de um padrão de zinco para absorção atômica da Merck (Titrisol®). O solvente empregado na diluição das amostras e dos padrões, foi a mesma matriz usada durante os ensaios de voltametria hidrodinâmica e de eletrólise a potencial constante: uma solução aquosa de KCl 0,1 M e H₃BO₃ 0,1 M.

Todas as diluições necessárias, dos padrões e das amostras, foram feitas com uma micropipeta de volume variável de 0 a 200 µL e ponteiros descartáveis. A vidraria utilizada para as diluições recebeu uma lavagem simples, ficando em solução de HNO₃ 10% por um mínimo de 15 minutos e novamente lavada. Para as lavagens utilizou-se água destilada e desmineralizada.

Referências Bibliográficas

- [1] GREEF, R.; PEAT, R.; PETER, L. M.; PLETCHER, D.; ROBISON, J.; Instrumental Methods in Electrochemistry; 2^a. ed.; Ellis Horwood Limited; 442 p.; 1990.
- [2] PLETCHER, D.; A First Course in Electrode Processes; 1^a. ed.; The Electrochemical Consultancy; 274 p.; 1991.
- [3] WIDNER, R. C.; Desenvolvimento de uma célula eletrolítica com catodo poroso para remoção de chumbo em descartes aquosos. *Dissertação de Mestrado*; FEM/UNICAMP; 1995.
- [4] Model 3110 Atomic Absorption Spectrometer User's Guide. PERKIN-ELMER.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos durante a execução das duas fases do desenvolvimento do processo para a remoção de Zn(II) em efluentes aquosos. A discussão e os comentários referentes a esses resultados são apresentados ainda neste capítulo.

Na primeira etapa, a do estudo da eletrodeposição do Zn(II), foi utilizada a técnica de voltametria hidrodinâmica; e na segunda, a da remoção eletrolítica do Zn(II), a eletrólise a potencial constante. Deve-se salientar que a espectrofotometria de absorção atômica foi empregada como uma técnica auxiliar, possibilitando a determinação dos teores metálicos de Zn(II) nas matrizes usadas como simulação de um efluente industrial, nas diferentes etapas.

5.1 O Estudo da Eletrodeposição do Zn(II)

O estudo da eletrodeposição do Zn(II) sobre uma superfície de carbono vítreo, utilizando-se a voltametria hidrodinâmica, produziu uma série de voltamogramas (pares I-E). Utilizando-se uma solução aquosa 0,1 M de KCl e 0,1 M de H_3BO_3 , com um teor metálico de 50 mg/L de Zn(II), obteve-se um voltamograma para cada uma das cinco rotações aplicadas (400, 900, 1600, 2500 e 3600 rpm) nos diferentes valores de pH empregados (2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0 e 5,5). Na Figura 5.1 é apresentada a série de voltamogramas obtida para pH 5,5. Em todos os voltamogramas obtidos a varredura de potencial foi iniciada em -0,2 V vs

ECS e seguiu até -1,6 V vs ECS. Neste ponto, a varredura foi revertida até o valor inicial de potencial. Devido à semelhança, os voltamogramas referentes aos demais valores de pH são apresentados nas Figuras A.1 a A.6 do Apêndice A.

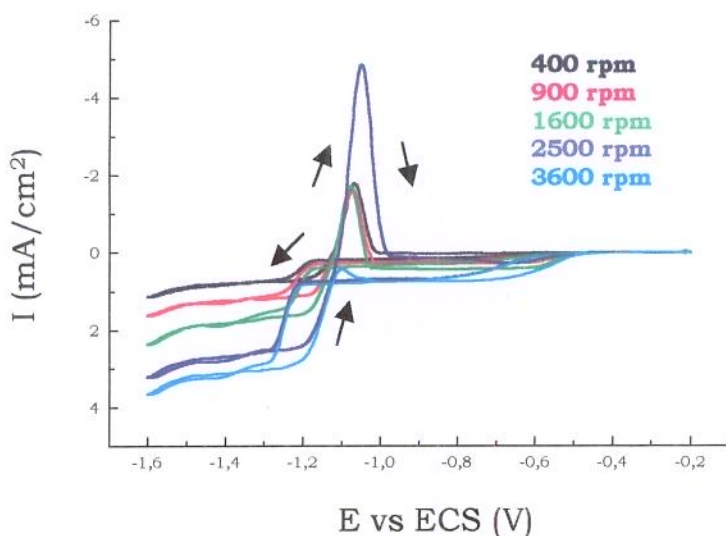


Figura 5.1 - Voltamogramas hidrodinâmicos cíclicos obtidos com um eletrodo de carbono vítreo rotatório. Faixa de potencial de -0,2 a -1,6 V vs ECS, a uma velocidade de varredura de 2 mV/s. Matriz de 0,1 M de KCl e 0,1 M de H_3BO_3 contendo 50 mg/L de Zn(II) a pH 5,5.

Observa-se nos voltamogramas da Figura 5.1, assim como em todos os demais valores de pH, um aumento tênue da corrente catódica, iniciando-se em -0,5 V vs ECS e chegando até -1,2 V vs ECS, possivelmente caracterizando um patamar de corrente limite. Quando o potencial alcança valores compreendidos entre -1,2 e -1,3 V vs ECS, observa-se um aumento considerável na corrente catódica até a formação de um patamar de corrente limite que varia com a velocidade de rotação do eletrodo. A obtenção de patamares de corrente pode caracterizar a presença de processos controlados por transporte de massa.

Quando o potencial é revertido, em -1,6 V vs ECS, a corrente catódica apresenta valores mais altos, caracterizando um processo de

nucleação e crescimento tridimensional^[1,2]. Observa-se a presença de apenas um pico de dissolução, na região de -1,0 a -1,1 V vs ECS, e este é independente da velocidade de rotação do eletrodo e do pH utilizados. Os voltamogramas para os diferentes valores de pH são semelhantes entre si, porém, apresentando diferenças apenas nos valores do potencial que marca o início do patamar de corrente limite e nos potenciais de meia-onda.

A hipótese mais provável para a existência de duas ondas de redução, uma associada a cada patamar de corrente, é a redução do Zn(II) a Zn(0) em duas etapas, sendo que na região do primeiro patamar de corrente catódica o Zn(II) presente na solução seria reduzido a Zn(I) na superfície do eletrodo, e este provavelmente estaria na forma de cloro-complexos solúveis. Na região do segundo patamar, o Zn(I) desses cloro-complexos seria reduzido a Zn(0), que permaneceria depositado na superfície do carbono vítreo^[3]. A presença de apenas um pico de dissolução anódica, em cada voltamograma, após o segundo patamar pode ser usada como um indicativo desta hipótese, ou seja, a eletrodeposição do zinco estaria ocorrendo apenas no segundo patamar.

A determinação de um valor de potencial a partir do qual o processo de eletrodeposição do zinco é controlado pelo mecanismo de transporte de massa é fundamental para a aplicação na célula eletrolítica. Com o intuito de verificar, se em uma determinada região de potencial, o processo é controlado pelo transporte de massa, os valores da corrente limite, tomados no ponto médio da região de potencial por onde o patamar se estende, foram relacionados graficamente com a raiz quadrada da frequência de rotação segundo a equação de Levich (equação 3.9), para todas as velocidades de rotação em cada valor de pH^[4,5].

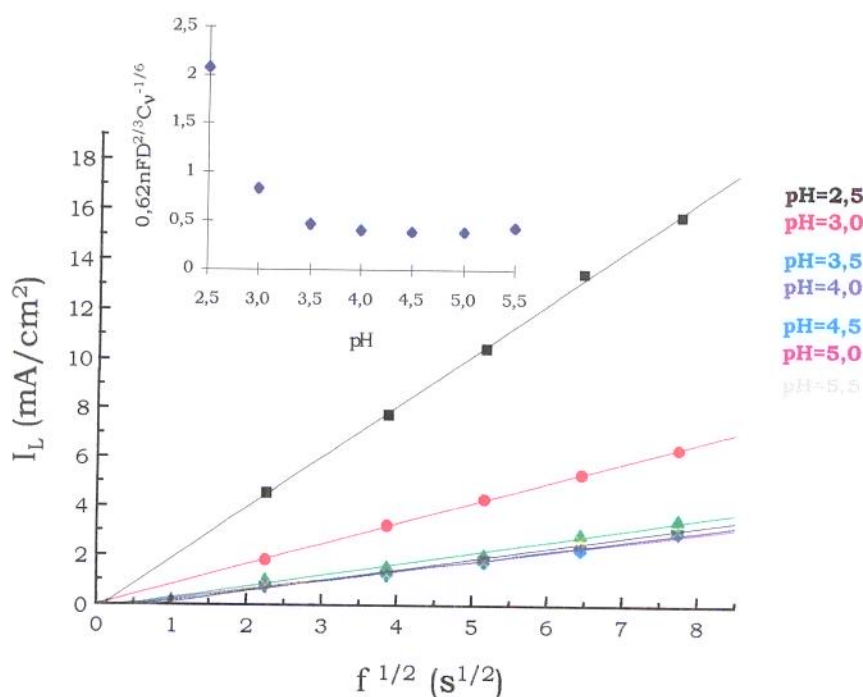


Figura 5.2 - Comportamento da corrente limite em função da raiz quadrada da frequência de rotação do eletrodo de carbono vítreo (I_L vs $f^{1/2}$). Faixa de potencial de -0,2 a -1,6 V vs ECS, a uma velocidade de varredura de 2 mV/s. Matriz de 0,1 M de KCl e 0,1 M de H_3BO_3 contendo 50 mg/L de Zn(II). O gráfico apresentado no detalhe do canto superior esquerdo mostra a variação do coeficiente angular das retas com o pH.

Como se pode observar na Figura 5.2, a relação entre I_L e $f^{1/2}$ é linear, conforme prevê a equação de Levich, caracterizando o mecanismo de controle da reação por transporte de massa para essa região de potencial, em todos os valores de pH. No detalhe desta figura, é mostrada a variação do coeficiente angular das curvas obtidas no gráfico de I_L vs $f^{1/2}$ em função do pH da solução. Observa-se que o coeficiente angular ($0,62nFD^{2/3}Cv^{-1/6}$) torna-se praticamente constante a partir do pH 4,0. Como uma solução de mesma composição, com exceção do pH, foi utilizada em todos os experimentos (com diferença apenas no pH), pode-se considerar que a variação dos coeficientes angulares para os pH 2,5 e 3,0 é devida, provavelmente, ao processo de redução dos íons hidrogênio presentes no meio, gerando hidrogênio gasoso (H_2). Esse processo estaria contribuindo de forma considerável para a corrente catódica gerada no sistema, amplificando os valores medidos de corrente.

Nota-se ainda, que o pH da solução tem influência na região de potencial que marca o início dos patamares de corrente limite dos voltamogramas da Figura 5.1, deslocando-os no eixo horizontal de potencial. A Figura 5.3 mostra a variação dos valores do potencial de meia-onda ($E_{1/2}$) e do potencial do início dos patamares de corrente limite (E_{Pat}) em função do pH.

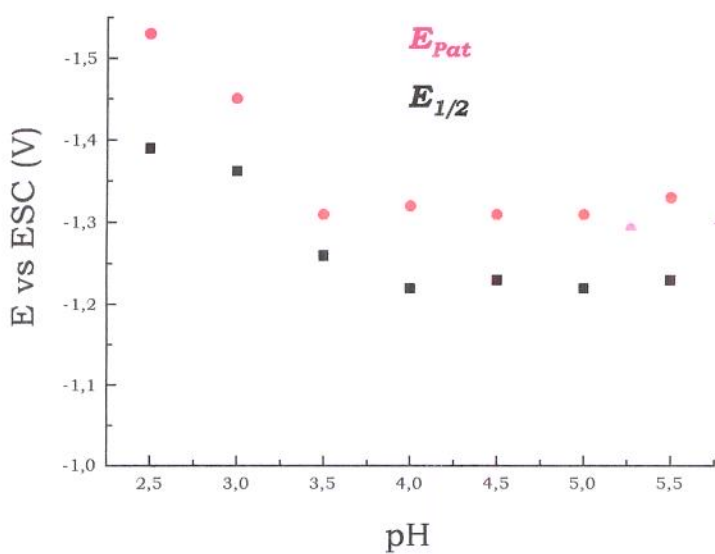


Figura 5.3 - Variação dos valores de $E_{1/2}$ e E_{Pat} em função do pH. Valores de potencial retirados das Figuras A.1 a A.6.

Da mesma forma que o gráfico de Levich (I_L vs $f^{1/2}$), onde em valores de pH superiores a 4,0 , os coeficientes angulares obtidos na Figura 5.2 tornam-se praticamente constantes, os potenciais $E_{1/2}$ e E_{Pat} também mantêm-se constantes a partir desta mesma faixa de pH. Com base nessas observações, pode-se afirmar que o processo de eletrodeposição de zinco em meio ácido não sofre mais influência do pH a partir de valores superiores a 4,0 (dentro da faixa de pH estudada).

O objetivo desta análise é determinar uma faixa ótima de potencial e pH da solução a ser empregada na célula eletrolítica, com a intenção de se obter o maior rendimento catódico na remoção do Zn(II). Observa-se que, a partir do pH=4,0 , a contribuição da redução dos íons hidrogênio

para a corrente total do sistema permanece constante e com valores inferiores aos observados a valores de pH mais baixos (mais ácidos).

A partir das análises dos voltamogramas e das considerações referidas, assumiu-se o potencial de -1,35 V vs ECS como potencial de trabalho a ser aplicado na célula eletrolítica, pois a esse valor o processo de eletrodeposição do Zn(II) no meio escolhido é controlado pelo mecanismo de transporte de massa. Além disso, valores de pH superiores a 4,0 parecem ser mais indicados para a remoção do zinco.

5.2 A Célula Eletrolítica para a remoção de Zn(II)

Nos ensaios realizados com a célula eletrolítica, empregando-se a eletrólise a potencial constante, foram avaliadas as eficiências de remoção de Zn(II) em diferentes condições, sendo estas: pH inicial do eletrólito, porosidade do catodo e vazão da solução. Deve-se ressaltar que o valor de potencial aplicado ao sistema a partir de uma fonte externa, foi de 8,5 V, e que esse valor foi obtido acoplando-se ao mesmo um multímetro digital com as saídas conectadas diretamente nos contatos dos eletrodos (o valor aplicado pelo potenciostato/galvanostato de -1,35 V vs ECS correspondeu a uma diferença de potencial de 8,5 V entre as placas anódicas e a catódica). Nas Figuras 5.4 a 5.6 são apresentados graficamente os resultados obtidos para a remoção de zinco com a célula eletrolítica, em função do pH inicial do eletrólito, da porosidade do cátodo e da vazão da solução, respectivamente. As concentrações de Zn(II) nas soluções amostradas foram determinadas através da espectrofotometria de absorção atômica. Nestas figuras, utilizou-se a variação da concentração normalizada ($C_{(t)}/C_{(0)}$) em função do tempo para facilitar a comparação, sendo que as concentrações reais ($C_{(t)}$) e as concentrações iniciais ($C_{(0)}$) das soluções utilizadas, em cada ensaio com a célula eletrolítica, são apresentadas nas Tabelas B.1 a B.3 do Apêndice B.

Em uma primeira série de experimentos, investigou-se a influência do pH do católito na eficiência do processo de remoção do Zn(II). Para tal

empregou-se um catodo com porosidade de 80 ppi e uma vazão de 120 L/h. Estes dois valores foram escolhidos por se tratarem de valores “ótimos” obtidos em um trabalho anterior dedicado à remoção do chumbo^[6]. Como resultado, a Figura 5.4 mostra o decaimento da concentração metálica em função do tempo de recirculação. Os valores de pH estudados foram: 2,5; 4,0 e 5,5.

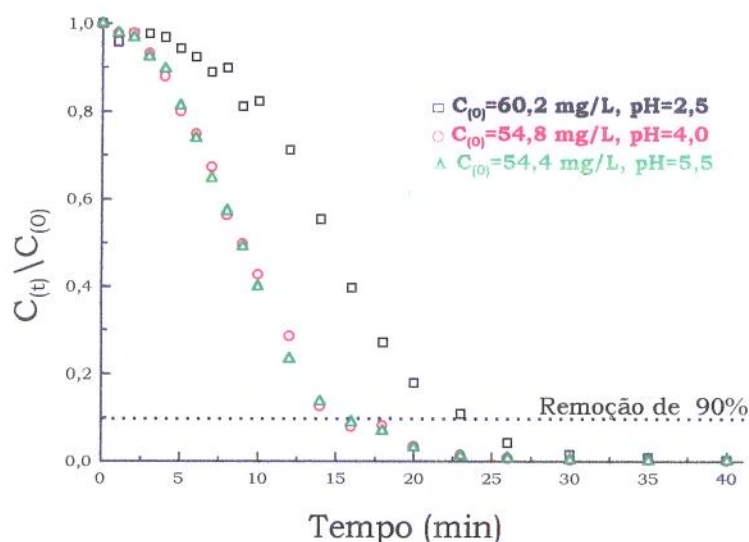


Figura 5.4 - Efeito do pH inicial do eletrólito sobre o decaimento da concentração de Zn(II) durante a eletrólise ((C_t/C_0) vs t) - (porosidade do cátodo de 80 ppi e vazão de 120 L/h)).

Observa-se, ainda nesta figura, que a partir de pH 4,0 não há alteração na velocidade de remoção do Zn(II). Para a remoção de 90% do Zn(II) foram gastos 16 minutos, a valores de pH 4,0 e 5,5 , enquanto que para o pH 2,5 foram necessários 23 minutos para se conseguir o mesmo resultado. Estes resultados confirmam a análise feita anteriormente onde os coeficientes angulares do gráfico de Levich (Figura 5.2) e os potenciais de meia onda (Figura 5.3) permanecem constantes a partir do pH 4,0. Com base nessas considerações e no fato de que o pH 5,5 é o mais próximo de um efluente galvânico oriundo de uma instalação de zincagem ácida, a partir desse ponto todos os ensaios foram feitos a esse valor de pH.

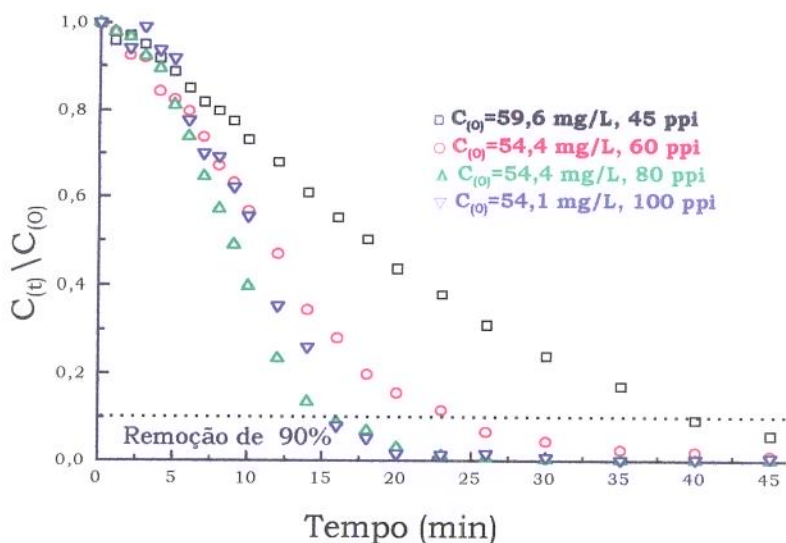


Figura 5.5 - Efeito da porosidade do catodo sobre o decaimento da concentração de Zn(II) durante a eletrólise ($C(t)/C(0)$ vs t) - (vazão de 120 L/h e pH 5,5).

No estudo do efeito da variação da porosidade do catodo, fixou-se a vazão (120 L/h) e o pH inicial (pH=5,5) dos eletrólitos. Nota-se, na figura 5.5, que o catodo com porosidade de 80 ppi apresenta uma performance nitidamente superior na remoção de Zn(II), quando comparado com os de porosidade de 45 e 60 ppi. No caso do catodo com porosidade nominal de 100 ppi, pode-se considerar que o mesmo apresenta uma eficiência equivalente ao de 80 ppi (provavelmente devido à porosidade real deste estar próxima do cátodo com porosidade nominal de 80 ppi). O aumento da eficiência da célula com o aumento da porosidade pode ser observada quando comparamos as curvas de decaimento da concentração de Zn(II). Este fato é decorrente do aumento de área disponível para a reação, com o aumento da porosidade. O valor de $C(t)/C(0)$ igual a 0,1 (90% de remoção) e correspondente a aproximadamente 5 mg/L de Zn(II), foi atingido em 40, 23, 16 e 16 minutos para os respectivos valores de porosidade: 45 , 60, 80 e 100 ppi.

Na avaliação do efeito da vazão do eletrólito sobre a remoção do Zn(II), utilizou-se um catodo com porosidade de 80 ppi em um pH de 5,5. Observa-se, na Figura 5.6, que a 120 L/h obteve-se a melhor

performance, e que valores de vazão superiores a este não alteram significativamente a eficiência de remoção do Zn(II).

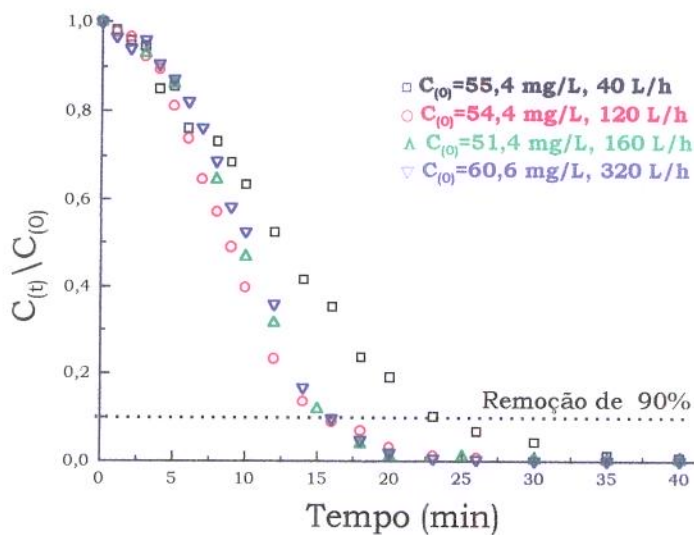


Figura 5.6 - Efeito da vazão do eletrólito sobre o decaimento da concentração de Zn(II) durante a eletrólise ($C(t)/C(0)$ vs t) - (porosidade de 80 ppi e pH 5,5)).

Em todas as curvas de remoção de Zn(II) ($C(t)/C(0)$ vs t) observa-se um comportamento exponencial para o decaimento da concentração em função do tempo. Esse comportamento fica melhor caracterizado quando observamos os gráficos, nas Figuras 5.7 a 5.9, do logaritmo natural da concentração normalizada em função do tempo de eletrólise ($\ln(C(t)/C(0))$ vs t). Nestas figuras, o intervalo de tempo analisado está restrito a um intervalo de 10 a 30 minutos de experimento. Fora deste intervalo, observou-se um desvio da linearidade nessas curvas.

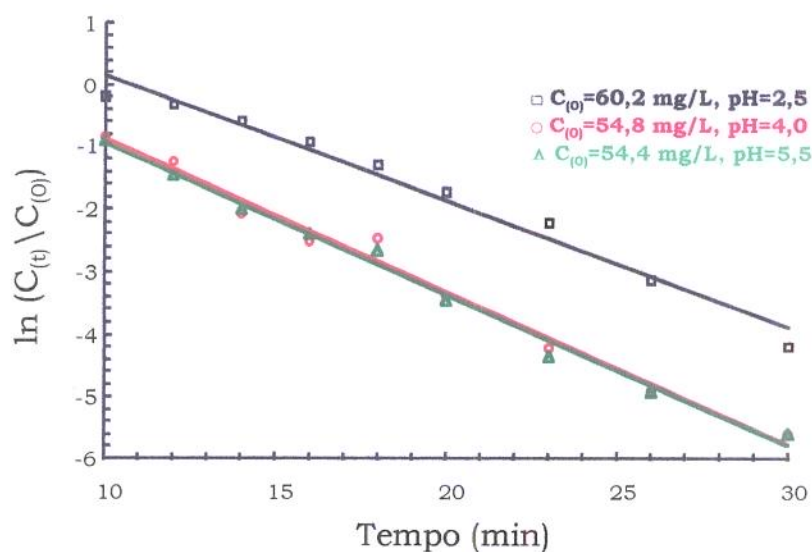


Figura 5.7 - Efeito do pH inicial do eletrólito sobre o decaimento da concentração de Zn(II) durante a eletrólise ($\ln(C_t/C_0)$ vs t) - (porosidade do cátodo de 80 ppi e vazão de 120 L/h). Valores retirados da Figura 5.4.

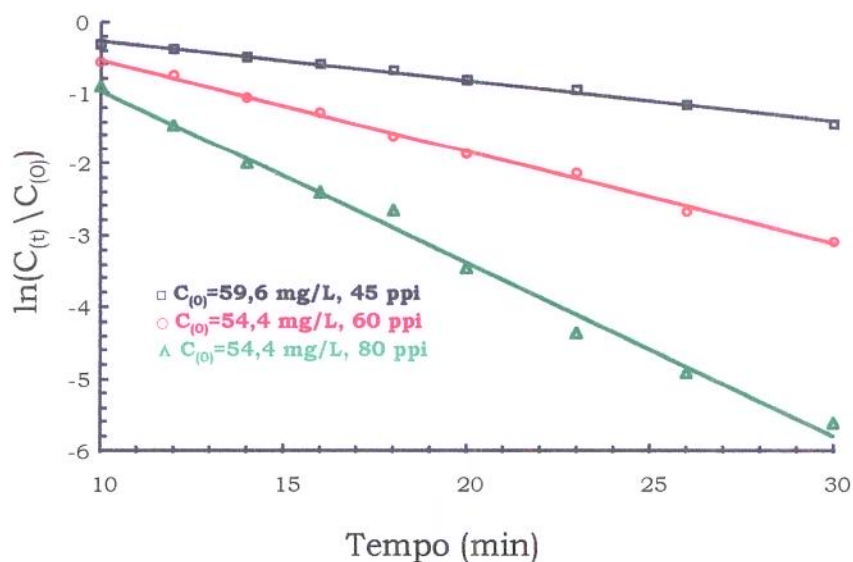


Figura 5.8 - Efeito da porosidade do catodo sobre o decaimento da concentração de Zn(II) durante a eletrólise ($\ln(C_t/C_0)$ vs t) - (vazão de 120 L/h e pH 5,5). Valores retirados da Figura 5.5.

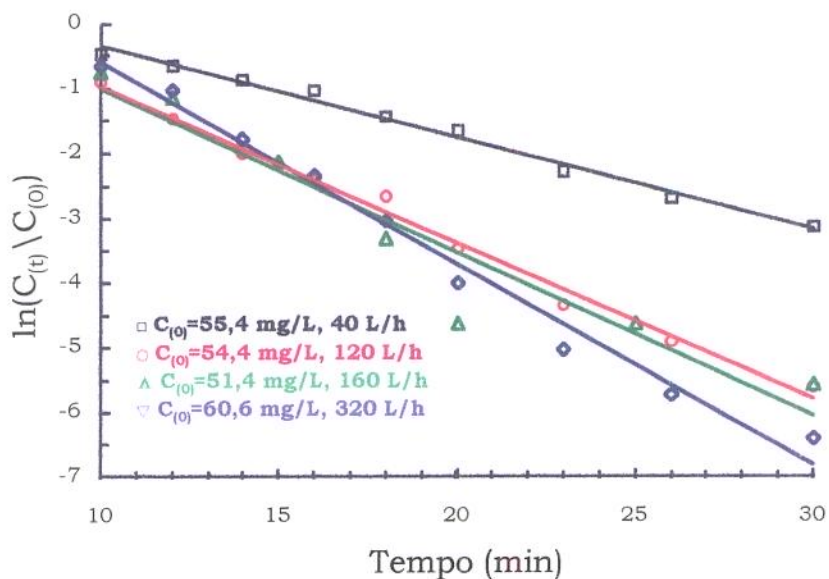


Figura 5.9 - Efeito da vazão do eletrólito sobre o decaimento da concentração de Zn(II) durante a eletrólise ($\ln(C_t/C_0)$ vs t) - (porosidade de 80 ppi e pH 5,5). Valores retirados da Figura 5.6.

Este efeito é devido, provavelmente, ao processo de nucleação e crescimento do metal na superfície do catodo nos primeiros instantes da polarização. O tempo necessário à formação e estabilização dos núcleos para posterior coalescimento (intersecção física) e crescimento causam um atraso no início do processo de remoção do zinco. No final, após 30 minutos, a eficiência do processo cai drasticamente em função da acentuada redução do teor metálico no eletrólito, causando um desvio da linearidade no gráficos apresentados nas Figuras 5.7 a 5.9.

A linearidade das curvas $\ln(C_t/C_0)$ vs t demonstra nitidamente o comportamento exponencial do decaimento no intervalo de tempo de 10 a 30 minutos. Esse comportamento coincide com o previsto pela equação 3.15 do capítulo 3. Além disso, outros autores já citaram essa relação exponencial para a eficiência de remoção de metais em meios aquosos e em baixas concentrações, como é o caso de PLETCHER et. Al.^[7] em 1991.

Segundo o estudo desses autores, a corrente limite para a redução do metal na superfície do eletrodo tridimensional, na região de potencial

onde o processo é controlado pelo transporte de massa, é dada pela expressão^[7]:

$$I_L = nFV_e k_m A_e C \quad (5.1)$$

Onde: V_e é volume do catodo, k_m é o coeficiente de transferência de massa e A_e é a área específica do catodo.

Considerando-se que o sistema utilizado no estudo de PLETCHER et. Al. era similar ao usado neste trabalho, utilizamos a mesma equação proposta por esses autores para expressar o comportamento do decaimento da concentração do íon metálico, sendo esta^[7]:

$$C_{(t)} = C_{(0)} \exp(-V_e k_m A_e t / V_r) \quad (5.2)$$

ou na forma logarítmica:

$$\ln(C_{(t)} / C_{(0)}) = -V_e k_m A_e t / V_r \quad (5.3)$$

Sendo V_r o volume total de eletrólito utilizado em cada experimento.

A partir dos coeficientes angulares (a) das curvas das Figuras 5.7 a 5.9 ($\ln(C_{(t)}/C_{(0)})$ vs t), pode-se empregar a equação 5.3 para estimar os valores de k_m para cada experimento da célula eletrolítica, aplicando-se, para isto, os valores aproximados de A_e fornecidos pelo fabricante^[8] (tabela 5.1) e o volume do catodo ($V_e=95,3 \text{ cm}^3$). O coeficiente angular dessas curvas é representado pela expressão 5.4:

$$a = (-V_e k_m A_e / V_r) \quad (5.4)$$

Nas Tabelas B.4 a B.6 do Apêndice B são apresentados os valores dos coeficientes angulares (a) obtidos.

A seguir, são mostrados os valores aproximados de k_m , para a avaliação do efeito do pH, da porosidade e da vazão do eletrólito, considerando-se os valores de A_e apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Área específica dos catodos de diferentes porosidades^[8].

Porosidade (ppi)	45	60	80
Área específica (cm ² /cm ³)	27,2	37,4	51,2

Tabela 5.2 - Estimativa de K_m para os diferentes valores de pH inicial do eletrólito.

Porosidades de 80 ppi e vazão de 120 /h.

pH	2,5	4,0	5,5
K_m (cm/min)	0,145	0,174	0,173

Tabela 5.3 - Estimativa de K_m para as diferentes porosidades do catodo.

Vazão de 120 L/h e pH=5,5.

Porosidade (ppi)	45	60	80
K_m (cm/min)	0,075	0,127	0,173

Tabela 5.4 - Estimativa de K_m para as diferentes vazões do eletrólito.

Porosidade de 80 ppi e pH=5,5.

Vazão (L/h)	40	120	160	320
K_m (cm/min)	0,101	0,173	0,180	0,223

Observa-se, nas Tabelas 5.2 a 5.4, que o valor de k_m aumenta com o pH, ficando constante a partir de 4,0. No entanto, a porosidade e a vazão têm um efeito marcante sobre o coeficiente de transporte de massa, sendo que em ambos os casos, o aumento da porosidade e da vazão contribuem para um aumento do valor de k_m . Esses valores de k_m são da mesma ordem de grandeza que os valores encontrados por WIDNER^[9] para a remoção de chumbo utilizando o mesmo sistema de célula eletrolítica. Deve-se ressaltar ainda, que nas condições de 80 ppi, 120 L/h e pH=5,5 , a remoção de 90% do metal foi atingida em 16 minutos e com um

rendimento catódico de aproximadamente 39%. Esse valor é muito superior ao rendimento observado para a remoção de chumbo (18%)^[6].

Referências Bibliográficas

- [1] McBRENN, J.; GANNON, E.; Electrodeposition of zinc on glassy carbon from ZnCl_2 and ZnBr_2 Electrolytes. *Journal of Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology*; V. 130; nº 8; p. 1667-1670; Aug./1983.
- [2] SONNEVELD, P. J.; VISSCHER, W.; BARENDRECHT, E.; Nucleation and growth of zinc on a glassy carbon electrode from a zincate. *Electrochimica Acta*; V. 37; nº 7; p. 1199-1205; 1992.
- [3] HURLEN, T.; FISCHER, K. P.; Kinetics of $\text{Zn}/\text{Zn(II)}$ Reactions in acidified solutions of potassium chloride. *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*; V.61; p.165-173; 1975
- [4] GREEF, R.; PEAT, R.; PETER, L. M.; PLETCHER, D.; ROBISON, J.; Instrumental Methods in Electrochemistry; 2ª. ed.; Ellis Horwood Limited; 442 p.; 1990.
- [5] PLETCHER, D.; A First Course in Electrode Processes; 1ª. ed.; The Electrochemical Consultancy; 274 p.; 1991.
- [6] WIDNER, R. C.; SOUSA, M. F. B.; BERTAZZOLI, R.; A study of the electrolytic removal of lead using a flow-through cell with a reticulated vitreous carbon cathode. *Journal of Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology*; Submetido em Jun/96.
- [7] PLETCHER, D.; WHYTE, I.; WALSH, F. C.; Reticulated vitreous carbon for metal ion removal from process stream - Part I: Mass transport studies. *Journal of Applied Electrochemistry*; V.21; p.659-666; 1991.

- [8] RETICULATED VITREOUS CARBON - An exciting new material.
Bulletin Chemotronics International Ann-Arbor, Michigan.
- [9] WIDNER,.R.C.; Desenvolvimento de uma célula eletrolítica com
catodo poroso para remoção de chumbo em descartes aquosos.
Dissertação de Mestrado; FEM/UNICAMP; 1995.

CAPÍTULO 6

REMOÇÃO DE ZINCO DE UMA AMOSTRA REAL

Este capítulo é dedicado à apresentação dos resultados obtidos com a aplicação dos valores “ótimos”, apresentados no capítulo anterior, na remoção de zinco em um efluente aquoso real, advindo de uma linha automatizada de zincagem ácida. Além disso, procurou-se caracterizar o catodo empregado neste ensaio, utilizando-se a Tomografia Computadorizada de Raios-X.

6.1 A Análise de uma Amostra Real

Concluída a fase de estudo e otimização das condições operacionais da célula eletrolítica para a remoção de Zn(II) de efluentes aquosos sintéticos, realizou-se um ensaio com uma amostra real de um efluente coletado, na saída da primeira água de lavagem de peças de uma linha automatizada de zincagem ácida, fornecida pela empresa Freios Varga.

Inicialmente, utilizou-se a voltametria hidrodinâmica com o intuito de verificar se o potencial usado para o efluente sintético também poderia ser empregado com o real, ou seja, verificou-se a partir de qual valor de potencial o processo de deposição é controlado pelo transporte de massa. Nesse ensaio, usou-se uma amostra real contendo 152,8 mg/L de Zn(II) em $\text{pH}=5,5$. Com exceção da faixa de potencial utilizada (-0,4 a -1,5 V vs ECS), as demais condições experimentais foram mantidas. Na Figura 6.1 são mostrados os voltamogramas obtidos:

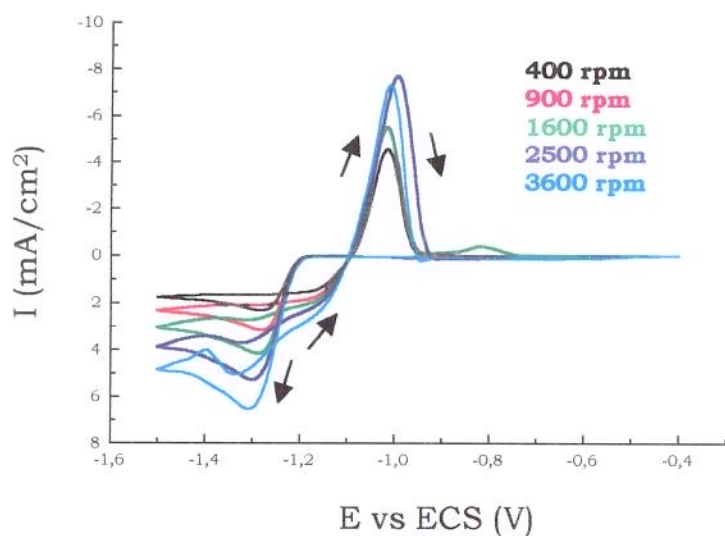


Figura 6.1 - Voltamogramas hidrodinâmicos cíclicos obtidos com um eletrodo de carbono vítreo rotatório. Intervalo de potencial de -0,4 a -1,5 V vs ECS, a uma velocidade de varredura de 2 mV/s. Amostra real contendo 152,8 mg/L de Zn(II) a pH 5,5.

A possibilidade de usar o potencial de 8,5 V na fonte externa (correspondendo a -1,35 V vs ECS no potenciostato/galvanostato), aplicado nos ensaios com o efluente simulado, também com o efluente real, foi verificada avaliando-se o comportamento da corrente limite em função da raiz quadrada da frequência de rotação do eletrodo, segundo a equação 3.9 (capítulo 3). Na Figura 6.2 é apresentado o gráfico de I_L vs $f^{1/2}$.

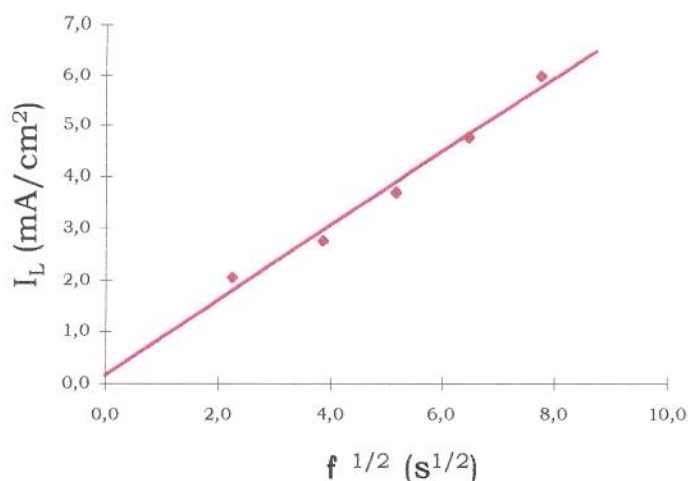


Figura 6.2 - comportamento da corrente limite em função da raiz quadrada da frequência de rotação (I_L vs $f^{1/2}$). Valores obtidos a partir da Figura 6.1.

Observando-se esta figura, pode-se afirmar que no potencial escolhido, o processo é controlado pelo transporte de massa, possibilitando o uso desse valor de potencial na célula eletrolítica. Nenhum outro tipo de análise foi feita, além da determinação da concentração de zinco na amostra.

O ensaio de remoção de Zn(II) do efluente real foi realizado sob as condições operacionais assumidas como ótimas, a partir dos ensaios com o efluente simulado, e estas condições foram: pH inicial do eletrólito igual a 5,5 , catodo com porosidade de 80 ppi e vazão dos eletrólitos (católito e anólito) de 120 L/h. Como anólito utilizou-se a mesma solução dos ensaios com o efluente sintético. A Figura 6.3 apresenta o decaimento da concentração normalizada em função do tempo de eletrólise ((C/C_o) vs t).

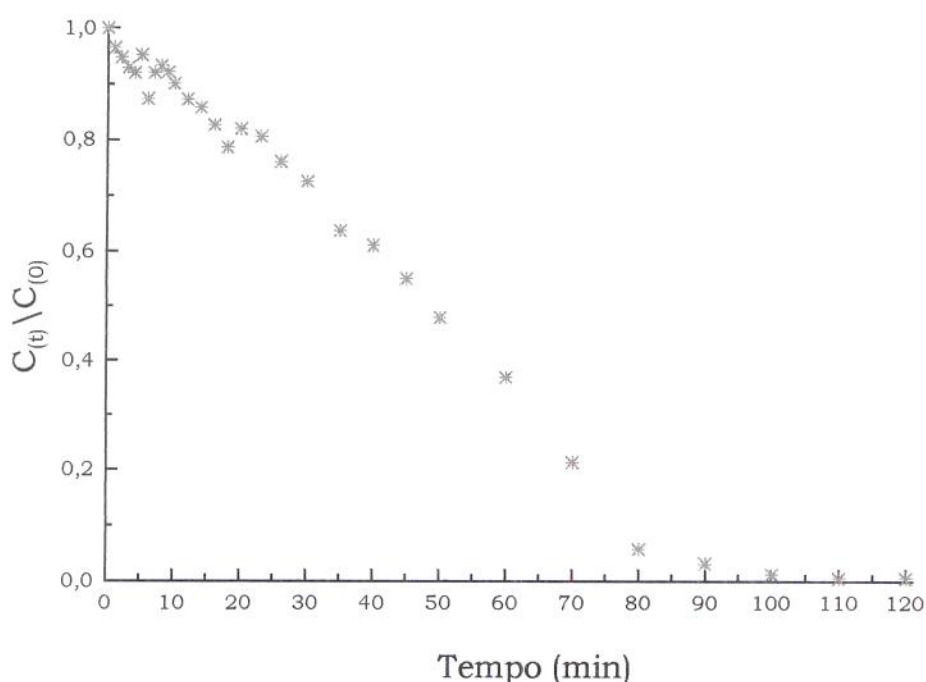


Figura 6.3 - Decaimento da concentração de Zn(II) em função do tempo ($C(t)/C(0)$ vs t) - (porosidade de 80 ppi, vazão de 120 L/h e pH 5,5).

Observa-se nesta figura, que a concentração normalizada de Zn(II) diminui com o tempo de eletrólise. Em 80 minutos a concentração de Zn(II) havia sido reduzida a 10% de seu valor inicial, e a partir de 110 minutos a concentração chegou a 1 mg/L, permanecendo constante.

No entanto, quando comparamos os resultados obtidos para os efluentes sintéticos (Figuras 5.5 e 5.6) com o perfil de decaimento da concentração de Zn(II) (Figura 6.3), observa-se que a velocidade de remoção não se comporta de forma exponencial. Neste último, o decaimento é praticamente linear até 80 minutos.

Em função deste comportamento, levantou-se a hipótese de que a reação de redução do Zn(II) no interior do catodo poroso não é controlada totalmente pelo mecanismo de transporte de massa. A operação de uma célula eletrolítica é criticamente dependente da distribuição de potencial no interior da esponja e pode influir diretamente na penetração da corrente limite. Sabe-se que o perfil exponencial de decaimento da

concentração (equação 5.2) só é observado quando a densidade de corrente aplicada é correspondente à corrente limite (equação 5.1).

Para observar, indiretamente, a distribuição de corrente no interior do eletrodo poroso selecionou-se a técnica de Tomografia, que fornece a distribuição do zinco metálico imobilizado na esponja.

6.2 A Análise Tomográfica

A Tomografia Computadorizada de Raios-X, uma técnica que fornece imagens seccionais de um objeto, foi empregada para determinar a distribuição dos depósitos metálicos no interior do catodo. Nesta técnica, a amostra é atravessada por um feixe de raios-X, e o grau de atenuação do feixe apresenta um atributo numérico denominado coeficiente tomográfico (H). Quanto maior a densidade do material, maior a atenuação e, conseqüentemente, maior o coeficiente tomográfico. Como exemplo, os materiais metálicos apresentam maior coeficiente tomográfico (maior atenuação) do que os materiais poliméricos^[1]. A Figura 6.4 mostra esquematicamente as regiões tomografadas do catodo (“fatias”) em função da profundidade do mesmo.

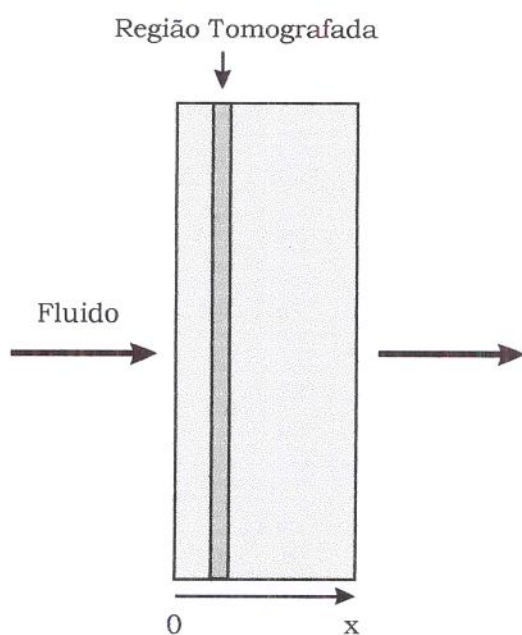


Figura 6.4 - Representação esquemática da vista lateral do catodo.

Nas imagens geradas por esta técnica, a partir de um Tomógrafo Médico modelo GE 9800, o grau de atenuação é associado a tons de cinza que variam do preto (fraca atenuação ou baixa densidade) até o branco (forte atenuação ou alta densidade). Essas análises foram feitas a partir da face na qual o fluido penetrava no eletrodo (ponto 0) até a face de saída (ponto x). As imagens tomográficas do catodo, após a remoção do zinco, foram tomadas a cada 1,5 mm de profundidade a partir da superfície (ponto 0). Para efeito de comparação, a Figura 6.5 apresenta a tomografia da esponja de carbono vítreo sem zinco, obtida com o mesmo brilho e contraste das tomografias seguintes, que contêm zinco.

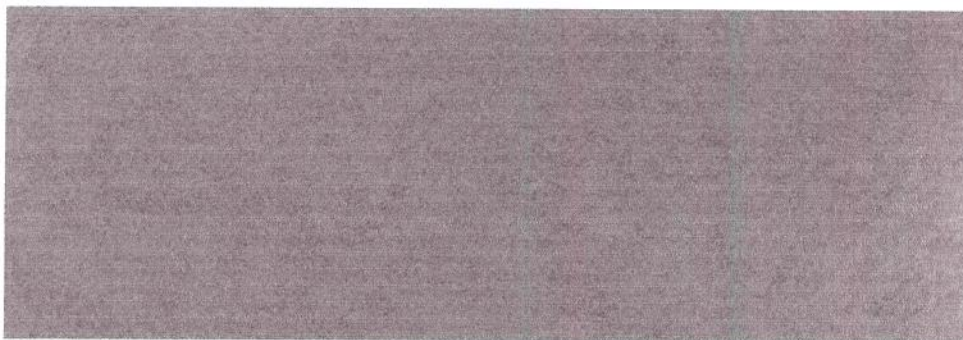


Figura 6.5 - Imagem tomográfica de um eletrodo sem depósitos metálicos.

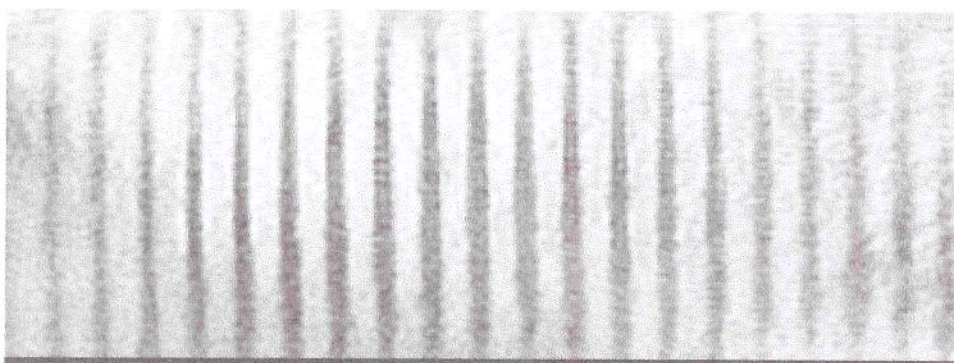


Figura 6.6 - Imagem tomográfica do eletrodo em $x=0,0$ mm.

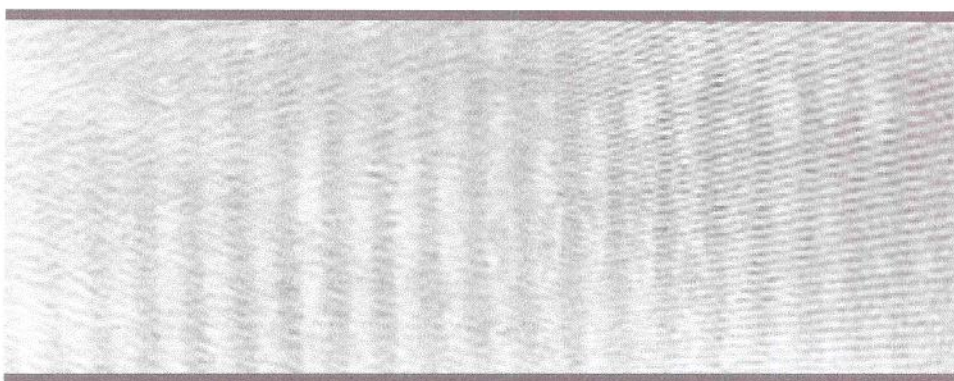


Figura 6.7 - Imagem tomográfica do eletrodo em $x=1,5$ mm.

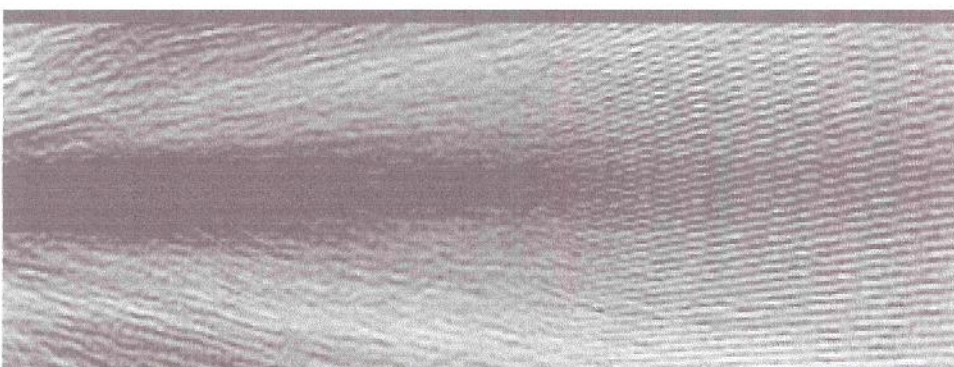


Figura 6.8 - Imagem tomográfica do eletrodo em $x=3,0$ mm.

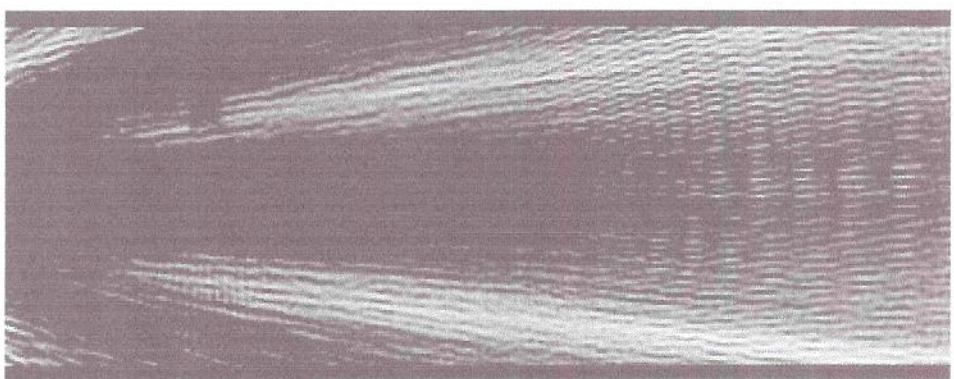


Figura 6.9 - Imagem tomográfica do eletrodo em $x=4,5$ mm.

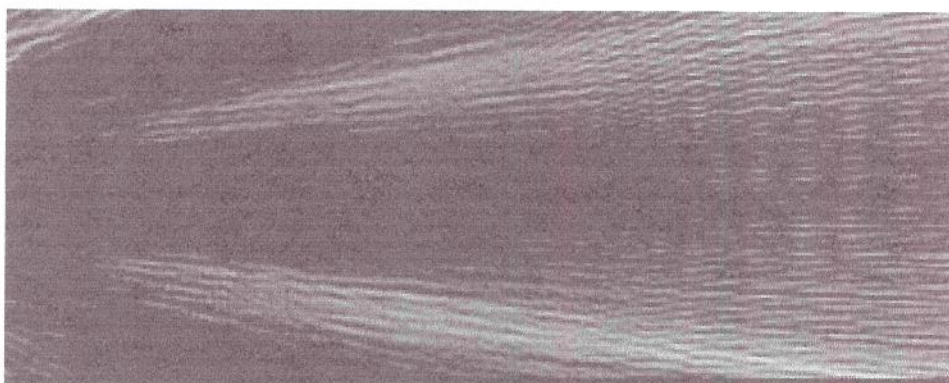


Figura 6.10 - Imagem tomográfica do eletrodo em $x=6,0$ mm.

A Figura 6.6 corresponde à superfície externa do catodo onde está localizada a maior quantidade de zinco metálico. As faixas paralelas no sentido vertical são as “sombras” do campo elétrico provocadas pelo difusor de fluxo (Figura 4.3).

Comparando-se as Figuras 6.6 a 6.10, observa-se nitidamente um escurecimento das imagens com o aumento da profundidade, indicando uma diminuição gradativa da massa de zinco metálico depositado nessas regiões. Esse comportamento, de decaimento da densidade, foi observado até o centro do eletrodo ($x=6,0$ mm), sendo que a partir desse ponto, notou-se um aumento gradativo na tonalidade das imagens até atingir em $x=12,0$ mm, valores próximos aos do ponto $x=0,0$ mm. Este comportamento pode ser explicado pela natureza do projeto da célula, na forma de “sanduíche”, onde o catodo está localizado entre dois anodos, conforme se observa esquematicamente na Figura 6.11. Na Tabela 6.1 são apresentados os valores dos coeficientes tomográficos médios para cada imagem, descontando-se o valor obtido para o carbono vítreo reticulado, sem depósitos de zinco metálico ($H_{\text{CARBONO VÍTREO}}=73,7$)

Tabela 6.1 - Coeficientes tomográficos médios obtidos em função da profundidade.

Profundidade (mm)	Coeficiente tomográfico médio (H)
0,0	267,7
1,5	256,6
3,0	135,4
4,5	90,8
6,0	84,0
7,5	144,4
9,0	203,9
10,5	294,3
12,0	266,5

Os valores do coeficiente tomográfico médio de cada imagem podem ser convertidos em densidade, através da equação 6.1^[2]:

$$1H = (2,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-3} \text{ g / cm}^3 \quad (6.1)$$

Para o cálculo da massa de zinco metálico, a partir da equação 6.1, assumiu-se que a distribuição dos depósitos metálicos em cada “fatia” é uniforme e que o valor do coeficiente tomográfico determinado experimentalmente em um volume de 2.052 mm³ (área de 1.368 mm² e espessura de 1,5 mm) é o mesmo para toda a “fatia”, com um volume de 11.250 mm³ (área de 7.500 mm² e profundidade de 1,5 mm). No entanto, essas considerações provocam erros, pois a distribuição real do metal não é totalmente uniforme sobre toda a “fatia”, além disso, a área real é muito maior do que a área aparente considerada. Porém, isso não altera o perfil inicial da distribuição dos coeficientes tomográficos.

Os valores aproximados de massa dos depósitos em cada “fatia”, obtidos a partir da correlação entre o coeficiente tomográfico e a densidade, considerando-se um volume de vazios de aproximadamente 95%, podem ser aplicados na equação de Faraday (equação 6.2) para a

eletrólise, obtendo-se a carga (Q) correspondente^[3], sendo E_q o equivalente-grama do metal depositado e, m, a massa de zinco.

$$Q = \frac{mF}{E_q} \tag{6.2}$$

A carga utilizada para a eletrólise pode ser expressa em corrente, segundo a expressão:

$$Q = I.t \tag{6.3}$$

Na Figura 6.11 é mostrada a variação de densidade de corrente em função da profundidade do eletrodo, calculada a partir dos valores dos coeficientes tomográficos médios apresentados na Tabela 6.1.

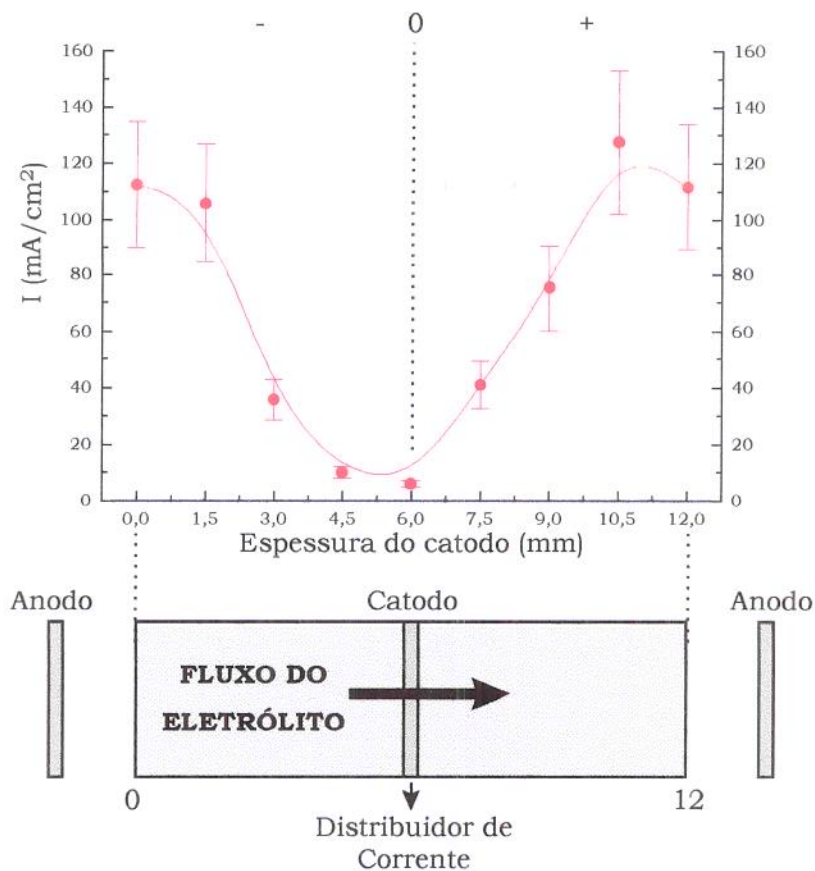


Figura 6.11 - Perfil da penetração da corrente no catodo em função da espessura do mesmo.

Observa-se nesta figura que as maiores densidades de corrente encontram-se distribuídas em duas faixas, com aproximadamente 1,5 mm de espessura cada uma, localizadas a partir das “faces” do eletrodo. Aparentemente, a eletrólise sob corrente limite é mantida apenas nessas duas regiões (de 0,0 a 1,5 mm e de 10,5 a 12,0 mm). Fora dessas faixas, entre 4,0 e 9,0 mm de espessura, a densidade de corrente decai a valores próximos a zero, indicando uma baixa eficiência de remoção. Com base nessas considerações pode-se afirmar que em espessuras superiores a 1,5 mm, assumindo-se que o catodo pode ser dividido em duas partes em torno do difusor de corrente, o sistema trabalha em correntes inferiores à corrente limite.

A condutividade do efluente real pode ser um dos fatores limitantes da penetração da densidade de corrente no catodo. O efluente sintético utilizado no capítulo 5 possuía uma condutividade de aproximadamente 13,0 mS/cm, enquanto que a amostra real apenas 4,0 mS/cm. Mesmo que a distribuição de potencial seja uniforme no interior do eletrodo, no caso do efluente real, a penetração da densidade de corrente pode estar limitada pela queda ôhmica no eletrólito devido à sua menor condutividade, e assim, a corrente vai diminuindo com o aumento da profundidade do eletrodo. Isto faz com que a reação de redução deixe de ser controlada totalmente por transporte de massa ao longo da espessura do eletrodo. Este tipo de comportamento já foi tratado, do ponto de vista teórico, anteriormente^[4,5] :

Segundo a literatura, em um sistema do tipo “Flow-through”, a espessura ideal do catodo (p) pode ser calculada pela expressão 6.4:

$$p = \sqrt{\frac{2ek_s\Delta\eta}{nFA_e k_m C_0}} \quad (6.4)$$

nesta equação, são utilizados alguns parâmetros como o volume de vazios do catodo (e), a condutividade da solução (k_m) e a diferença entre o

sobrepotencial de trabalho e o sobrepotencial que marca o início do patamar de corrente limite ($\Delta\eta$).

Em princípio, o valor da espessura ideal do cátodo (p) seria equivalente à espessura de penetração da corrente limite no eletrodo. Utilizando-se esse modelo teórico, chega-se a uma espessura ideal para o catodo, nessas condições, de aproximadamente 3,2 mm. Esse valor é muito superior ao encontrado experimentalmente. A Figura 6.11 demonstra que a penetração da corrente limite é de apenas 1,5 mm.

O fato da equação 6.4 fornecer valores superiores aos valores reais já foi observado por DOHERTY et. Al.^[6]. Quando existe a suspeita de que o processo não é controlado completamente pelo mecanismo de transporte de massa, o cálculo da espessura ideal do catodo deve considerar a componente da corrente controlada pela troca de elétrons. DOHERTY et. Al.^[6] utilizaram a equação 3.5, que considera o controle misto da reação de redução no interior do catodo tridimensional. Usando essa equação e técnicas de cálculos recursivos, esses autores obtiveram um perfil teórico de penetração de corrente semelhante ao deste trabalho, obtido experimentalmente.

Referências Bibliográficas

- [1] MASCHIO, C.; Aplicação da tomografia computadorizada de raios-X em ensaios não-destrutivos de materiais. *Dissertação de Mestrado*; FEM/UNICAMP; Em andamento.
- [2] PERSSON, S.; How computed X-ray tomography can be used to study crosslink density in non-filled peroxide cured polyisoprene rubber; *Polymer*, V.29; n. 5; p.802-807; 1988.
- [3] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*; 2^a. ed.; John Wiley & Sons, Inc.; 720 p.; 1980.
- [4] PICKETT, D. J.; *Electrochemical Reactor Design*; 1^a. ed.; Elsevier Scientific; 1979.
- [5] STORCK, A.; ENRIQUEZ, M. A. ; *Electrochimica Acta*; V.27; p.293; 1982.
- [6] DOHERTY, T.; SUNDERLAND, J. G.; ROBERTS, E. P. L.; PICKETT, D. J.; An improved model of potential and current distribution within a flow-through porous electrode. *Electrochimica Acta*; V.41; n. 4; p.519-526; 1996

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES

As conclusões desse trabalho são apresentadas a seguir:

1. Utilizando-se a voltametria hidrodinâmica, foi possível selecionar um potencial, a ser usado na célula eletrolítica, onde a reação de redução dos íons Zn(II) em solução é controlado pelo mecanismo de transporte de massa. O valor de potencial escolhido foi de 8,5 V a partir de uma fonte externa (-1,35 V vs ECS no potenciostato/galvanostato).
2. Empregando-se ainda essa técnica, verificou-se que a influência do pH do eletrólito é constante em valores entre 4,0 e 5,5. Em valores inferiores, notou-se um aumento considerável da corrente catódica, provavelmente devido redução de íons H^+ presentes no meio, com evolução de H_2 .
3. A partir da utilização da eletrólise a potencial constante, no sistema da célula eletrolítica, verificou-se que com a diminuição do pH do eletrólito, a eficiência de remoção do zinco também diminui. Sendo assim, escolheu-se o pH de 5,5 como o valor “ótimo” para a operação da célula eletrolítica.
4. Com essa mesma técnica, concluiu-se que a vazão do eletrólito e a porosidade do catodo têm forte influência na eficiência da remoção do zinco. A eficiência do processo aumenta com o aumento da vazão até 120 L/h, acima desse valor a vazão não altera o mesmo. Com a variação da porosidade, a eficiência de remoção do metal aumenta em

função do aumento da porosidade até 80 ppi, sendo que a partir desse valor o aumento da porosidade do catodo passa a não alterar o processo. Portanto, como valores “ótimos” de vazão do eletrólito e de porosidade do catodo, escolheu-se 120 L/h e 80 ppi.

5. A remoção do zinco de um efluente sintético, nas condições consideradas ótimas, foi satisfatória. Reduziu-se o teor metálico de 55 mg/L a 5 mg/L (90% de remoção) em 16 minutos e com uma eficiência catódica de 39%.
6. A utilização de um efluente real demonstrou que o projeto da célula para a remoção eletrolítica de zinco em efluentes aquosos é adequado, e que o mesmo pode ser empregado a nível industrial após o devido redimensionamento.
7. A partir do perfil linear da curva do decaimento da concentração em função do tempo observado no efluente real, constatou-se que a condutividade do eletrólito influencia na penetração da corrente limite no interior do catodo tridimensional. A queda ôhmica, provocada pela baixa condutividade do eletrólito, pode ser responsável pela pequena penetração da corrente limite, favorecendo um controle misto para a reação de redução do zinco no interior do eletrodo. Essas constatações foram reforçadas com o uso da tomografia computadorizada de raios-X, a partir da qual obteve-se o perfil da distribuição da corrente limite no interior do eletrodo tridimensional.
8. Para a finalização deste trabalho, conclui-se que o processo para a remoção eletrolítica de zinco em efluentes aquosos foi desenvolvido com sucesso. O uso de um efluente real, advindo de uma instalação industrial de zincagem ácida, demonstrou o potencial deste sistema para a remoção do metal, e que o mesmo pode ser considerado como uma alternativa ao tratamento convencional desse tipo de efluente, com a vantagem de remover o metal sem gerar o “lodo”. A

disponibilidade de utilização desse processo a nível industrial aponta para um futuro ambiental mais “limpo”.

APÊNDICE A

VOLTAMOGRAMAS

Neste apêndice são apresentados os voltamogramas obtidos para as diferentes velocidades de rotação do eletrodo rotatório (400, 900, 1600, 2500 e 3600 rpm) nos seguintes valores de pH: 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 e 5,0.

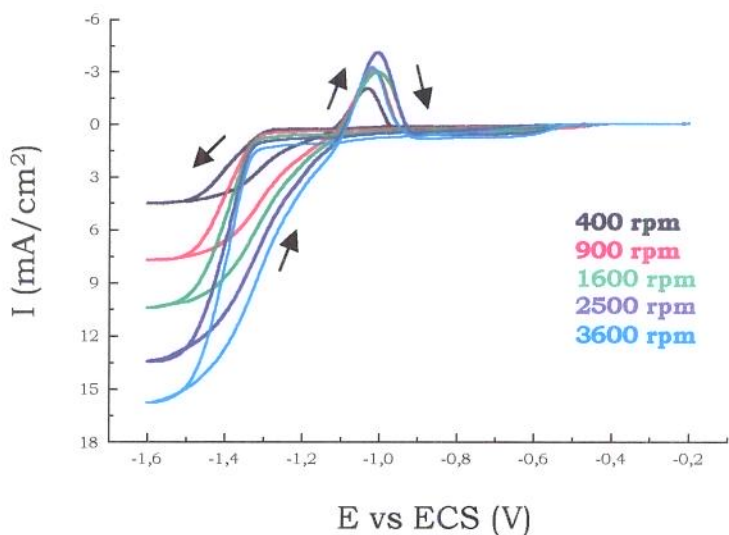


Figura A.1 - Voltamogramas hidrodinâmicos cíclicos obtidos com um eletrodo de carbono vítreo rotatório. Intervalo de potencial de -0,2 a -1,6 V vs ECS a 2 mV/s. Solução de 0,1 M de KCl e 0,1 M de H₃BO₃ contendo 50 mg/L de Zn(II) a pH 2,5.

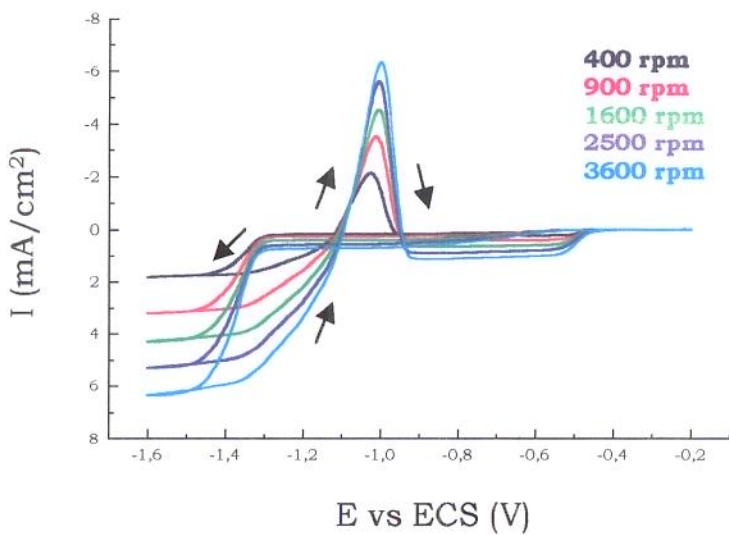


Figura A.2 - Voltamogramas hidrodinâmicos cíclicos obtidos com um eletrodo de carbono vítreo rotatório. Intervalo de potencial de -0,2 a -1,6 V vs ECS a 2 mV/s. Solução de 0,1 M de KCl e 0,1 M de H₃BO₃ contendo 50 mg/L de Zn(II) a pH 3,0.

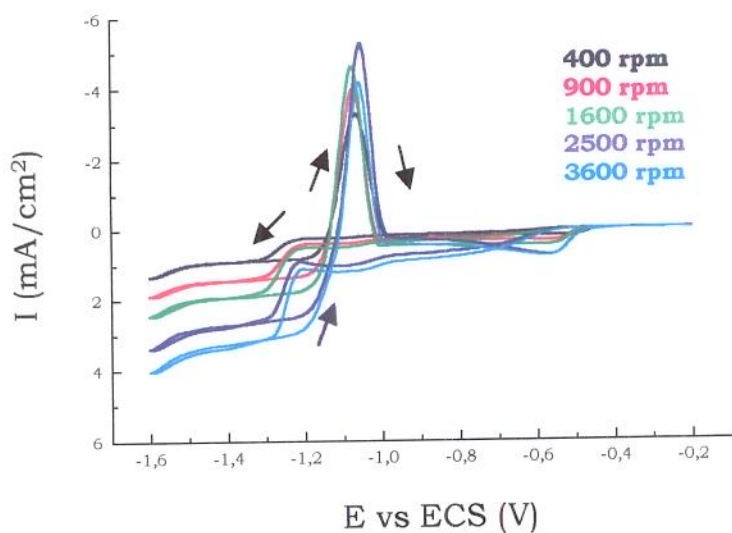


Figura A.3 - Voltamogramas hidrodinâmicos cíclicos obtidos com um eletrodo de carbono vítreo rotatório. Intervalo de potencial de -0,2 a -1,6 V vs ECS a 2 mV/s. Solução de 0,1 M de KCl e 0,1 M de H_3BO_3 contendo 50 mg/L de Zn(II) a pH 3,5.

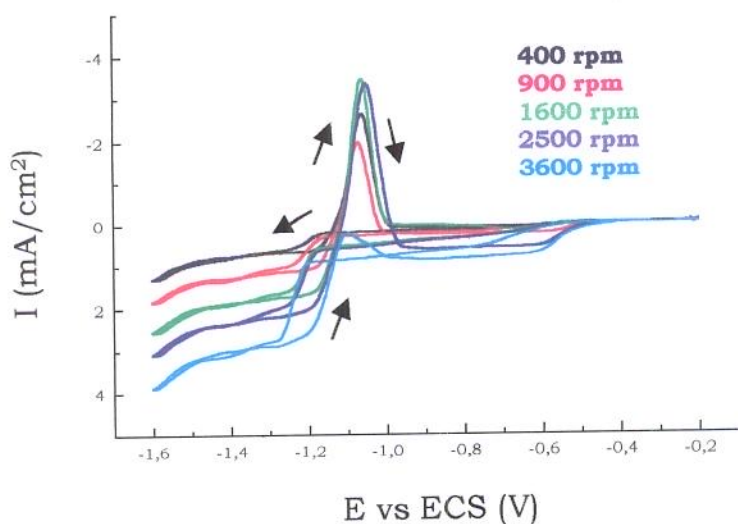


Figura A.4 - Voltamogramas hidrodinâmicos cíclicos obtidos com um eletrodo de carbono vítreo rotatório. Intervalo de potencial de -0,2 a -1,6 V vs ECS a 2 mV/s. Solução de 0,1 M de KCl e 0,1 M de H_3BO_3 contendo 50 mg/L de Zn(II) a pH 4,0.

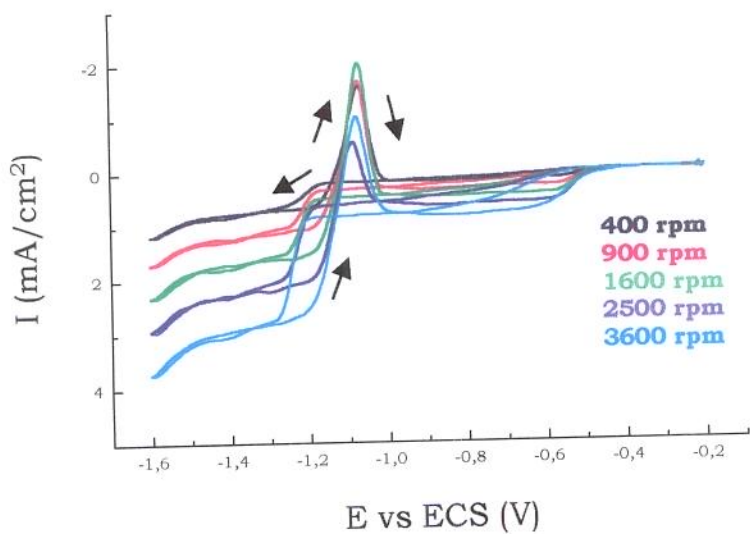


Figura A.5 - Voltamogramas hidrodinâmicos cíclicos obtidos com um eletrodo de carbono vítreo rotatório. Intervalo de potencial de -0,2 a -1,6 V vs ECS a 2 mV/s. Solução de 0,1 M de KCl e 0,1 M de H_3BO_3 contendo 50 mg/L de Zn(II) a pH 4,5.

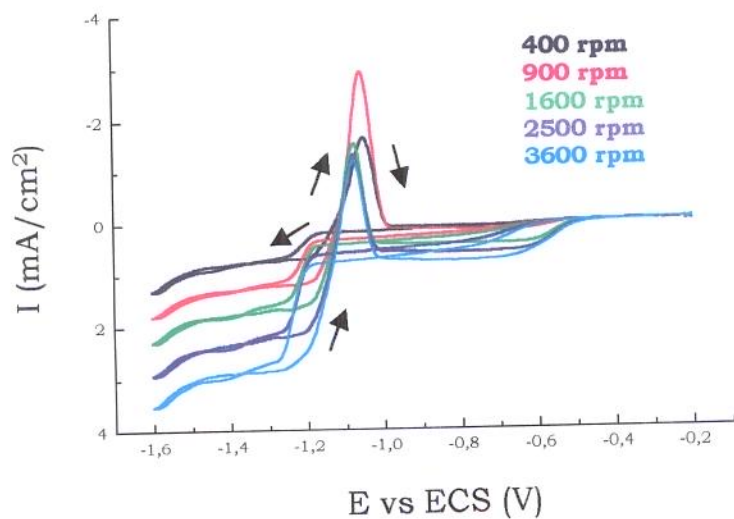


Figura A.6 - Voltamogramas hidrodinâmicos cíclicos obtidos com um eletrodo de carbono vítreo rotatório. Intervalo de potencial de -0,2 a -1,6 V vs ECS a 2 mV/s. Solução de 0,1 M de KCl e 0,1 M de H_3BO_3 contendo 50 mg/L de Zn(II) a pH 5,0.

APÊNDICE B

TABELAS

Neste apêndice são mostrados alguns resultados obtidos a partir dos ensaios feitos com a célula eletrolítica.

Tabela B.1 - Concentrações reais de Zn(II) utilizadas nos ensaios com porosidade.

Porosidade (PPI)	45	60	80	100
Concentração (mg/L) - Inicial	59,6	54,4	54,4	54,1
Concentração (mg/L) - Final	0,8	0,7	0,7	0,9
Tempo de eletrólise (min)	70	45	23	26

Tabela B.2 - Concentrações reais de Zn(II) utilizadas nos ensaios com vazão.

Vazão (L/h)	40	120	160	320
Concentração (mg/L) - Inicial	55,4	54,4	51,4	48,3
Concentração (mg/L) - Final	0,7	0,7	0,6	0,8
Tempo de eletrólise (min)	35	23	25	20

Tabela B.3 - Concentrações reais de Zn(II) utilizadas nos ensaios com pH.

pH	2,5	4,0	5,5
Concentração (mg/L) - Inicial	60,2	58,0	54,4
Concentração (mg/L) - Final	0,5	0,7	0,7
Tempo de eletrólise (min)	35	23	23

Tabela B.4 - Coeficientes angulares das curvas $\ln(I)$ vs t para os ensaios com o pH.

Valores retirados pela figura 5.7.

PH	2,5	4,0	5,5
a (min⁻¹)	-0,2017	-0,2438	-0,2412

Tabela B.5 - Coeficientes angulares das curvas $\ln(I)$ vs t para os ensaios com porosidade.

Valores retirados da figura 5.8.

Porosidade (PPI)	45	60	80
a (min⁻¹)	-0,0559	-0,1290	-0,2412

Tabela B.6 - Coeficientes angulares das curvas $\ln(I)$ vs t para os ensaios com a vazão.

Valores retirados da figura 5.9.

Vazão (L/h)	40	120	160	320
a (min⁻¹)	-0,1413	-0,2412	-0,2510	-0,3111