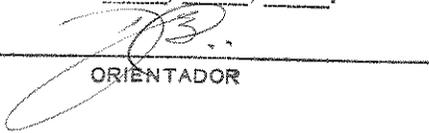


ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR Rosana Aparecida
Di Iglia E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 25/03/99.


ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

A Redução de Cr(VI) sobre Carbono

Vítreo Reticulado: Ensaios

preliminares de sua Remoção

Eletrolítica

Autor : ROSANA APARECIDA DI IGLIA

Orientador: RODNEI BERTAZZOLI

Co-orientação: M. FÁTIMA BRITO SOUSA

10/97

D54r

30631/BC

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

**A Redução de Cr(VI) sobre Carbono Vítreo
Reticulado: Ensaios preliminares de sua Remoção**

Eletrolítica

Autor : ROSANA APARECIDA DI IGLIA

Orientador: RODNEI BERTAZZOLI

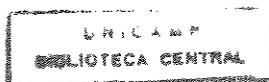
Curso: Engenharia Mecânica.

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



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

Dissertação de Mestrado

A Redução de Cr(VI) sobre Carbono Vítreo
Reticulado: Ensaio preliminares de sua Remoção
Eletrolítica

Autor : ROSANA APARECIDA DI IGLIA

Orientador: RODNEI BERTAZZOLI



Prof. Dr. RODNEI BERTAZZOLI, Presidente
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS



Profa. Dra. Ivani Aparecida Carlos
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS



Prof. Dr. Ivo M. Raimundo Júnior
Universidade Estadual de Campinas

Campinas, 25 de março de 1997

UNIVERSIDADE DE CAMPINAS
CHAMADA: UNICAMP
D. S. H. N.
Ex.
COMBO BC/30631
ROC. 28/197
C D
PREÇO R\$ 11,00
DATA 28/03/197
N.º CPD

CM-00095096-3

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

D54r Di Iglia, Rosana Aparecida
A redução de Cr(VI) sobre carbono vítreo - ensaios
preliminares de sua remoção eletrolítica / Rosana Aparecida Di
Iglia. - Campinas, SP: [s.n.], 1997.

Orientador: Rodnei Bertazzoli.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Cromo. 2. Nucleação. 3. Eletrodeposição. I. Bertazzoli,
Rodnei. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Mecânica. III. Título.

À minha família, aos Di Iglia e aos Carone, que sempre entenderam as minhas ausências e, em especial a minha Vó que ficou sem entender "o que tanto eu estudava". Ao Edmir, pelo seu amor e incentivo, e principalmente, por ser sempre o meu melhor amigo. E a Deus, pela minha vida.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli pela orientação, além da amizade, paciência e compreensão sempre presentes.

À Dr. Maria de Fátima B. Sousa pela colaboração e pelas discussões durante todo o desenvolvimento do trabalho, e também pela companhia e amizade.

Ao pessoal do LACEA: Marcos, Rosivânia, Sirlei, Paulinho, Mário e Émerson, pela colaboração e amizade do grupo, que sempre deram muita força, quando ela parecia ter acabado.

À Prof.Dr. Tereza Atvars do Instituto de Química , ao Marcio Talhavini e ao Emérson Luiz Pires, pelo auxílio e realização das análises de UV-visível.

À Dr. Rita A. Zoppi, pelo auxílio na recuperação das membranas.

À Claudia Souto Aoki e Rita Jacon por todas as vezes que me auxiliaram na realização da parte experimental.

Ao Renato Massami, pelo desenhos.

À FAPESP e ao CNPQ pela bolsa de estudo e pelo financiamento deste projeto de pesquisa.

Como não poderia faltar, às minhas grandes amigas, a mancha magenta: Anninha, Carla, Claudia, Cris, Nadja, Paula, Raquel, Rita e a Teresa, pela amizade, carinho e por terem sempre estado por perto, mesmo quando não estavam.

A todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

*“ não que por nós mesmos sejamos capazes de pensar
alguma coisa, como se partisse de nós; pelo contrário,
a nossa suficiência vem de Deus”*

2 Co 3:5

RESUMO

DI IGLIA, Rosana Aparecida, A redução de Cr(VI) sobre carbono vítreo - ensaios preliminares de sua remoção eletrolítica em efluentes aquosos, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1997.95 p. Tese (Mestrado)

O cromo, embora apresente alto potencial tóxico, é amplamente utilizado em diversos setores industriais, principalmente para acabamento de peças metálicas. A conscientização em relação às consequências da poluição ambiental, tem levado ao desenvolvimento de métodos alternativos para o tratamento destes resíduos, pois os tratamentos convencionais produzem lodos tóxicos.

O estudo da redução do Cr(VI) tem a finalidade de desenvolver um processo para a sua remoção eletrolítica em efluentes aquosos, utilizando uma célula eletrolítica com um catodo de carbono vítreo reticulado. Neste estudo, utilizou-se a voltametria cíclica para a determinação dos potenciais para as três reações que ocorrem na redução do Cr(VI). Inicialmente ocorre a redução para Cr(III) em 0,29 V vs ECS, seguida pela reação de evolução de hidrogênio em -0,79V vs ECS e, finalmente a deposição de Cr⁰ é observada em -1,15 V vs ECS. Estes dados permitiram que este sistema fosse estudado pela técnica de pulso de potencial, aplicando-se pulsos com valores de potencial que privilegiassem a reação para Cr⁰. Os eletrodepósitos foram observados por microscopia eletrônica de varredura.

A técnica de pulso de potencial demonstrou que o depósito de cromo ocorre através de um processo de nucleação progressiva de crescimento tridimensional.

Nos ensaios de remoção eletrolítica, o processo de redução do Cr(VI) mostrou rendimento muito aquém do esperado.

Cromo, eletrodeposição, nucleação

ABSTRACT

DI IGLIA, Rosana Aparecida, A redução de Cr(VI) sobre carbono vítreo - ensaios preliminares de sua remoção eletrolítica em efluentes aquosos, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1997.93 p. Tese (Mestrado)

Chromium, despite presenting a high toxic potential, is widely used in several industrial activities, especially in the finishing of metal ware. The concern for environmental issues has led to development of alternative methods for the treatment of the residues, since conventional treatments produce toxic sludge.

The study of the reduction of Cr(VI) is aimed at developing a process for its electrolytic removal from aqueous effluents, using an electrolytic cell having a reticulated vitreous carbon cathode. In this study, we have used cyclic voltammetry to determine the potentials for the three reactions that occur during the reduction of Cr(VI). Initially, the reduction to Cr(III) is observed at 0.29 V vs. ECS. This is followed by the liberation of hydrogen at - 0.79 V vs. ECS and, finally, the deposition of Cr⁰ at -1,15 V vs. ECS. Then the system was studied by the potential pulse technique. The pulse potentials were chosen in such way that favoured the reaction for Cr⁰. The electrodeposited metal was observed by scanning electron microscopy.

In the electrolytic removal essays, the process of Cr(VI) reduction showed a lower removal efficiency than was expected.

Chromium, electrodeposition, nucleation

Sumário

Capítulo 1

| | |
|---|----------|
| Introdução | 1 |
| 1.1 - Desenvolvimento e Meio Ambiente | 1 |
| 1.2- A Questão do Cromo | 2 |
| 1.3-A Principal aplicação do cromo: revestimentos metálicos | 4 |
| 1.4- A Toxicidade do Cromo | 6 |
| 1.5- A Escolha da Técnica Adequada de Tratamento | 8 |
| 1.6 - Objetivos do trabalho | 10 |

Capítulo 2

| | |
|--|-----------|
| Revisão da Literatura | 12 |
| 2.1-O processo de eletrodeposição do Cromo | 12 |
| 2.2-Um Novo Material: O Carbono Vítreo | 17 |
| 2.3-Células de Remoção Eletrolítica | 19 |
| 2.4- Conclusões | 23 |

Capítulo 3

| | |
|---|-----------|
| Breve Revisão Das Técnicas Empregadas | 25 |
| 3.1- A Voltametria Cíclica | 25 |
| 3.2- Pulso de Potencial: o estudo da nucleação e crescimento de uma nova fase | 32 |

| | |
|---|----|
| 3.3- Eletrólise a potencial constante _____ | 41 |
|---|----|

Capítulo 4

| | |
|----------------------------------|-----------|
| Materiais e Métodos _____ | 44 |
|----------------------------------|-----------|

| | |
|----------------------|----|
| 4.1-Introdução _____ | 44 |
|----------------------|----|

| | |
|------------------------|----|
| 4.2- Metodologia _____ | 45 |
|------------------------|----|

| | |
|--|----|
| 4.3-Métodos eletroquímicos utilizados no estudo da redução do Cr(VI) _____ | 45 |
|--|----|

| | |
|---|----|
| 4.4- Caracterização do depósito por microscopia eletrônica de varredura _____ | 48 |
|---|----|

| | |
|--|----|
| 4.5- Desenvolvimento da Célula de Remoção Eletrolítica _____ | 48 |
|--|----|

| | |
|---|----|
| 4.6- Desenvolvimento de Métodos Para Determinação de Cr(VI) e Cr(III) _____ | 53 |
|---|----|

Capítulo 5

| | |
|-------------------------------------|-----------|
| Resultados e discussão _____ | 57 |
|-------------------------------------|-----------|

| | |
|-----------------------|----|
| 5.1- Introdução _____ | 57 |
|-----------------------|----|

| | |
|------------------------|----|
| 5.2- Voltametria _____ | 57 |
|------------------------|----|

| | |
|--------------------------------|----|
| 5.3 - Pulso De Potencial _____ | 74 |
|--------------------------------|----|

| | |
|--|----|
| 5.4- Caracterização do depósito de Cromo por microscopia eletrônica de varredura (MEV) _____ | 80 |
|--|----|

| | |
|---|----|
| 5.5-Ensaio preliminares na célula de remoção eletrolítica _____ | 81 |
|---|----|

Capítulo 6

| | |
|-------------------------|-----------|
| Conclusões _____ | 88 |
|-------------------------|-----------|

| | |
|---|-----------|
| Referências Bibliográficas _____ | 90 |
|---|-----------|

Lista de Figuras

| | |
|---|----|
| FIGURA 3.1.1- Representação da varredura triangular de potencial em função do tempo _____ | 26 |
| FIGURA 3.1.2- Representação esquemática de um voltamograma _____ | 27 |
| FIGURA 3.1.3- Resumo das etapas fundamentais do processo de redução de um metal, relacionadas com o mecanismo de controle de cada uma _____ | 28 |
| FIGURA 3.2.1- Estágios da formação de núcleos estáveis de um metal sobre um substrato inerte _____ | 34 |
| FIGURA 3.2.2- Representação esquemática dos estágios de nucleação e crescimento de uma fase metálica sobre um catodo inerte. _____ | 36 |
| FIGURA 3.2.3- Formas dos transientes i-t, num processo controlado pela velocidade de troca de elétrons, para (a) nucleação instantânea e crescimento 3-D e (b) nucleação progressiva e crescimento 3-D. _____ | 41 |
| FIGURA 3.2.4- Formas dos transientes i-t, num processo controlado por difusão, para (a) nucleação instantânea e crescimento 3-D e (b) nucleação progressiva e crescimento 3-D. _____ | 41 |
| FIGURA 4.3.1- Representação esquemática da célula de três eletrodos _____ | 45 |
| FIGURA 4.5.1 - Representação esquemática do sistema de recirculação com a célula eletrolítica. _____ | 49 |
| FIGURA 4.5.2 - Representação esquemática da célula eletrolítica. _____ | 50 |

- FIGURA 4.6.1- Espectros de absorção UV-VIS obtidos para a construção da curva analítica das medidas. As concentrações relativas a cada solução de referência de Cr(VI) estão especificadas no gráfico. _____ 54
- FIGURA 4.6.2- Curva analítica construída com as medidas de absorbância em 440 nm, para as concentrações de Cr(VI) das soluções de referência. _____ 55
- FIGURA 5.2.1: Voltamograma cíclico obtido pela varredura de potencial, iniciando-se em 1,0 V sendo revertido em -1.25 V, retornando ao potencial inicial. Velocidade de varredura, 10mV/s; concentração de CrO₃; 200 g.L⁻¹. _ 59
- FIGURA 5.2.2: Voltamograma cíclico representando apenas a varredura direta obtida pela varredura de potencial, iniciando-se em 1,0 V sendo revertido em -1.25 V, retornando ao potencial inicial. Velocidade de varredura, 10mV/s; concentração de CrO₃, 200 g.L⁻¹. _____ 60
- FIGURA 5.2.3 - Voltamograma cíclico obtido pela varredura de potencial, iniciando-se em 1,0 V sendo revertido em -1.25 V, retornando ao potencial inicial. Velocidade de varredura, 10mV/s; concentração de CrO₃ na solução empregada, 20 g.L⁻¹. _____ 67
- FIGURA 5.2.4: Voltamograma cíclico obtido pela varredura de potencial, iniciando-se em 1,0 V sendo revertido em -1.25 V, retornando ao potencial inicial. Velocidade de varredura, 10 mV/s; concentração de CrO₃ na solução, 2 g.L⁻¹. _____ 68
- FIGURA 5.2.5: Voltamograma obtido pela varredura de potencial, iniciando-se em -0,6 V sendo revertido em -2,6 V, retornando ao potencial inicial. Velocidade de varredura, 10 mV/s; concentração de CrO₃ na solução; 0,2 g.L⁻¹. _____ 70
- FIGURA 5.2.6: Voltamograma cíclico obtido pela varredura de potencial, iniciando-se em 1,0 V sendo revertido em -1.4 V, retornando ao potencial inicial. Velocidade de varredura, 10 mV/s; concentração de CrO₃ na solução, 0,2 g.L⁻¹. _____ 71
- FIGURA 5.2.7: Voltamograma obtido pela varredura de potencial, iniciando-se em -0,6V a -2,6 V. Velocidade de varredura, 10 mV/s; concentração de CrO₃ na solução, 0,02 g.L⁻¹. _____ 72

| | |
|---|----|
| FIGURA 5.2.8: Voltamograma cíclico obtido pela varredura de potencial, iniciando-se em -0,6 V a -2,6 V, utilizando-se o eletrodo rotatório sob 3600 rpm. Velocidade de varredura, 10 mV/s; concentração de CrO ₃ na solução, 0,2 g.L ⁻¹ . | 73 |
| FIGURA 5.3.1: Conjunto de transientes i-t obtidos pela aplicação de pulsos de potenciais de -1.25 V até -1.33 V, para a solução de CrO ₃ com concentração de 20g.L ⁻¹ . | 75 |
| FIGURA 5.3.2: Conjunto de transientes i-t obtidos pela aplicação de pulsos de potenciais de -1.33 V até -1.43 V, para a solução de CrO ₃ com concentração de 2g.L ⁻¹ . | 76 |
| FIGURA 5.3.3- Gráficos de i vs. t ³ para os estágios iniciais do processo de nucleação e crescimento para as soluções com concentrações de CrO ₃ de (a) 20 g.L ⁻¹ e (b) 2 g.L ⁻¹ . | 77 |
| FIGURA 5.3.5- Gráfico do logaritmo dos coeficientes angulares das curvas I vs. t ³ plotados vs. potencial de cada transiente. | 79 |
| FIGURA. 5.4.1-Fotomicrografias obtidas no MEV, mostrando o proc. de nucleação e crescimento para o depósito de cromo, relacionadas com a curva i-t obtida pela aplicação do pulso com duração t. | 80 |
| FIGURA 5.5.1-Concentração de Cr(VI) vs. t, para o experimento realizado com voltagem de 23 V com vazão de 150 L/h, durante 4 horas. | 83 |
| FIGURA 5.5 2- Perfil de concentração de Cr(VI) e Cr(III) em função do tempo para um experimento realizado com potencial de -2,5 V, com o sistema acoplado ao potenciostato. | 86 |

Lista de Tabelas

| | |
|--|----|
| TABELA 1.5.1-Quantidade de lodo gerado na redução de 1 Kg de ácido crômico | 10 |
| TABELA 4.3.1- Resumo das condições experimentais utilizadas na voltametria cíclica para todas as concentrações. | 47 |
| TABELA 5.2.1 - Valores de concentração de Cr(VI) e de pH para as soluções. | 58 |
| TABELA 5.2.3: Potenciais relativos aos processos de eletrodo durante a redução do Cr(VI) | 69 |
| TABELA 5.5.1-Valores de corrente e pH para os experimentos realizados, com o auxílio do potenciostato, com potenciais de -2,4 V e -2,5 V | 85 |

Nomenclatura

- A_e - Área superficial específica do catodo ($\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$)
- C - Concentração molar ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
- D - Coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
- E - Potencial (V)
- f - Frequência (s^{-1})
- F - Constante de Faraday ($\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- i - Corrente (A)
- i_0 - Corrente de troca (A)
- i_L - Corrente limite (A)
- k_m - Coeficiente de transporte de massa ($\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$)
- K - Constante de velocidade ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)
- K_0 - Constante de velocidade em 0,0V vs referência ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)
- K_3 - Constante de velocidade de nucleação paralela ao substrato ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)
- K_3' - Constante de velocidade de nucleação perpendicular ao substrato ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)
- M - Massa molar ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- m - Massa de metal depositado (g)
- N - Número de moles da espécie em solução (mol)
- n - Número de elétrons envolvidos na reação
- N_0 - Número de locais onde a nucleação pode ocorrer (cm^{-2})
- N_t - Número de núcleos no tempo t (cm^{-2})
- R - Constante dos gases ($\text{J/K} \cdot \text{mol}$)

T - Temperatura absoluta (K)

t - Tempo (s ou min)

V - Volume da solução (cm^3)

Letras Gregas

ω - velocidade angular de rotação (s^{-1})

α - Coeficiente de transferência (adimensional)

δ - Espessura da camada de difusão (cm)

η - Sobrepotencial (Volts)

ν - Viscosidade cinemática ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

ρ - Densidade ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

Capítulo 1

Introdução

1.1 - Desenvolvimento e Meio Ambiente

A conscientização da sociedade moderna, em relação às conseqüências da poluição ambiental provocada pelas mais diversas atividades antropogênicas, tem se tornado cada vez maior. O conhecimento do potencial tóxico de metais pesados representa uma preocupação constante. O elevado índice de industrialização e o crescimento populacional dos grandes centros urbanos, podem ser apontados como sendo os principais fatores responsáveis pelo aumento dos níveis ambientais destes poluentes.

O tratamento de efluentes contendo tais espécies poluidoras tornou-se, então, indispensável. Sendo assim, os últimos anos têm registrado uma crescente preocupação com a qualidade dos descartes industriais aquosos e um aumento significativo de investimentos no final das linhas de produção, onde estes são gerados. Isto se deve também à preocupação com o reaproveitamento da água existente nestes efluentes como água potável. A reciclagem e reutilização do efluente é uma forma de preservação ambiental, fundamental para a sobrevivência da espécie humana, sendo que alguns métodos de tratamento podem, inclusive, visar a recuperação de solutos, significando redução de custos [LESTER, 1987].

Tendo em vista o conhecimento atingido na área de tratamento de efluentes, as normas e regulamentações tornaram-se cada vez mais rigorosas, justificando a corrida atrás de tecnologia de tratamento de águas residuais, observada na Europa e nos Estados Unidos. Estas pesquisas visam atender às mais recentes determinações, que só permitem teores metálicos abaixo de 1 mg.L^{-1} em descartes aquosos, e de apenas algumas dezenas de $\mu\text{g.L}^{-1}$ de metais pesados em água potável. A remoção destas espécies é importante não apenas para impedir sua ação tóxica imediata, mas também para evitar sua acumulação na biota aquática, que acabará atingindo o homem através da cadeia alimentar [FORSTNER e WITTMANN, 1983].

1.2- A Questão do Cromo

O cromo foi isolado pela primeira vez em 1798 por um químico francês, chamado Vanquelin, que estava trabalhando com um mineral raro na época, denominado "Chumbo Siberiano Vermelho" que é o PbCrO_4 . Ele escolheu o nome cromo do grego *chroma* que significa cor, devido a variedade de cores apresentadas por compostos do então novo metal. Foi inicialmente usado como pigmento, principalmente o cromo amarelo. A aplicação mais importante do cromo ocorreu no século XVIII, com as ligas obtidas com este metal [MARK^(a) e OTHMER, 1978].

Este metal, na forma hexavalente, é uma das espécies mais tóxicas, aparecem na composição de efluentes industriais e, contraditoriamente, é um nutriente essencial para o organismo humano na forma de Cr (III) e em pequenas quantidades. O cromo é um elemento que ocorre naturalmente, podendo ser encontrado em rochas, solos, plantas, animais e em cinzas e gases vulcânicos. Porém, o Cr(VI) e o cromo metálico são geralmente produzidos por processos industriais [AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCE AND DISEASE REGISTRY, 1993].

É também importante conhecer um pouco das características físicas e químicas deste metal para tentar entender seu comportamento. Ele apresenta ponto

de fusão de 1875 °C e ponto de ebulição de 2665 °C. Do ponto de vista químico vale salientar que o cromo possui número atômico 24, massa atômica igual a 51,996g e é o primeiro metal de transição do grupo VIB na tabela periódica com configuração eletrônica $3d^54s^1$ [AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCE AND DISEASE REGISTRY, 1993]. Estes elétrons não diferem significativamente em seus potenciais de ionização e, assim, o metal pode apresentar valências entre -2 a +6 [DELLIEN, 1976]. As formas mais comuns são as tri e hexavalente. Os compostos de Cr(II) e Cr(III) são considerados como sendo básicos, ao passo que compostos de Cr(VI) são ácidos e normalmente formam íons do tipo cromato $(CrO_4)^{-2}$ e dicromato $(Cr_2O_7)^{-2}$ [MARK^(a) e OTHMER, 1978]. O cromo hexavalente é o mais utilizado, pois os seus compostos são largamente empregados em banhos de cromação na indústria de eletrodeposição [FORSTNER E WITTMANN, 1983; NRIAGU, 1988].

Atualmente compostos de cromo são também empregados no endurecimento de aço, manufaturamento de aço inoxidável e várias outras ligas da metalurgia. É também usado na indústria têxtil como mordente e pela indústria de refratários para fazer tijolos de fundição, pois apresenta alto ponto de fusão, expansão térmica moderada e estrutura cristalina estável. Pode ainda ser encontrado, mesmo que em pequenas quantidades, em pigmentos, tintas, borrachas, fitas magnéticas, madeiras tratadas, catalisadores automobilísticos, “toners” para impressão, entre outros materiais que fazem parte da vida moderna [AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCE AND DISEASE REGISTRY, 1993].

Tem-se ainda conhecimento de que até os efluentes domésticos podem contribuir para o aumento da presença de cromo nos sistemas de tratamento de água. Por exemplo, através do simples uso de detergentes, onde traços de cromo já foram detectados nas enzimas usadas nas suas formulações [FORSTNER E WITTMANN, 1983].

1.3-A Principal aplicação do cromo: revestimentos metálicos

Entre as aplicações comerciais de cromo destaca-se o uso como revestimento de metais e como elemento de liga [BOLTZ, 1970]. Além dos usos decorativos deste recobrimento, é também muito utilizado em processamentos de engenharia devido à sua alta dureza e elevada resistência ao desgaste por abrasão [MARK^(b) e OTHMER, 1978].

O cromo, como revestimento, confere ao substrato resistência à corrosão, por passivar a superfície, através da formação de um filme protetor de óxido sobre a mesma.

Tabela 1.3.1 - Série eletroquímica para metais [GARDAM, 1970]

| Metal | Potencial/V |
|------------|-------------|
| Ouro | +1,42 |
| Ródio | +1,40 |
| Prata | +0,80 |
| Cobre | +0,52 |
| Hidrogênio | 0 |
| Chumbo | -0,13 |
| Níquel | -0,23 |
| Ferro | -0,44 |
| Cromo | -0,74 |
| Zinco | -0,76 |
| Alumínio | -1,67 |
| Sódio | -2,71 |

Potencial expresso em relação ao eletrodo de H₂ em solução aquosa à pH 0 e nas condições normais de temperatura e pressão.

Observando-se a série eletroquímica da Tabela 1.3.1, pode parecer que o cromo é quase tão reativo como o zinco. Porém, na prática, o recobrimento da superfície por este filme protetor faz com que o comportamento do cromo se assemelhe ao de um metal nobre, como o ouro. A superfície protegida por este revestimento metálico não é atacada pela exposição à atmosfera e pela maioria dos agentes oxidantes. Além das vantagens apresentadas pelo revestimento de cromo, temos ainda as facilidades oferecidas no controle do banho de deposição deste metal. Uma delas é que a superfície a ser recoberta nem sempre necessita de desengraxe ou ataque prévio por lixamentos, devido a forte ação oxidante do ácido crômico. Estes banhos não exigem muitos cuidados de operação. Após atingir a temperatura adequada, apenas adições periódicas de água são requeridas para repor a quantidade que normalmente é perdida através de evaporação [GARDAM, 1970].

A espessura da camada depositada pode variar de acordo com as diferentes aplicações. Para revestimentos decorativos $0,5 \mu\text{m}$ é suficiente, enquanto que o pistão de um motor ou uma broca de perfuração de solo, que são peças mais sujeitas à desgaste, podem receber uma camada de depósito de até $500 \mu\text{m}$.

Existem várias patentes para a composição dos eletrólitos para os diferentes tipos de cromação. A mais comum é o eletrólito para cromação brilhante, com a composição descrita na Tabela 1.3.1 [FÖLDES, 1973]:

Tabela 1.3.1: Composição de eletrólito para cromação brilhante

| Composto | Concentração (g.L^{-1}) | Condições Necessárias |
|-------------------------|------------------------------------|---|
| CrO_3 | 100 | $38-42^\circ\text{C}$ $10-20 \text{ A/dm}^2$ |
| H_2SO_4 | 4 | $\text{CrO}_3/\text{SO}_4 \cong 100:1(\text{g.L}^{-1})$ |

A eficiência de corrente para as soluções de deposição de cromo é baixa, variando entre 8-12% para os banhos convencionais. Alguns aditivos podem elevar este valor até 20%. Esta baixa eficiência de corrente é também ocasionada pela abundante evolução de H₂, formando *spray* [MARK^(b) e OTHMER, 1978].

Sendo assim, as indústrias como fábricas de artefatos metálicos e galvânicas podem ser apontadas como as principais fontes geradoras destes efluentes tóxicos [FORSTNER E WITTMANN, 1983].

1.4- A Toxicidade do Cromo

As pessoas podem ser expostas a pequenas quantidades de cromo através do ar, da água e até mesmo por alimentos contaminados. Porém, no caso de exposição ocupacional, ou seja, trabalhadores de certos setores industriais, pode-se encontrar pessoas contaminadas com altos níveis de cromo. Os moradores de regiões próximas a distritos industriais, onde o cromato seja produzido ou mesmo apenas utilizado, podem ter um aumento do nível de cromo no organismo, já que a própria água local pode estar contaminada. Outra fonte de contaminação para estas pessoas seriam as águas de processos que podem carregar produtos de corrosão dos tanques e bombas, que normalmente são descartadas sem tratamento prévio.

A toxicidade do cromo hexavalente é conhecida há muitos anos e os sintomas provocados pela exposição prolongada a um ambiente contaminado por cromo já são bem definidos [ABDA, GAVRA et Al, 1991]. Os efeitos no organismo das três formas principais de cromo diferem bastante. A forma hexavalente é irritante e exposições a altos níveis podem resultar em reações adversas, variando de acordo com o tempo de exposição. Estas reações podem aparecer como úlceras da pele, irritação das mucosas, perfuração do septo nasal e irritação do trato gastrointestinal. Em estágios mais agudos de exposição, pode ainda causar danos aos rins e fígado [AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCE AND DISEASE REGISTRY, 1993]. O cromo hexavalente, na verdade, trata-se de um poderoso agente oxidante,

que nas células sanguíneas se reduz a Cr (III), provocando desde reações alérgicas variadas [FELEMAN, 1987] até lesões do DNA, influenciando diretamente na fidelidade de sua replicação e, conseqüentemente, na síntese de proteínas, acarretando uma transformação celular e podendo até resultar em câncer [NRIAGU e NIOBOER, 1988; LEONARDO, 1987].

É importante salientar que as espécies de cromo(VI) são cerca de cem vezes mais tóxicas que as de cromo(III) [FORSTNER E WITTMANN, 1983]. As espécies de cromo trivalente compõem a segunda forma principal em que o cromo aparece. Acredita-se que nesta forma o cromo não produza estes efeitos ao organismo. Pelo contrário, demonstra ser essencial na alimentação em baixos teores pois atua como coadjuvante na manutenção do metabolismo da glicose, colesterol e gorduras.

A terceira forma em que o cromo pode ser encontrado é a forma metálica, ou seja, o Cr(0) cuja exposição é muito menos comum e seus efeitos causados à saúde ainda não são muito bem caracterizados.

Pelo exposto fica bastante clara a necessidade de normas regulamentadoras para estabelecer os limites máximos de espécies tóxicas como o cromo no ar e nos mananciais de água. O valor recomendado pela *Environmental Protection Agency* (EPA) norte-americana é de $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$ de Cr(VI) em água potável. Para exposição ocupacional, valor proposto pela *Occupation Safety and Health Administration* (OSHA) é de $0,5 \text{ mg/m}^3$ de Cr(VI), numa jornada de trabalho de 8 horas diárias ou 40 horas semanais. Na legislação brasileira os limites para os mananciais são estabelecidos de acordo com a resolução do Conama n.º 20 de 18/06/1986, como descrito na tabela 1.2.1 [BRAILE e CAVALVANTI, 1993]:

Tabela 1.2.1: Classificação Esquemática e Limites Máximos de Cromo(VI) em Mananciais de Água de acordo com a Legislação Brasileira

| Classificação | Tratamento Prévio | Usos Indicados | Limites Cr (VI) (mg.L ⁻¹) |
|---------------|-------------------------------|------------------------------|---------------------------------------|
| Classe I | Nenhum ou Desinfecção Simples | Abastecimento Doméstico | 0,05 |
| Classe II | Convencional | Abast.Dom. Irrigação/Recreio | 0,05 |
| Classe III | Convencional | Abast.Dom. Preservar Peixes | 0,05 |
| Classe IV | Nenhum | Navegação Abast. Industrial | — |

1.5- A Escolha da Técnica Adequada de Tratamento

Nos tratamentos convencionais, a precipitação química é a técnica mais comum para a remoção de metais pesados de efluentes. Os tratamentos convencionais de efluentes contendo cromo hexavalente devem ser compostos por duas etapas. Uma primeira etapa envolvendo a redução para cromo trivalente e seguida por precipitação posterior na forma de hidróxido [NRIAGU,1988]. A redução pode também ser feita pela adição de dióxido de enxofre ou sulfito [MARK^(b) e OTHMER, 1978].

Atualmente, a recuperação de ácido crômico de indústrias galvânicas, acontece exclusivamente através da redução a combinações de cromo(III), onde o cromo é precipitado com íons pesados restantes, na forma de hidróxidos. Existem inúmeros redutores à disposição, sendo que os mais usados são o ácido sulfuroso e a combinação de seus sais ou ,ainda, combinações de Fe(II). Esta redução ocorre segundo as reações (1.5.1 e 1.5.2):



A redução ocorre na faixa de pH entre 2 e 3. Posteriormente, durante a decantação dos hidróxidos metálicos, é realizada a neutralização deste ácido empregado [FÖLDES, 1973]. A reação de formação do hidróxido de Cr(III), ocorre segundo a equação (1.5.3):



Após a precipitação a concentração de cromo no sobrenadante é de $0,25 \text{ mg.L}^{-1}$ [PATERSON e PASSINO, 1989].

O hidróxido fica retido numa filtração, gerando um lodo residual. O lodo 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, a classificação deste lodo é como "resíduo sólido classe B", que restringe seu transporte, armazenamento e descarte. De acordo com esta norma, o descarte deste tipo de resíduo somente é permitido em aterros industriais ou incineradores. A fonte geradora do resíduo é a responsável pelos custos oriundos de qualquer uma das formas de descarte. Caso a empresa geradora não disponha de condições para assegurar o descarte final, esse resíduo deverá ficar devidamente armazenado na própria empresa.

A quantidade de lodo formado na redução de 1 Kg de ácido crômico varia bastante e depende do redutor empregado. A Tabela 1.5.1, relaciona esta quantidade de lodo gerado [FÖLDES, 1973].

Tabela 1.5.1-Quantidade de lodo gerado na redução de 1 Kg de ácido crômico

| Redutor | Neutralizador | Massa de lodo |
|--------------------|---------------|---------------|
| FeSO ₄ | CaO | 12,4 Kg |
| FeSO ₄ | NaOH | 4,2 Kg |
| NaHSO ₃ | CaO | 4,0 Kg |
| NaHSO ₃ | NaOH | 1,1 Kg |

Como pode ser visto, existem desvantagens inerentes ao processo convencional via precipitação como remoção incompleta do metal, alto consumo de reagentes e geração de lodos tóxicos ou outros resíduos que requeiram posterior descarte adequado. Portanto, é de grande interesse ambiental e econômico o desenvolvimento de sistemas para a remoção e/ou a recuperação deste metal a partir de processos que envolvam materiais baratos e passíveis de regeneração.

1.6 - Objetivos do trabalho

A utilização do cromo hexavalente já é bastante difundida e, no mundo moderno, é cada vez mais empregado com finalidades diferentes. O estudo deste processo de eletrodeposição é de grande importância, considerando-se o impacto ambiental provocado pela toxicidade deste metal nos resíduos produzidos e suas dificuldades de armazenamento e tratamento. Como pode ser visto, torna-se necessário o desenvolvimento de uma técnica onde que possa eliminar o referido metal dos efluentes. Esta técnica, contrastando com os tratamentos convencionais, deve evitar a geração de lodos tóxicos e possibilitar que se atinja uma concentração final de Cr(VI) inferior aos limites estabelecidos pela legislação, quando não representaria mais riscos aos seres vivos e ao meio ambiente.

Neste trabalho, a redução de cromo hexavalente sobre carbono vítreo é estudada com a finalidade de elucidar o processo de redução deste metal. Utilizando-se técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica e pulso de potencial, com o objetivo de obter maiores informações sobre o processo de nucleação e crescimento da camada de cromo, bem como verificar as regiões de potencial onde os principais processos de redução ocorrem. As informações obtidas neste estudo, serão utilizadas para desenvolver um processo para a remoção eletrolítica de cromo(VI) de soluções aquosas, empregando-se catodo de carbono vítreo reticulado.

Capítulo 2

Revisão da Literatura

A principal finalidade deste projeto é estudar os processos envolvidos durante a eletrodeposição de cromo metálico. Este estudo visa o posterior desenvolvimento de uma célula eletrolítica para a remoção deste metal em efluentes industriais. As informações obtidas através deste levantamento bibliográfico, permitiram a apresentação do panorama da literatura sobre o tema em estudo. Inicialmente, são apresentadas as informações obtidas a respeito do processo de eletrodeposição de cromo hexavalente com diferentes condições. Como o substrato utilizado foi carbono vítreo, mostra-se também as suas propriedades e características físicas e químicas. Em seguida, apresenta-se os dados importantes encontrados em trabalhos anteriores com célula de remoção de metais por processos eletrolíticos.

2.1-O processo de eletrodeposição do Cromo

O processo de eletrodeposição de cromo já era bastante conhecido e utilizado quando foi estudado por HOARE em 1979. Neste estudo, empregou-se a eletrodeposição de cromo em meio de sulfato, sobre catodos de platina. Foram preparadas soluções estoque de cromo à partir de Na_2CrO_4 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e CrO_3 , todos com concentração de 1 mol/L. As medidas foram realizadas com concentrações de 1 mol/L, 0,1 mol/L e 0,01 mol/L para cada composto. O ácido crômico foi também

empregado com concentração de 2,5 mol/L. Diferentes quantidades de H_2SO_4 e Na_2SO_4 foram adicionadas ao meio para avaliar a influência da concentração de sulfato e de sua fonte geradora na redução do Cr(VI) a Cr(0). Obviamente o ácido crômico é o componente mais importante de um banho de deposição de Cr (VI), porém a presença de íons sulfato também é essencial para deposição satisfatória de cromo metálico. Observou-se a formação de um aquacomplexo estável que impede a redução para Cr metálico. Destacou-se então, a necessidade de se proteger as espécies de Cr(III) da formação deste aquacomplexo. Os filmes catódicos produzidos na ausência, ou não, dos íons sulfato são completamente diferentes. Na presença de SO_4^{2-} , o filme formado trata-se de um complexo coloidal de produtos da redução de ácido crômico incluindo Cr(VI), Cr(III) e SO_4^{2-} , que é bastante solúvel em ácido sulfúrico. Em estudos ópticos, realizados sem sulfato no meio, foi observada a formação de um filme amorfo de óxido na superfície do catodo. Quando íons SO_4^{2-} foram adicionados ao eletrólito, este filme foi rompido e substituído por um filme gelatinoso. Os resultados obtidos revelaram que apenas para concentração adequada de sulfato é possível obter-se a deposição de cromo. Aparentemente, o cromo metálico pode ser depositado tanto de soluções contendo $\text{CrO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ na proporção 100/1 (massa/massa) como daquelas contendo $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ nesta mesma proporção. Os depósitos obtidos das duas formas são indistinguíveis.

Em 1983, HOARE estudou também a redução de ácido crômico sobre platina, com e sem a adição de H_2SO_4 , utilizando anodos de PbO_2 , como nos banhos comerciais. Foi observado que embora a redução do Cr(VI) ocorra facilmente sobre a superfície da platina, a reação reversa não acontece devido a alta sobrepotencial da oxidação do íon $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$. Este valor de sobrepotencial é maior que o sobrepotencial de evolução de O_2 para a platina. Isto justifica a utilização de anodos de PbO_2 em banhos comerciais de deposição de cromo, pois o sobrepotencial de O_2 para o PbO_2 é muito maior que o da platina. Sendo assim, permitiu que a reação de oxidação de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ fosse estudada. Esta reação é importante para controlar a quantidade de Cr^{3+} de um banho através de sua oxidação a cromo hexavalente na superfície do PbO_2 . Concluiu-se que na ausência de sulfato, os produtos principais

desta reação são a evolução de hidrogênio e a formação de espécies trivalentes de cromo.

Ainda em 1983, PLETCHER e LIN-CAI^(a) investigaram o comportamento eletroquímico de um banho de cromo. Foram empregados catodos de carbono vítreo, Cr, Cu e Ni em uma solução padrão $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ para eletrodeposição. As espécies que são formadas durante a redução de Cr(VI) para Cr(III) foram enfatizadas nesta investigação. Observou-se que esta redução, neste processo, é a reação de eletrodo que ocorre em potencial mais positivo e que a corrente limite para este processo é dada pelo transporte de íons sulfato para a superfície do eletrodo. Concluiu-se que a densidade de corrente limite para este processo é determinada pelo transporte de íons sulfato para a superfície do eletrodo. Observou-se ainda que nos eletrodos de Ni, Cu e Cr, o potencial do par Cr(VI)/Cr(III) é determinado pela redução de um filme passivante formado espontaneamente quando o metal é imerso no banho.

PLETCHER e LIN-CAI^(b), dando continuidade a esta investigação das reações em solução padrão de eletrodeposição de cromo, estudaram também o mecanismo de deposição do cromo metálico e o papel do filme formado na superfície do eletrodo. Concluiu-se que à temperatura ambiente, usando-se tanto condições potencioestáticas como galvanostáticas, em escala de laboratório sempre obtém-se uma eficiência de corrente superior àquela obtida industrialmente. Sugeriu-se que este filme fortemente passivante que forma é importante para criar as condições essenciais para a nucleação da fase metálica. Após a formação desta camada metálica, observou-se o seu crescimento pela redução de Cr(VI) para Cr(0), via Cr(III). Acredita-se que os íons sulfato devem permitir a formação de espécies solúveis de Cr(III), porém sua concentração deve ser limitada, pois a formação deste filme fortemente passivante, conforme dito anteriormente, é necessária.

Esta necessidade de proteger as espécies de Cr(III) da formação do aquacomplexo estável, levou ao desenvolvimento de várias alternativas. HOARE em 1985, investigou a eletrodeposição de cromo catalisada por NaF e Na_2SiF_6 . Utilizou-

se soluções de ácido crômico 2,5 mol/L com concentrações de NaF 0,04 mol/L, 0,08 mol/L, 0,12 mol/L, 0,20 mol/L, 0,28 mol/L e 0,36 mol/L. Os dados obtidos indicaram que o HF formado no meio é um agente ativo nestes banhos de deposição. Foi observado que este ácido pode atuar como um agente bloqueador para as espécies de Cr(III) e também como um agente catalisador no processo, possibilitando a ocorrência da eletrodeposição. Concluiu que, embora o HF seja menos eficiente que o H₂SO₄ como agente bloqueador é melhor catalisador na reação de redução do complexo de cromo devido à eletronegatividade mais alta do átomo de flúor.

Em 1993 FANG et Al também estudaram o efeito da ativação de haletos em banhos de cromo. Foram realizadas deposições em várias placas de aço em banhos com diferentes composições. Todos os banhos empregados continham H₂SO₄ 1% e foi efetuada a adição de NaCl, NaBr ou NaF. O filme catódico, formado na superfície do aço, foi analisado por AES e por XPS. Os resultados obtidos confirmaram a eficiência da atividade catalítica do sulfato neste processo de deposição e mostraram que a eficiência de corrente aumentou significativamente pela adição de F⁻ e Cl⁻ ao meio. Estudando-se a composição deste filme catódico, observou-se a presença de oxigênio e cromo para todos. Nos banhos onde se empregou SO₄⁻² o enxofre também aparece na composição do filme. Fluoreto e cloreto também estão presentes nos filmes formados pela deposição em banhos que continham estes íons. Já o brometo não foi detectado, mesmo quando o banho usado para a deposição foi ativado por este íon.

Em 1985, DIAZ e SCHERMER estudaram este processo utilizando soluções contendo ácido sulfúrico ou ácido fosfórico para a eletrodeposição de cromo hexavalente sobre eletrodo de platina. Empregou-se soluções com concentrações de Cr(VI) de 0,01 mol/L e 2,5 mol/L. Neste estudo, concluiu-se que a redução de Cr(VI) é bem comportada para soluções ácidas diluídas. Foi observado que em soluções contendo ácido sulfúrico com baixa concentração de Cr(VI), são formados produtos solúveis de Cr(III). Já em soluções concentradas o eletrodo é parcialmente passivado pela formação de sais insolúveis de Cr(III). Nas soluções contendo ácido

fosfórico é observada a formação de fosfato de cromo insolúvel, mesmo nas soluções diluídas de Cr(VI). Neste caso, o filme formado isola a superfície de maneira bastante eficiente.

A adição de aditivos orgânicos em banhos de eletrodeposição de cromo tem sido também utilizada. TSAI e WU^(a,b) desenvolveram trabalhos com aditivos orgânicos para a deposição de cromo amorfo, contendo ácido fórmico em várias temperaturas. O emprego destes aditivos como formaldeído ou ácido fórmico, tem demonstrado grande melhoria na qualidade dos depósitos obtidos em relação ao banho convencional. O trabalho desenvolvido por HOSHINO et Al investigou a eletrodeposição de cromo com a adição de ácido fórmico sobre folhas de aço doce. Técnicas como microscopia eletrônica, difração de elétrons e difração de raio-x foram empregadas na caracterização das propriedades da fase depositada. Observou-se que estas fases apresentavam menor concentração de defeitos, dureza muito maior e também melhor resistência a corrosão.

SMART et Al desenvolveram um método para determinação de Cr(VI) utilizando a eletrodeposição deste metal sobre eletrodo de disco rotatório de ouro amalgamado. Neste estudo, foi empregado uma solução de NaF 0,15 mol/L como eletrólito de suporte e, inicialmente, realizou-se uma varredura em branco em uma faixa de potencial preestabelecida. Feito isto, quantidades determinadas de solução de Cr(VI) foram adicionadas. Após cada adição foi novamente realizada uma varredura de potencial com as mesmas condições anteriores. Foram obtidas ondas de redução onde os valores de densidade de corrente foi a diferença entre o branco e o valor de cada padrão. Com o auxílio de tratamento estatístico para os dados obtidos, estimou-se um limite de detecção para esta técnica de $9,2 \times 10^{-10}$ mol cm^{-3} . O objetivo deste estudo foi desenvolver uma técnica para posterior aplicação no monitoramento do processo de corrosão de aço inoxidável.

Quando se trata de processos de eletrodeposição em geral, é muito importante que sejam também considerados os efeitos de interação entre o substrato e o depósito. SHEU e WEIL investigaram estes efeitos utilizando a

deposição de cromo sobre substratos de cobre, níquel e aço. Observou-se que esta solução de deposição dissolve estes substratos. Este resultado também foi obtido para soluções de cromo trivalente contendo ácido fórmico. Nestas soluções ocorreu ainda a codeposição dos íons dissolvidos do substrato metálico, resultando na formação de uma fase de liga.

MARTYAK e McCASKIE realizaram um estudo das estruturas superficiais de eletrodepósitos de cromo. Foi utilizada uma solução de CrO_3 2,5 mol/L com adição de H_2SO_4 0,025 mol/L à 55 °C. O substrato empregado foi aço baixo carbono com área delimitada de 10 cm^2 . O substrato foi previamente preparado através de tratamento adequado. Feito isto, os substratos foram então colocados na solução de deposição e anodicamente atacadas durante 30 s a 4,0 V. Finalmente, foi realizada a deposição de cromo por 10 minutos a 0,5 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, seguida por secagem e várias lavagens. Foi também realizada uma deposição em solução livre de fluoreto. As superfícies resultantes foram examinadas utilizando-se microscopia de força atômica. Para a primeira deposição foram observadas estruturas em forma de montes arredondados, com tamanho variando de 0,1 μm e 0,2 μm . Os depósitos da solução não fluoretada são menores e a superfície é, conseqüentemente, mais regular. Porém, os depósitos obtidos pela deposição convencional apresentam menor densidade de microtrincas. Estas microtrincas normalmente se formam devido à alta tensão interna que se desenvolve durante a deposição. Concluiu-se que a análise por microscopia de força atômica permitiu verificar a topografia da superfície e o tamanho de suas estruturas. Acredita-se que superfícies mais regulares estão relacionadas com menores velocidades de desgaste. As trincas presentes na superfície do revestimento parece não ser o maior causador do prejuízo no seu desempenho.

2.2-Um Novo Material: O Carbono Vítreo

O carbono vítreo é obtido através da pirólise de resinas fenólicas ou furfurílicas, em altas temperaturas, sob atmosfera controlada. Pode ser encontrado sob duas formas: monolítica e reticulada.

Este material, ainda na forma monolítica, despertou grande interesse já em 1967, quando foi descrito por COWLARD e LEWIS, devido às suas propriedades físicas e químicas. Entre elas pode-se destacar alta resistência mecânica e à corrosão, elevada dureza, alta condutividade elétrica, baixa porosidade e baixa permeabilidade a gases. Além disso, apresenta ainda grande inércia química, o que faz com que possa ser usado como matriz, sem que participe dos processos de interesse.

Uma nova forma de carbono foi apresentada por WANG em 1981, o carbono vítreo reticulado, CVR. Este material mostrou-se bastante útil e versátil para a construção de eletrodos, pois combina as propriedades do carbono monolítico com muitas vantagens hidrodinâmicas e estruturais. O CVR foi aparentemente desenvolvido em 1976, pela Chemotronics International Ann-Arbor, para aplicações não ligadas a eletroquímica, como por exemplo: filtração, isolamento para altas temperaturas e controle acústico. Entretanto, devido a sua estrutura peculiar e suas características físicas, químicas e eletroquímicas, o CVR demonstrou ser um material extremamente interessante para as mais diversas aplicações em eletroquímica. Dentre elas, podem ser citados a construção de eletrodos porosos, sínteses eletroorgânicas, remoção de metais em sistemas de fluxo de resíduos e para vários outros processos eletrolíticos. Uma outra vantagem, seria que a faixa de potencial de trabalho com este eletrodo é bastante ampla, onde o potencial catódico é limitado apenas pela reação de evolução de hidrogênio.

O CVR, fisicamente, é um material com poros abertos, com aspecto semelhante a favos de mel ou mesmo uma esponja. Porém, apresenta uma estrutura bastante rígida, baixa resistência à passagem de fluídos e alta área

superficial que pode atingir até $66 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$. Encontra-se disponível em porosidades que variam entre de 10 a 100 poros por polegada (ppi), segundo o boletim da *Chemotronics International Ann-Arbor*, o fabricante do material.

O CVR aparece, dentre as várias formas de carbono, como sendo um material bastante promissor para ser empregado como eletrodo poroso, os quais são normalmente utilizados em sistemas de células do tipo "flow-through". No caso de remoção de metais para tratamento de efluentes, pode ser esperado bons resultados pois o CVR tem apresentado alta eficiência. Isto pode ser facilmente explicado pelo grande volume de vazios e dimensão dos poros, resultando em eficiência na porosidade, ou seja, resistência mínima ao fluxo, mesmo após a deposição de uma camada espessa de metal.

Outra vantagem de se empregar carbono vítreo reticulado, são as muitas possibilidades de formas geométricas para o eletrodo e configurações de célula oferecidas. O fator econômico também não pode ser esquecido. No caso do CVR, quando comparado a outros materiais e com todas as vantagens e facilidades, pode ser considerado um material de baixo custo.

No Brasil, os estudos que envolvem o desenvolvimento de processos eletroquímicos empregando eletrodos de CVR, têm utilizado material importado. Isto tem dificultado estes trabalhos, em função do tempo necessário para a compra e a dificuldade existente quando se faz necessária a modificação de alguma propriedade físico-química do material. Em 1995, numa iniciativa conjunta do Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp com a Divisão de Materiais do CTA, FERRARI e colaboradores, iniciou-se desenvolvimento de um projeto de nacionalização do processo de obtenção do CVR, assim como a sua utilização em processos eletroquímicos. Em 1995, WIDNER realizou um estudo com o CVR nacional para a remoção eletrolítica de chumbo em descartes aquosos industriais obtendo excelentes resultados. No ano seguinte, Sousa et Al desenvolveram um projeto para funcionalização do CVR nacional para remoção de mercúrio. Neste caso, foi obtido um baixo grau de

remoção, porém apresentou potencial para ser empregado como técnica analítica para a detecção de mercúrio em baixas concentrações.

2.3-Células de Remoção Eletrolítica

A possibilidade do uso da eletrodeposição como forma de remoção de metais de efluentes, tem atraído especial atenção. Isto se deve ao fato de que este tipo de tratamento representa um processo de baixo custo e simples. Porém, sua aplicação tem sido bastante limitada para uso em descartes aquosos devido a baixa condutividade e a alta taxa de diluição. Em uma publicação feita por BERTAZZOLI em 1992, foi destacado que o desenvolvimento de novos materiais porosos e condutivos para eletrodos tem permitido que a eletroquímica evolua, principalmente da escala de laboratório para a escala piloto e de produção. Os eletrodos porosos são utilizados na forma de esponjas, tecidos ou malhas e peneiras. Podem ser instalados em células tridimensionais, através das quais o eletrólito flui, tornando-se possível instalações de plantas eletroquímicas que até então teriam problemas de eficiência e dimensionamento com os tradicionais eletrodos planos. Devido à alta porosidade, a área disponível para as reações eletroquímicas aumenta significativamente.

É importante salientar que dois tipos básicos de célula eletroquímica podem ser encontrados: “flow-through” e “flow-by”. A célula do tipo “flow-through” é aquela onde o fluxo de eletrólito escoia perpendicularmente ao cátodo. Na célula do tipo “flow-by” o fluxo é paralelo ao cátodo. Configurações variadas de célula são encontradas em diversos trabalhos de remoção de metais. Estes estudos são apresentados a seguir em ordem cronológica.

Em 1977, TENTÓRIO e CASOLO-GINELLI realizaram um estudo sobre a caracterização de eletrodo tridimensional e reticulado, obtido pela metalização de esponjas de poliuretana com cobre. Foi estudada a deposição de cobre de soluções diluídas em meio de ácido sulfúrico 1 mol/L, utilizando tanto a célula de fluxo paralelo como a de fluxo perpendicular. No entanto, somente esta última permitiu

um modelamento que pudesse ser expandido para escalas maiores, já que representava um modelo real de uma célula industrial. Consequentemente, pôde-se concluir que esta célula pode ser empregada para tratamento de efluentes, de maneira bastante interessante, pois atua em soluções com concentrações inferiores a 10 mg.L^{-1} .

Em estudo realizado por SIMONSSON em 1984, foi empregada uma célula do tipo "flow-by" composta por uma série de eletrodos com leito empacotado de carbono particulado. O metal objeto deste estudo foi o cobre, em uma solução com concentração de 30 mg.L^{-1} . Entretanto, foram ainda realizados ensaios com outros metais como o zinco e a prata. Nestes casos, a célula também demonstrou eficiência no processo de remoção.

Utilizando-se uma célula com eletrodo de carbono vítreo reticulado do tipo "flow-through", MATLOSZ e NEWMAN em 1986, realizaram um estudo de remoção de mercúrio de água do mar contaminado. Foi constatado que o metal analisado é um excelente candidato para estudos generalizados de eletrodos pelo seu comportamento químico bastante simples. A célula apresentou altíssima eficiência, pois em apenas uma única passagem pelo eletrodo todo metal foi removido.

Em 1989, GOLUB e OREN estudaram a remoção de cromo de soluções aquosas por tratamento eletroquímico, usando um eletrodo de leito de grafite. Foi sugerido que este processo ocorre em duas etapas: redução eletroquímica de cromo hexavalente para íon crômico, seguida pela formação de hidróxido insolúvel de cromo. Discutiu-se também a possibilidade de dissolução eletroquímica deste hidróxido pela inversão de potencial, como possível procedimento de regeneração. Como pode ser visto, a eletrodeposição de cromo a cromo metálico não foi possível, pois trata-se de um sistema com comportamento eletrolítico bastante peculiar.

Um artigo de LANGLOIS^(a) e COURET publicado em 1989, relata a caracterização de um eletrodo poroso de esponja de níquel. Neste trabalho foram empregados os dois tipos de célula eletrolítica. Com os parâmetros estudados foi

possível demonstrar a eficiência de eletrodos porosos construídos com esponjas metálicas, já que foi possível a remoção metálica completa em uma única passagem pelo cátodo. Este material mostrou grande potencialidade para aplicação em processos eletrolíticos que necessitem de alta conversão por passagem na célula, devido à alta porosidade, baixa resistividade elétrica e alta área específica.

Ainda em 1989, estes mesmos autores [LANGLOIS^(b) e COURET] escreveram um outro trabalho sobre estes eletrodos de esponja metálica de níquel. Foram empregados os dois tipos de célula eletrolítica para a redução de ferricianeto. Os resultados obtidos, sem dúvida, vieram apenas confirmar as vantagens das esponjas metálicas para a construção de eletrodos porosos.

PLETCHER, WHITE et Al, em 1991 pesquisaram sobre a caracterização do transporte de massa em eletrodo de carbono vítreo reticulado, empregando-se uma célula do tipo "flow-by" com solução de sulfato de cobre (II) em meio ácido. Inicialmente foi realizado um estudo do coeficiente de difusão para este metal utilizando-se um eletrodo rotatório de disco de carbono vítreo. Foi mostrado como os fatores transporte de massa e área disponível do eletrodo influenciam os resultados.

Em um trabalho posterior destes autores [PLETCHER, WHITE et Al] em 1993, foram apresentados os resultados obtidos, com esta mesma configuração de célula, na remoção de cobre(II) de soluções diluídas. Foi obtida uma eficiência de até 84% na remoção catódica, onde foram atingidos valores finais na concentração de metal de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$. Além desta excelente performance apresentada, esta célula necessita de menor potência e menos energia para o seu funcionamento.

Neste mesmo ano, ABDA, GAVRA et. Al 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 mg.L^{-1} , a partir de uma concentração inicial de Cr(VI) de aproximadamente

120 mg.L⁻¹. A concentração de metal foi determinada por Espectrofotometria de Absorção Atômica.

Em 1995 PODLAHA e FENTON publicaram os resultados obtidos para seus estudos de transporte de massa realizados com uma célula do tipo “flow-by”, construída com CVR, para a remoção de metais pesados. O eletrodo mostrou-se capaz de remover cobre de soluções diluídas.

2.4- Conclusões

Embora seja bastante conhecido, o processo de eletrodeposição de cromo não é ainda totalmente esclarecido. Muitos trabalhos estudando este processo em diferentes meios e condições podem ser encontrados na literatura. A importância de íons sulfato no meio de deposição para que a redução a cromo metálico aconteça é um ponto de convergência encontrado em todos os trabalhos. Porém a sua forma de atuação é ainda bastante discutida. Outros compostos como haletos ou mesmo aditivos orgânicos, têm sido empregados com a finalidade de melhorar a eficiência nesta eletrodeposição. Isto demonstra que, embora seja bastante utilizado este processo e economicamente importante, ainda hoje se buscam alternativas para resolver as dificuldades que existem na eletrodeposição de Cr(VI). Podemos dizer, então, que a eletrodeposição de cromo hexavalente trata-se de um processo bastante complexo e que deixa ainda muitas lacunas que podem ser preenchidas com trabalhos posteriores, utilizando técnicas modernas.

Comparando-se o carbono vítreo com os diferentes materiais porosos estudados, podemos destacar a sua potencialidade para ser empregado em reações eletroquímicas que exijam alta relação área catódica/volume do material. Isto se deve às suas características físico-químicas associadas à sua facilidade de manuseio e ao seu baixo custo em relação aos materiais metalizados.

Como pode ser observado, trabalhos com finalidade de remoção de metais

têm despertado bastante interesse nestes últimos anos, principalmente aqueles que empregam células eletrolíticas, pois envolvem técnicas relativamente simples e já bastante conhecidas. Os eletrodos porosos tem recebido atenção especial pois vêm apresentando resultados muitas vezes surpreendentes e o carbono vítreo tem sido visto como um material com grande potencialidade para estas aplicações.

Nos trabalhos encontrados, as soluções utilizadas foram simulação de soluções reais e, em todos os casos apenas um metal foi estudado isoladamente. A solução de cobre em meio sulfúrico foi bastante estudada. Já o metal objeto deste estudo, o cromo hexavalente, por apresentar um mecanismo complexo de eletrodeposição, não foi encontrado nenhum trabalho que tratasse sua redução completa. Existem outros trabalhos, que trazem estudos sobre remoção de outros metais como prata, chumbo e mercúrio, por exemplo.

Capítulo 3

Breve Revisão Das Técnicas Empregadas

Durante o desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas as técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica e de pulso de potencial para estudar o processo de eletrodeposição do cromo hexavalente. A voltametria cíclica foi utilizada para um estudo preliminar das reações de eletrodo envolvidas neste processo. A técnica de pulso de potencial foi aplicada no estudo do processo de nucleação e crescimento da camada de cromo metálico. Com os dados obtidos conjuntamente por estas técnicas, realizou-se um estudo preliminar do processo de remoção eletrolítica empregando-se a eletrólise a potencial constante em um sistema de recirculação.

Para a determinação das concentrações de Cr(VI) e Cr(III), durante o funcionamento deste sistema de remoção, utilizou-se a espectrometria de absorção atômica e a espectrofotometria UV-visível. Estas técnicas foram apenas empregadas como técnicas analíticas. Neste capítulo, será apresentada uma breve revisão das técnicas eletroquímicas, abordando os principais fundamentos de cada uma.

3.1- A Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica eletroanalítica baseada na medida de corrente como função do potencial aplicado, através da varredura cíclica. Trata-se de uma técnica bastante popular, pois apresenta potencialidade particular para o estudo de novos sistemas [PLETCHER, 1991]. Esta técnica se caracteriza por uma varredura triangular de potencial sobre o eletrodo, como representado na FIGURA 3.1.1. Como pode ser observado nesta representação, o potencial é varrido a partir de um valor inicial E_0 no instante t_0 , com velocidade constante, para regiões mais catódicas. Este deslocamento de potencial para valores mais negativos, faz com que os íons metálicos em solução sofram redução e se depositem sobre a superfície do eletrodo de trabalho. No potencial E_1 , instante t_1 , o potencial é revertido e deslocado para valores mais positivos até atingir um valor E_2 em t_2 , promovendo a oxidação do depósito metálico.

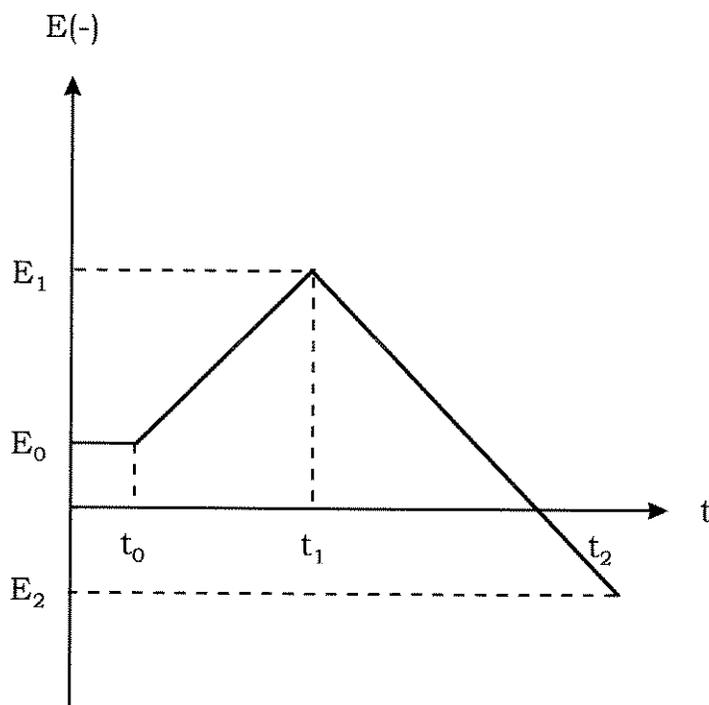


FIGURA 3.1.1- Representação da varredura triangular de potencial em função do tempo

As curvas resultantes são conjuntos de pares corrente potencial (i - E), denominadas voltamogramas [GREEF, PEAT e col., 1990; BARD e FAULKNER, 1980]. A FIGURA 3.1.2 representa um conjunto característico destes pares i - E obtidos por varredura triangular, para um íon metálico M^{n+} , tendo destacadas as regiões nas quais ocorrem os processos de redução e oxidação. Como pode ser observado a corrente permanece igual a zero até o início do processo de nucleação e, então, decresce exponencialmente até atingir o patamar de corrente limite. A partir deste ponto, o potencial é revertido e observa-se a existência de uma faixa de potencial onde a corrente reversa, ainda na região catódica, é maior que a corrente obtida na varredura direta. Isto se deve ao fato de que o sobrepotencial necessário para a nucleação sobre o eletrodo é maior que sobre o próprio metal. Após a dissolução, a corrente retorna a zero.

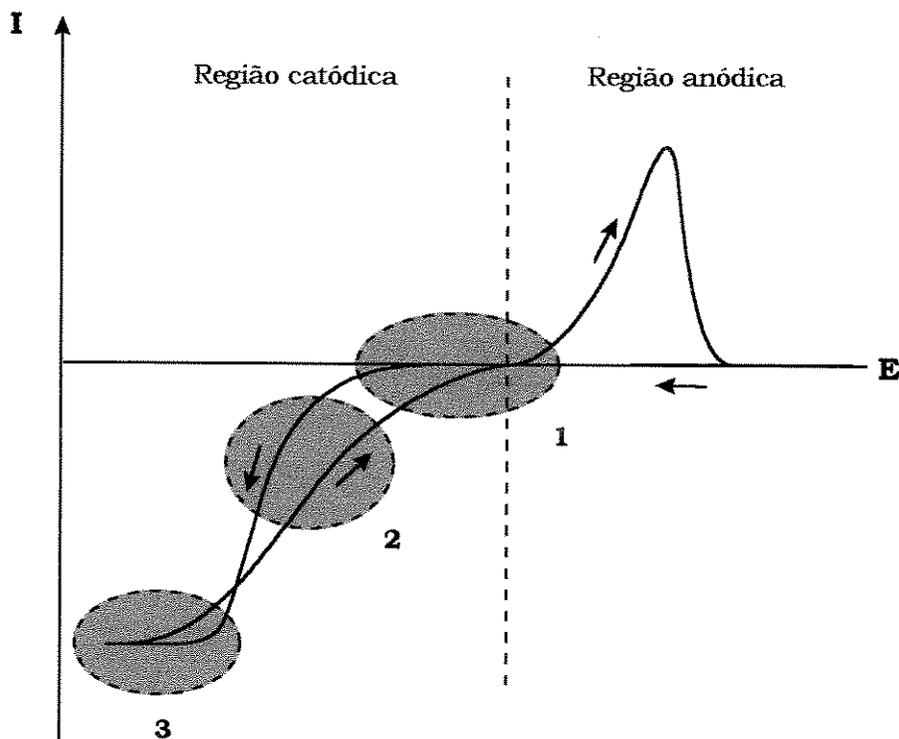


FIGURA 3.1.2- Representação esquemática de um voltamograma

Para analisar adequadamente a forma do voltamograma apresentado, 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. A velocidade desta

reação pode ser controlada por dois mecanismos: transferência de elétrons e transporte de massa.

Com a finalidade de ilustrar as etapas fundamentais envolvidas durante o processo de redução de um metal sobre a superfície de um eletrodo, são mostradas a seguir as reações básicas, relacionando-as com o mecanismo de controle de cada uma.



FIGURA 3.1.3- Resumo das etapas fundamentais envolvidas no processo de redução de um metal, relacionadas com o mecanismo de controle de cada uma.

Observando-se estas reações, nota-se que inicialmente (reação 3.1.1), a espécie eletroativa deve aproximar-se da superfície do eletrodo a uma distância na qual seja possível a transferência de elétrons (reação 3.1.2). Imediatamente após esta conversão da espécie oxidada em espécie reduzida, é necessário suprir a superfície do eletrodo fornecendo mais reagente e, se não for o caso de eletrodeposição, remover o produto da reação (3.1.3), deixando livre a superfície do eletrodo. Desta forma, pode-se continuar a redução das espécies oxidadas que ainda estejam presentes na solução.

A velocidade total deste processo é determinada pela etapa mais lenta. No início do processo de nucleação do eletrodepósito, no início da região catódica, a velocidade da reação é controlada pelo mecanismo de transferência de elétrons. Na FIGURA 3.1.2, a região onde o processo é controlado pelo mecanismo de troca de elétrons é a região 1.

Este processo acontece segundo a equação (3.1.4) denominada de equação de Butler-Volmer, onde a corrente (i) é obtida como uma função do sobrepotencial (η) aplicado ao sistema durante a varredura triangular de potencial [GREEF, PEAT e col., 1990; BARD e FAULKNER, 1980].

$$\mathbf{i} = \mathbf{i}_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_A nF}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c nF}{RT} \eta\right) \right] \quad (3.1.4)$$

O primeiro termo desta equação representa a componente anódica da corrente e o segundo a catódica. As variáveis envolvidas são fatores característicos do sistema estudado, tais como:

- n : número de elétrons envolvidos no processo de oxi-redução;
- I_0 : corrente de troca;
- F : constante de Faraday;
- α : coeficiente de transferência;
- T : temperatura absoluta e
- R : constante dos gases.

Para sobrepotenciais $|\eta| > 0,118/n \text{ V}$ e valores de corrente inferiores a 10% da corrente limite, a solução repõe prontamente os íons que se reduzem na interface eletrodo/solução [BARD e FAULKNER, 1980]. Conseqüentemente, a velocidade desta reação é determinada exclusivamente pela velocidade de troca de elétrons. Sendo assim, é válida a relação entre o potencial e a corrente, obtida pela aproximação de Tafel para a equação de Butler-Volmer, que é dada pela equação (3.1.5).

$$\mathbf{i} = \mathbf{i}_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_c nF}{RT} \eta\right) \right] \quad (3.1.5)$$

onde a inclusão ou não do componente anódico representa um erro menor que 1% na medida da corrente.

Esta equação pode ser apresentada na forma logarítmica, conforme mostrado a seguir pela equação (3.1.6).

$$\text{Log}(i) = \text{Log}(i_0) - \frac{\alpha_c n F}{2,3RT} \eta \quad (3.1.6)$$

A partir da relação gráfica entre o logaritmo da corrente e o sobrepotencial aplicado, é possível determinar algumas variáveis características do sistema. Através dos valores dos coeficientes linear, que é $\text{Log}(I_0)$, e angular da reta que é dado pela equação (3.1.7), pode-se obter os valores de corrente de troca, o coeficiente de transferência e o número de elétrons envolvidos na troca.

$$a = \left(\frac{\alpha_c n F}{2,3RT} \right) \quad (3.1.7)$$

À medida que o sobrepotencial aumenta, região 2 da FIGURA 3.1.2, a velocidade de nucleação e crescimento passa a sofrer também a influência de um gradiente de concentração dos íons metálicos na interface do eletrodo com a solução, e o controle da reação é dado tanto pela transferência de elétrons como pelo transporte de massa, ou seja, tem-se a chamada região de controle misto. Nesta região, a corrente total do sistema é composta por duas componentes: uma resultante da influência da transferência de elétrons e a outra do processo de difusão. A relação entre a corrente e o sobrepotencial, passa a ser expresso pela equação (3.1.8) [WALSH e HERRON, 1991].

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_0 \exp\left(\frac{-\alpha_c n F}{RT} \eta\right)} + \frac{1}{i_L} \quad (3.1.8)$$

A transferência de elétrons atinge sua velocidade máxima, e no caso limite, a concentração de íons metálicos na interface eletrodo-solução torna-se praticamente nula. O controle do processo passa a ser dado pelo transporte de massa exclusivamente e a corrente também atinge um valor limite, denominado de corrente limite i_L . O valor de corrente e a velocidade da reação tornam-se constantes em qualquer potencial, dependendo apenas da velocidade de difusão dos íons na direção da interface, representada pelo coeficiente de difusão D , através da camada de difusão δ . Neste caso, a corrente limite será dada pela equação (3.1.9):

$$i_L = -n F \frac{D}{\delta} C \quad (3.1.9)$$

onde C é a concentração da espécie oxidada.

Já que o controle do processo por difusão depende das condições hidrodinâmicas da solução, pode-se agitar a solução ou girar o eletrodo a fim de reduzir o valor (δ) na equação (3.1.9) e aumentar, assim, o valor da corrente limite, ampliando a faixa de controle por troca de elétrons. A convecção forçada, introduzida no sistema pelo uso de um eletrodo rotatório por exemplo, tem a função de suprir a camada de difusão dos íons necessários, mantendo o equilíbrio. Conseqüentemente, a espessura da camada de difusão (δ) torna-se função da velocidade de rotação do eletrodo, segunda a equação (3.1.10). O eletrodo rotatório pode ser utilizado na faixa de 100 a 6000 rpm [PLETCHER, 1991].

$$\delta = \frac{1,61 \nu^{1/6} D^{1/3}}{f^{1/2}} \quad (3.1.10)$$

$$\text{sendo que :} \quad f = \frac{2\pi}{60} \omega \quad (3.1.11)$$

onde f é a frequência angular de rotação e ω é a velocidade de rotação do eletrodo em rpm.

Substituindo-se a equação (3.1.11) na equação (3.1.10), obtém-se uma nova expressão para a corrente limite, denominada equação de Levich, mostrada na equação (3.1.12).

$$i_L = 0,62 \cdot nFD^{2/3} C_V^{-1/6} f^{1/2} \quad (3.1.12)$$

Através desta equação é possível confirmarmos se a corrente é controlada por transporte de massa, plotando-se i_L vs. $\omega^{1/2}$. Em caso positivo, o gráfico resultante é linear e passa pela origem. Podemos ainda determinar o coeficiente de difusão (D), desde que se tenha um valor estimado para a viscosidade cinemática.

O uso de eletrodo de disco rotatório tem apresentado muitas aplicações para estudos cinéticos, onde são necessárias condições bem definidas de transporte de massa para um eletrodo sólido [MATSUDA, 1972; DESPIC, 1975]. A principal vantagem deste tipo de configuração de eletrodo é o fato que o eletrodo de disco é uniformemente acessível, permitindo uma concentração de cada espécie com valor constante sobre toda sua superfície. Isto facilita o cálculo e a obtenção de curvas completas de potencial/corrente, mesmo para processos com mecanismos mais complexos.

3.2- Pulso de Potencial: o estudo da nucleação e crescimento de uma nova fase

O processo de crescimento de uma nova fase envolve a incorporação de átomos na superfície de um sólido. A formação de núcleos desta nova fase é sempre um evento pouco provável, pois estes núcleos são termodinamicamente

instáveis e tendem a se redissolver. Isto pode ser entendido observando-se a variação de energia livre de um sistema, dada pela equação (3.2.1):

$$\Delta G_{FASE} = \Delta G_{SUPERFÍCIE} + \Delta G_{VOLUME} \quad (3.2.1)$$

O primeiro termo desta equação é positivo e proporcional à área superficial e o segundo é negativo e proporcional ao volume de fase. Sendo assim, pequenos centros são instáveis, porque o valor área/volume é muito alto, fazendo com que ΔG_{FASE} seja positivo e o processo seja termodinamicamente desfavorável. Para o núcleo tornar-se estável deve atingir um raio crítico, a partir do qual ΔG_{FASE} torna-se negativo.

A nucleação pode ser homogênea, quando ocorre na ausência de defeitos superficiais, ou heterogênea. Em eletrodeposição a nucleação heterogênea é a mais comum, pois uma superfície real apresenta mais de um arranjo diferenciado de sítios onde um átomo pode incorporar-se, por exemplo os defeitos estruturais, como discordâncias e vazios.

No caso da nucleação eletroquímica o processo torna-se um pouco mais complexo, pois envolve transferência de carga. A formação e crescimento de um núcleo de um metal sobre um substrato inerte ocorre em vários estágios, conforme descrito a seguir e ilustrado na Figura 3.2.1:

- (i) transporte dos íons solvatados através da solução até a superfície do eletrodo;
- (ii) transferência de elétrons;
- (iii) perda completa ou parcial da bainha de solvatação para a formação do ad-átomo;
- (iv) difusão do ad-átomo pela superfície;
- (v) aglomeração dos ad-átomos para formar um núcleo estável;

(vi) crescimento do núcleo por incorporação de ad-átomos em posições energeticamente favoráveis

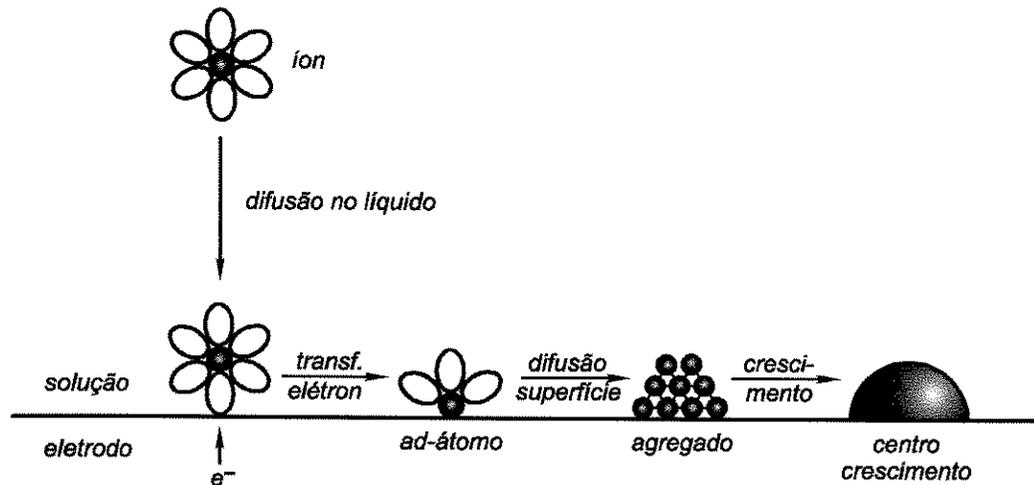


FIGURA 3.2.1- Estágios da formação de núcleos estáveis de um metal sobre um substrato inerte [GREEF, PEAT e col,1990].

Na nucleação heterogênea, o valor crítico de ΔG_{FASE} necessário para a estabilização do núcleo depende da natureza do substrato e, no caso da eletrocristalização, do potencial de eletrodo. Considerando-se o número de sítios ativos como sendo N_0 , sob determinadas condições experimentais, a velocidade de formação de novos núcleos seguirá uma cinética de primeira ordem, com a densidade de centros de crescimento dada pela equação (3.2.2) [GREEF, PEAT e col., 1990]:

$$N(t) = N_0 [1 - \exp(-At)] \quad (3.2.2)$$

onde A é a constante de velocidade para a nucleação. Esta equação, apresenta duas formas limites: a primeira ocorre quando $At \gg 1$, tem-se a equação (3.2.3):

$$N(t) = N_0 \quad (3.2.3)$$

Neste caso todos os núcleos são formados imediatamente após serem criadas as condições para a nucleação. Este processo é denominado de nucleação instantânea. A outra forma para a equação (3.2.2), é quando $At \ll 1$ fornecendo a equação (3.2.4):

$$N(t) = N_0 At \quad (3.2.4)$$

Tem-se então, neste caso, o processo de nucleação progressiva, onde os núcleos são formados gradualmente. A diferença resultante destes dois processos reside no tamanho dos núcleos. As partículas formadas por nucleação instantânea apresentam a mesma dimensão, enquanto que aquelas formadas pelo processo de nucleação progressiva podem apresentar núcleos com tamanhos diferentes. Deve ser notado também que N_0 pode não ser exatamente uma constante para um substrato real, apresentando uma dependência mais complexa do tempo e outras variáveis.

O processo completo de nucleação e crescimento de uma fase metálica ocorre de acordo com as etapas descritas a seguir. Este processo é ilustrado através da Figura 3.2.2.

- (i) formação do núcleo;
- (ii) crescimento de cada centro isolado;
- (iii) intersecção dos centros em expansão;
- (iv) formação de uma camada contínua sobre o catodo;
- (v) crescimento vertical da camada.

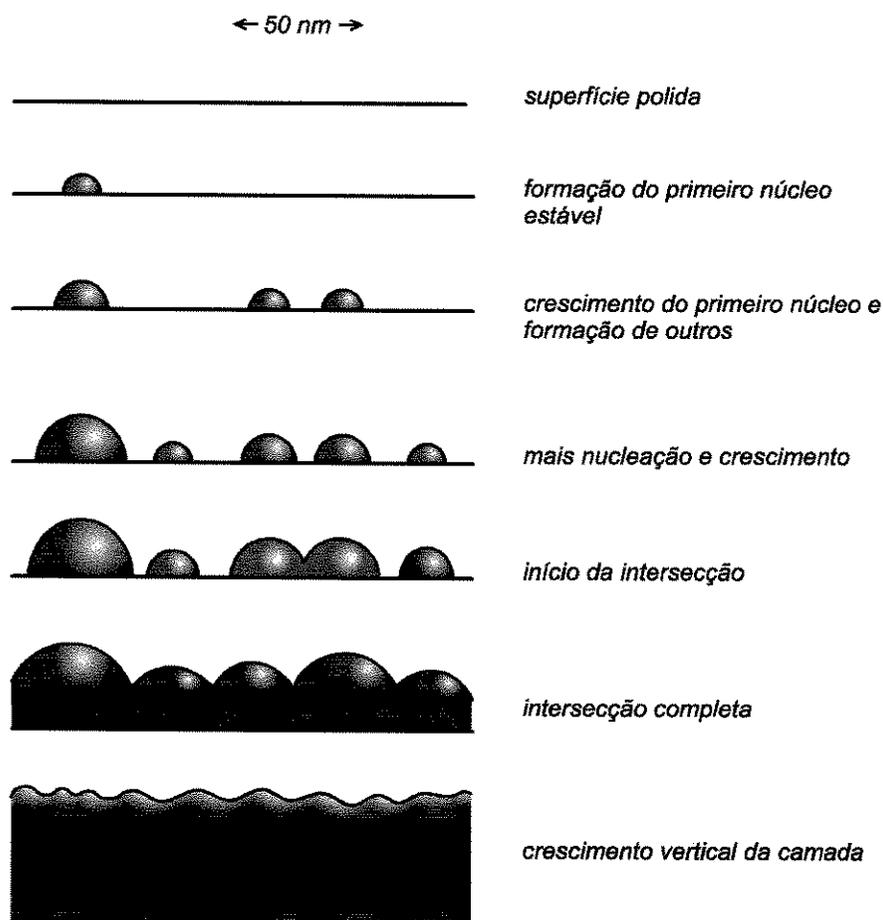


FIGURA 3.2.2- Representação esquemática dos estágios de nucleação e crescimento de uma fase metálica sobre um catodo inerte [BERTAZZOLI,1993].

Os núcleos, após a formação, crescerão rapidamente se não forem alteradas as condições de deposição. O crescimento pode ser bidimensional, quando apenas uma monocamada pode ser depositada, ou tridimensional, quando a incorporação de átomos se dá nos sentidos paralelo e perpendicular ao substrato. O crescimento 2-D tem sido observado para os casos de deposição em potenciais inferiores ao potencial de equilíbrio do par M/M^{n+} (*underpotential deposition*). Vários modelos teóricos são propostos para o crescimento 3-D. Porém, independente da forma geométrica dos centros de crescimento, a velocidade de crescimento dos núcleos é geralmente determinada pela velocidade de conversão dos íons metálicos em ad-átomos na superfície dos centros em expansão (troca de elétrons) ou pela velocidade do transporte dos íons na solução (transporte difusivo). Neste caso,

outros dois fatores também podem transformar-se em etapas lentas e controladoras do processo: a incorporação de átomos à rede ou a difusão dos ad-átomos na superfície buscando regiões energeticamente favoráveis [BERTAZZOLI, 1993].

Tendo a superfície atingido o estágio onde esteja recoberta por um grande número de núcleos, à medida que estes núcleos crescem, seus campos de difusão começam a interagir, até que seja observado seu coalescimento. A velocidade de crescimento é então reduzida, devido a redução da área superficial e, em consequência, da densidade de corrente. Com o completo coalescimento dos centros sobre toda superfície do catodo, pode ser observado o crescimento vertical da camada, controlado agora pela velocidade de transferência de elétrons ou pelo transporte de massa na solução.

Considerando-se a eletrocristalização sobre um substrato inerte, ocorrendo através de nucleação tridimensional, observa-se que a forma geométrica dos centros de crescimento dependem de sua interação com o substrato, ou seja, o grau de molhabilidade ou ângulo de contato depósito/substrato. Porém, apenas dois modelos têm sido considerados na literatura, pois fornecem expressões analíticas para o transiente corrente-tempo sob condições potencioestáticas.

Os centros de crescimento podem ser representados por cones circulares, crescendo sobre um substrato inerte. Nesta situação, duas constantes de velocidade devem ser consideradas: k_3 , relativa a velocidade de crescimento paralela ao substrato e k_3' relativa a velocidade de crescimento perpendicular. Quando a interface eletrodo/solução experimenta um pulso de potencial com duração t , a corrente aumenta rapidamente devido ao aumento da área superficial, resultante da formação dos núcleos. O gradiente de corrente diminui com o coalescimento dos centros de crescimento, até que atinja um estado estacionário. A corrente total pode ser obtida considerando-se as contribuições dos discos do cone. A solução geral do problema envolvendo n centros crescendo deve considerar a

intersecção destes, conforme o teorema de Avrami [BERTAZZOLI, 1993]. A expressão para a nucleação instantânea é então dada de acordo com a equação (3.2.5):

$$i = n F k_3' \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi M^2 k_3^2 N_0 t^2}{\rho^2}\right) \right] \quad (3.2.5)$$

O processo de nucleação progressiva é expresso pela equação (3.2.6), a seguir:

$$i = n F k_3' \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi M^2 k_3^2 N_0 A t^3}{3 \rho^2}\right) \right] \quad (3.2.6)$$

Para tempos pequenos, os argumentos das exponenciais são suficientemente pequenos podendo estas equações (3.2.5 e 3.2.6) serem reescritas, respectivamente, na forma das seguintes equações (3.2.7) e (3.2.8):

$$i = \frac{n F \pi M^2 k_3^2 N_0}{\rho^2} t^2 \quad (3.2.7)$$

$$i = \frac{n F \pi M^2 k_3^2 A}{3 \rho^2} t^3 \quad (3.2.8)$$

onde considera-se k' e k aproximadamente iguais.

Destas equações (3.2.7 e 3.2.8), observa-se que a corrente pode ser diretamente proporcional a t^2 , no caso de nucleação instantânea, ou a t^3 para a

nucleação progressiva. Para ambos os casos, a corrente se aproxima de nFk_3' para longos tempos, desde que o crescimento esteja restrito à direção perpendicular.

A dependência entre corrente e tempo pode também fornecer informações mecanísticas, como por exemplo a identificação da etapa lenta do processo. Considerando-se o transporte de massa por difusão na solução como etapa controladora do processo, os transientes corrente-tempo adquirem a seguinte forma (equação 3.2.9), para a nucleação instantânea, onde $k = (8\pi CM/\rho)^{1/2}$

$$i = \frac{nFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - \exp(-N_0\pi kDt) \right] \quad (3.2.9)$$

Para a nucleação progressiva, onde $k = (14\pi CM/\rho)^{1/2}$, estes transientes assumem valores segundo a equação (3.2.10):

$$i = \frac{nFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - \exp\left(\frac{-A\pi kDt}{2}\right) \right] \quad (3.2.10)$$

Neste caso, a aproximação para tempos pequenos fornece um resultado diferente, onde $i \propto t^{1/2}$ se a nucleação for instantânea (equação 3.2.11), ou $i \propto t^{3/2}$ para a nucleação progressiva (equação 3.2.12).

$$i = 2,83 \frac{nFD^{1/2}\pi N_0 C^{1/2} M^{1/2}}{\rho^{1/2}} t^{1/2} \quad (3.2.11)$$

$$i = 1,87 \frac{nFD\pi AC^{3/2} M^{1/2}}{\rho^{1/2}} t^{3/2} \quad (3.2.12)$$

Para tempos longos, onde a coalescência dos centros de crescimento já tenha ocorrido, a forma limite destas equações (3.2.9 e 3.2.10) é dada pela expressão (3.2.13):

$$i = \frac{nFD^{1/2}C}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (3.2.13)$$

Esta equação (3.2.13) corresponde à equação de Cottrel para o perfil de corrente controlada por difusão num eletrodo planar semi-infinito, sujeito a um pulso de potencial [BARD e FAULKNER, 1980].

Como pode ser visto, a técnica de pulso de potencial é bastante eficaz para estudo dos primeiros estágios do processo de eletrodeposição de metais sobre um eletrodo inerte, polido e livre do metal **M**. O pulso de duração t leva o sistema de um potencial onde a reação não ocorre, para um valor onde as condições termodinâmicas são tais que o processo é observado. Tais experimentos fornecem transientes i - t , onde considerando-se 20% do valor máximo de corrente, ou seja, antes que qualquer interação entre os núcleos ocorra, i é diretamente proporcional a t^n . Este n pode assumir valores iguais a 1/2, 3/2, 2 ou 3 e fornecer as informações sobre o mecanismo do processo. A FIGURA 3.2.3 apresenta de forma esquemática as equações (3.2.7) e (3.2.8), respectivamente.

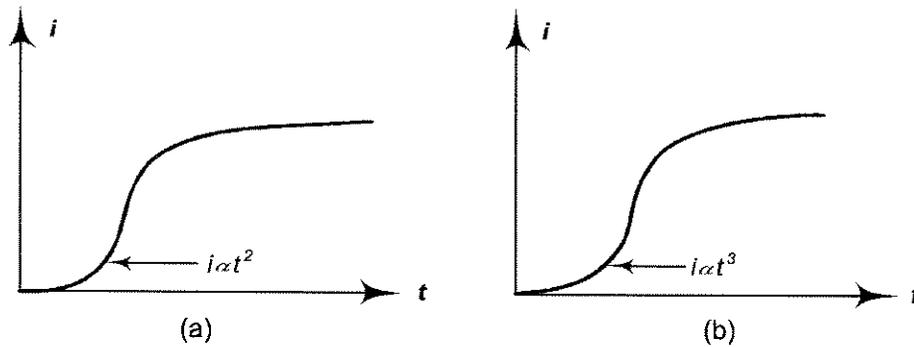


FIGURA 3.2.3- Formas dos transientes i - t , num processo controlado pela velocidade de troca de elétrons, para (a) nucleação instantânea e crescimento 3-D e (b) nucleação progressiva e crescimento 3-D.

Como pode ser observado, na fase inicial destes transientes ocorre um aumento rápido da corrente, antes de atingir o coalescimento, quando passa então para um valor estacionário, que depende da etapa mais lenta no processo de nucleação e crescimento.

A FIGURA 3.2.4 apresenta de forma esquemática as equações (3.2.9) e (3.2.10), respectivamente.

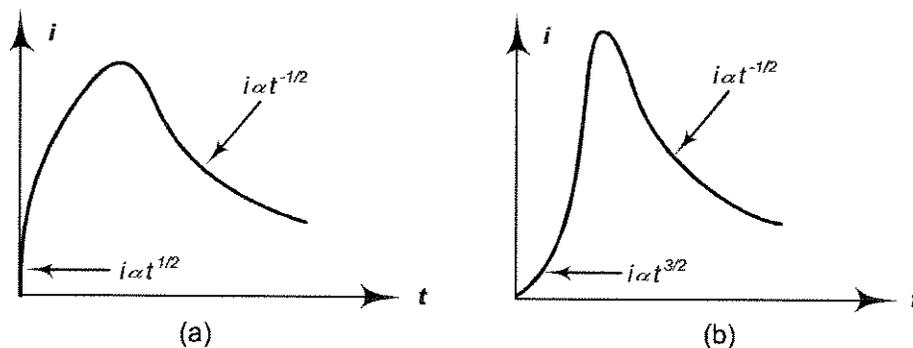


FIGURA 3.2.4- Formas dos transientes i - t , num processo controlado por difusão, para (a) nucleação instantânea e crescimento 3-D e (b) nucleação progressiva e crescimento 3-D.

3.3- Eletrólise a potencial constante

Para um reator eletroquímico operando a potencial constante, onde o eletrólito encontra-se sob condições hidrodinâmicas, ou seja sob agitação, e a concentração da espécie oxidada é uma função do tempo de eletrólise (t), a corrente limite para este sistema pode ser expressa pela equação (3.3.1) a seguir [BARD e FAULKNER, 1980]:

$$i_{L(t)} = n F K_m A_c C_{(t)} \quad (3.3.1)$$

Nesta equação A_c é a área específica do catodo e K_m é o coeficiente de transporte de massa, dado pela equação (3.3.2):

$$K_m = \frac{D}{\delta} \quad (3.3.2)$$

Considerando-se que o potencial de trabalho do reator encontra-se na 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 que a eficiência catódica seja 100%. Nestas condições, o pequeno volume da camada de difusão (δA_c) pode ser desprezado e a equação (3.3.1) assume a seguinte forma [BARD e FAULKNER, 1980]:

$$i_{L(t)} = - n F \left[\frac{dN_{(t)}}{dt} \right] \quad (3.3.3)$$

onde a corrente limite é uma função da variação do número de moles (N) da espécie oxidada.

Considerando-se que a concentração da espécie oxidada é uma função do volume da solução (V), pode-se escrever a seguinte relação:

$$C_{(t)} = \frac{N_{(t)}}{V} \quad (3.3.4)$$

Aplicando-se a equação (3.3.4) na equação (3.3.3), é possível escrever uma outra expressão para corrente limite que considera o volume e a concentração da solução, conforme a equação (3.3.5):

$$i_{L(t)} = -n F V \left[\frac{dC_{(t)}}{dt} \right] \quad (3.3.5)$$

Igualando-se as duas expressões para a corrente limite e assumindo-se que $[Ox]_{(t)} = [Ox]_{(0)}$ em $t=0$, obtém-se a equação (3.3.6) que fornece para a variação de concentração da espécie oxidada no sistema.

$$C_{(t)} = C_{(0)} \exp(-pt) \quad (3.3.6)$$

onde a constante p é expressa por:

$$p = \frac{K_m A_c}{V}$$

Este é o comportamento esperado na eletrólise a potencial constante para os experimentos de remoção do cromo hexavalente.

Capítulo 4

Materiais e Métodos

4.1-Introdução

O desenvolvimento deste trabalho consistiu basicamente de três etapas. Inicialmente foi realizado um estudo da reação de eletrodeposição do cromo hexavalente sobre a superfície do eletrodo rotatório de carbono vítreo, utilizando-se a técnica de voltametria cíclica. Esta técnica forneceu informações a respeito dos valores de potenciais das reações de eletrodo para o metal em estudo. Foi então possível realizar um estudo da reação de eletrodeposição de cromo sobre este catodo, empregando-se a técnica de pulso de potencial, para obtenção de maiores informações sobre o processo de nucleação e crescimento da camada de metal. Foram também realizados ensaios preliminares para o desenvolvimento de um sistema de remoção eletrolítica para o Cr(VI). Esta etapa foi complementada pelo estudo por microscopia, onde o processo de nucleação foi monitorado, até que o catodo fosse totalmente recoberto pela camada de metal depositado. A seguir, o valor de potencial obtido foi aplicado ao sistema para a remoção eletrolítica do cromo(VI), que ocorreria através da sua eletrólise sobre um catodo de carbono vítreo reticulado.

4.2- Metodologia

A vidraria a ser empregada foi preparada, antes de cada experimento, com grau de limpeza de acordo com procedimentos analíticos. Utilizou-se apenas reagentes de grau analítico e água deionizada para preparo das soluções. As pesagens foram feitas em balança analítica Bosch modelo SAE-200, com precisão de $\pm 0,1$ mg. As medidas de pH foram feitas em pHmetro digital Analion modelo PM600.

4.3-Métodos eletroquímicos utilizados no estudo da redução do Cr(VI)

4.3.1- Medidas Voltamétricas

Os experimentos foram realizados em uma cela de três eletrodos [GREEF, PEAT et Al, 1990], representada na FIGURA 4.3.1. Foi empregado um potenciostato/galvanostato modelo 273-A da EG&G Princeton Applied Research Corporation (PARC), interfaceado a um microcomputador PC-386. O software empregado para controlar este sistema, também desenvolvido pela PARC, foi o M270.

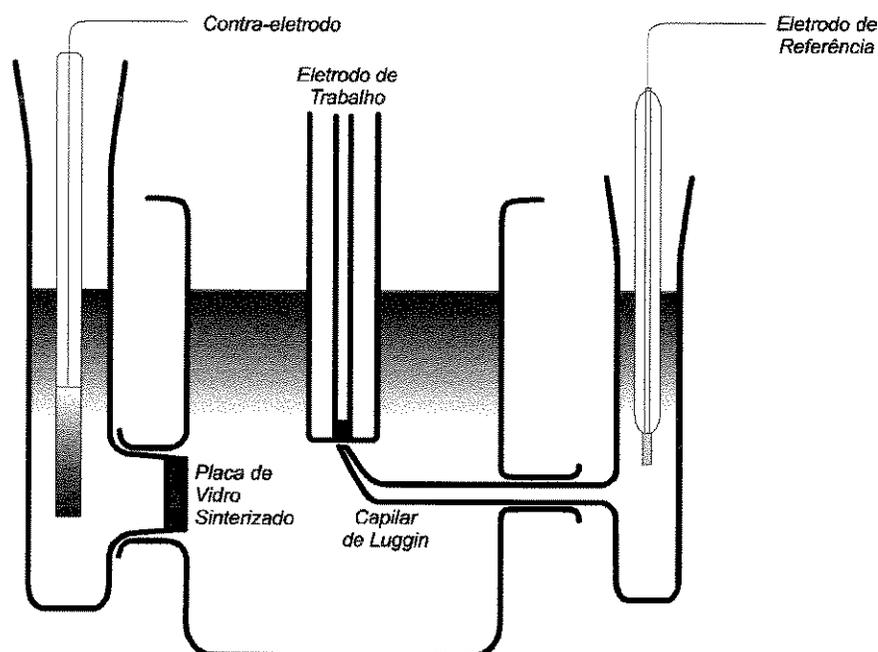


FIGURA 4.3.1- Representação esquemática da célula de três eletrodos

Nesta montagem, utilizou-se como referência o eletrodo de calomelano em cloreto de potássio saturado (ECS), como contra-eletrodo uma pequena placa de platina, e um eletrodo de disco rotatório de carbono vítreo monolítico, como eletrodo de trabalho. A área deste eletrodo de trabalho era de $0,126 \text{ cm}^2$, sendo delimitada pelo embutimento em um cilindro de Teflon[®]. O modelo deste eletrodo produzido pela EG&G PARC é denominado como Model 616. 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.

Foi inicialmente preparada uma solução com concentração de CrO_3 de 200 g.L^{-1} , com a adição de H_2SO_4 correspondente a 1% da massa do metal. Através da diluição desta solução, foram obtidas as demais soluções de Cr(VI).

O estudo da reação de eletrodeposição de Cr(VI) sobre a superfície de carbono vítreo foi iniciada através da técnica de voltametria cíclica. Com o objetivo de se estabelecer uma faixa adequada de potencial de trabalho, foram realizadas medidas em diferentes faixas de potencial. A solução empregada nas medidas iniciais foi aquela com concentração de CrO_3 de 200 g.L^{-1} e 1% de H_2SO_4 . Repetiu-se o procedimento voltamétrico para as concentrações de CrO_3 de 20 g.L^{-1} , $2,0 \text{ g.L}^{-1}$, $0,20 \text{ g.L}^{-1}$ e $0,02 \text{ g.L}^{-1}$. As condições experimentais utilizadas estão apresentadas na TABELA 4.3.1. Foi também medido o pH de cada solução recém-preparada.

Para a solução com concentração de CrO_3 de $0,2 \text{ g.L}^{-1}$ foram ainda realizadas outras varreduras com potencial inicial de $-0,6 \text{ V}$, sendo revertido em $-2,6 \text{ V}$. Entretanto, neste caso foi utilizada a técnica de voltametria hidrodinâmica, sendo impostas ao eletrodo de trabalho, as rotações de 400 rpm, 900 rpm, 1600 rpm, 2500 rpm e 3600 rpm.

TABELA 4.3.1- Resumo das condições experimentais utilizadas na voltametria cíclica para todas as concentrações.

| CrO ₃ (g.L ⁻¹) | Vel. Varredura (mV/s) | Pot. Inicial (V) | Pot. Vértice (V) |
|---------------------------------------|-----------------------|------------------|------------------|
| 200 | 100 | -0,60 | -2,60 |
| | 100 | 1,00 | -1,60 |
| | 20 | 0,00 | -1,30 |
| | 10 | 1,00 | -1,25 |
| | 10 | 1,00 | -1,00 |
| 20 | 100 | 1,00 | -1,80 |
| | 100 | 1,00 | -1,70 |
| | 100 | 1,00 | -1,60 |
| | 10 | 1,00 | -1,25 |
| 2 | 20 | -0,60 | -2,60 |
| | 10 | 0,60 | -1,55 |
| | 10 | 1,00 | -1,25 |
| | 10 | 1,00 | -1,35 |
| | 10 | 1,00 | -1,45 |
| 0,2 | 10 | 1,00 | -1,30 |
| | 10 | 1,00 | -1,35 |
| | 10 | 0,60 | -1,45 |
| | 10 | 0,60 | -1,55 |
| | 10 | -0,60 | -2,60 |
| 0,02 | 10 | -0,60 | -2,60 |
| | 10 | 0,60 | -1,70 |
| | 10 | 1,00 | -1,70 |

4.3.2- Pulso de Potencial

Foi também realizado um estudo através da aplicação de pulsos de potencial, utilizando-se o mesmo sistema anterior, ou seja, a cela de três eletrodos com os mesmos eletrodos descritos anteriormente. A duração dos pulsos se deu segundo intervalos de tempo estabelecidos. Para a solução contendo 20 g.L⁻¹ de CrO₃ foram aplicados pulsos de 6 s, 20 s e 30 s. Já para a solução contendo 2,0 g.L⁻¹ de CrO₃ foram aplicados pulsos de 30 s. Os valores de potencial pulsado variaram entre -1,25 V e -1,43 V. Estes valores de potencial foram escolhidos com base no comportamento do sistema por voltametria cíclica. Durante as medidas, os valores de corrente foram registrados em função do tempo.

Após obtenção das curvas i vs. t , foram analisadas as partes iniciais destes transientes, correspondente a 20% da corrente máxima. Para isto, foram construídos gráficos de I vs. t^n , onde n pode assumir valores iguais a 1/2, 1/3, 2 ou 3. Desta forma, foi possível encontrar o valor de n que conferia a melhor dependência linear a esta curva. O valor de n encontrado forneceu informações a respeito do processo de nucleação e crescimento do depósito de cromo. Foi também construído um gráfico do logaritmo das inclinações das curvas i vs. t^n em função dos potenciais dos pulsos.

4.4- Caracterização do depósito por microscopia eletrônica de varredura

Os depósitos obtidos pela aplicação de pulso de potencial, foram caracterizadas utilizando-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para esta caracterização, os pulsos aplicados tiveram duração de 0,5 s até 40 s. Estes valores de tempo foram aumentados progressivamente numa taxa de 0,5 s a cada medida. Sempre antes de ser observado ao microscópio (MEV), o material foi metalizado com ouro, empregando-se o metalizador Bal-tec SCD050. A metalização foi realizada durante 60 s. A fixação do eletrodo ao porta amostra do microscópio foi feita utilizando-se cola prata. Após cada aplicação de pulso de potencial, seguida por esta metalização, os eletrodepósitos foram observados ao microscópio eletrônico de varredura Jeol JXA 840 A. Foram obtidas micrografias de cada observação realizada. Este microscópio é acoplado a um sistema de microanálise da marca Tracor Northerm, que permitiu que fosse realizado um acompanhamento do aumento do teor de cromo, com o aumento da duração do pulso.

4.5- Desenvolvimento da Célula de Remoção Eletrolítica

A configuração da célula eletrolítica desenvolvida para este trabalho é semelhante àquela empregada anteriormente na remoção de Cobre [PLETCHER, 1991], chumbo [WIDNER, 1995] e de zinco [LANZA, 1997]. A célula com catodo poroso foi montada sobre um sistema de recirculação. O sistema era composto por

medidores de vazão, bombas hidráulicas, reservatórios, amostradores e tubulações independentes para anólito e católito. Esta configuração utilizada, representada na FIGURA 4.5.1, assegura a circulação independente dos fluxos de católito e anólito dentro da célula.

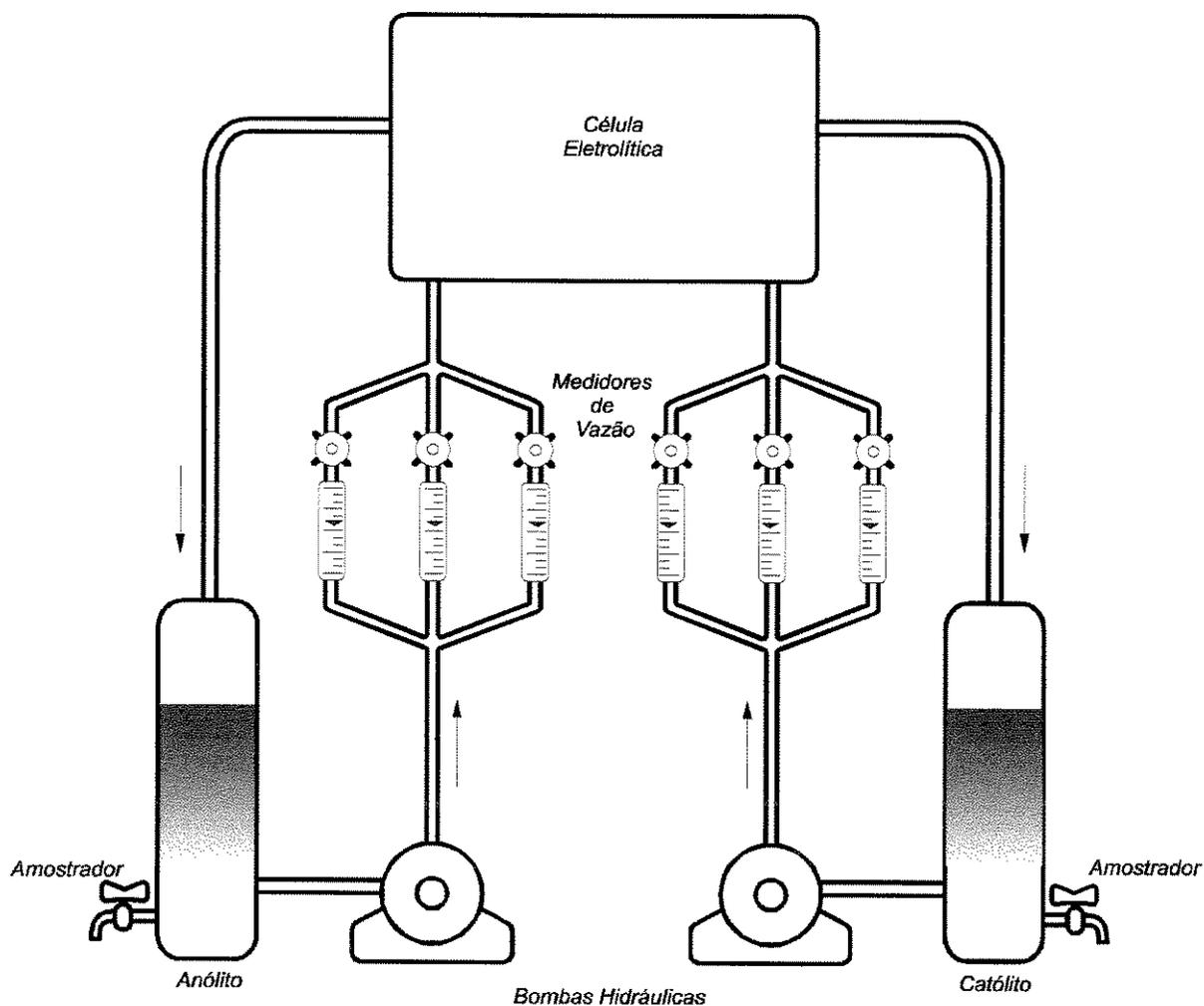


FIGURA 4.5.1 - Representação esquemática do sistema de recirculação com a célula eletrolítica.

A célula eletrolítica era constituída por um conjunto de cinco placas de Nylon[®], com dimensão de 125 mm x 295 mm, 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 4.5.2 é representado o esquema de montagem da célula.

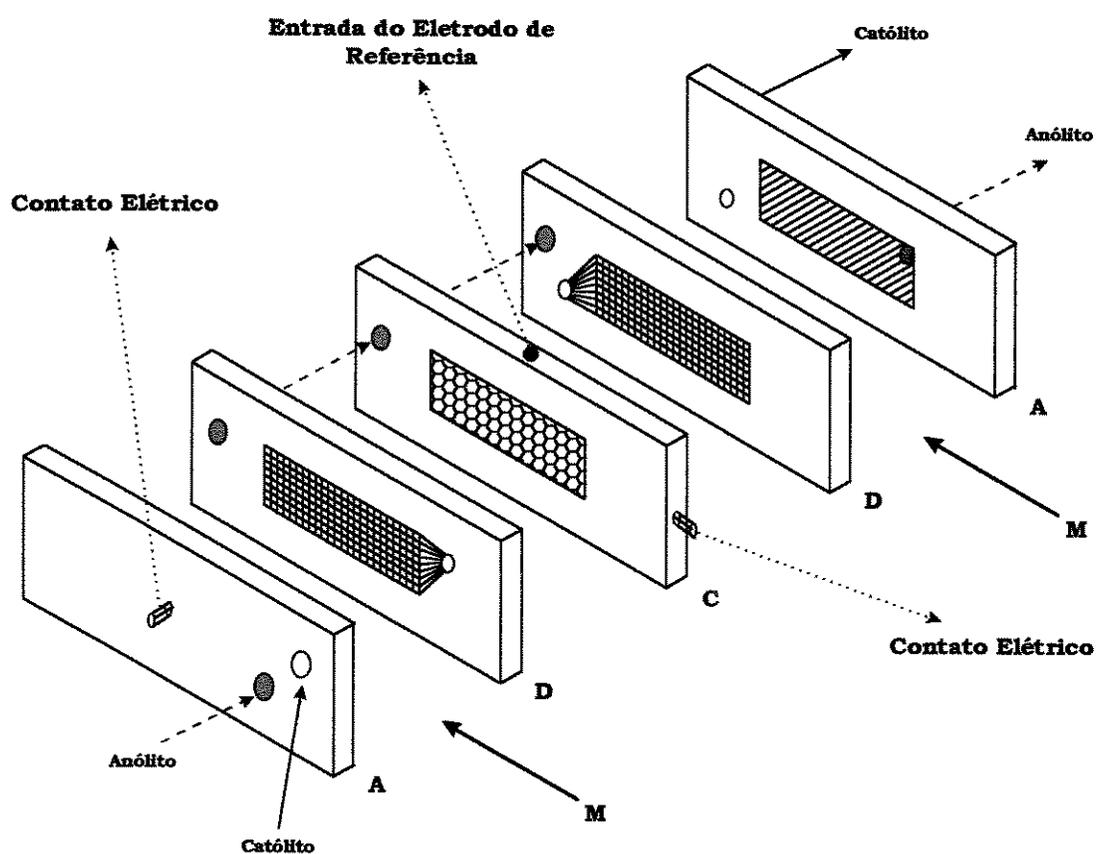


FIGURA 4.5.2 - Representação esquemática da célula eletrolítica.

Nesta representação, as placas designadas pela letra **A** são os ânodos. Os difusores de fluxo são indicados pela letra **D**. A letra **C** indica o catodo (). As membranas (**M**) (Nafion® 417) foram colocadas entre as placas **A** (ânodos) e **D** (difusores) com a finalidade de impedir que o anólito e o católito se misturem. Esse tipo de membrana permite, preferencialmente, a passagem apenas de prótons, mantendo a condutividade da célula [BOCKRIS, BHARDWAJ et Al, 1994]. O eletrodo de referência utilizado nos primeiros experimentos realizados no potenciostato 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) x 150 mm (comprimento) x 12 mm (espessura), fixadas a uma das laterais sobre uma base de aço, e esta soldada em um contato de cobre. Para a fixação destas 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, parafusadas externamente à célula, foram usadas com a função de garantir a compressão necessária para a vedação adequada do sistema. O catodo utilizado em todos os experimentos era uma placa de carbono vítreo reticulado com porosidade de 80ppi (poros por polegada linear).

Após a montagem, o sistema foi lavado com detergente e água mantendo a circulação durante 15 minutos. Foi escoada esta água contendo detergente e novamente feita a circulação com água para enxaguar o sistema. Foi então lavada com HNO₃ 10% durante 30 minutos. Depois foi lavada com água deionizada, várias vezes, até que a água de lavagem apresentasse pH neutro.

Inicialmente foram realizados ensaios na célula de remoção empregando-se como católito soluções com concentração de Cr(VI) iguais a 1000 mg.L⁻¹, contendo 1% da massa de metal de H₂SO₄. O anólito utilizado nestes experimentos era apenas uma solução de H₂SO₄, com a mesma concentração do católito. Com esta concentração foram realizados experimentos, utilizando-se a técnica de eletrólise a potencial constante. Estes experimentos tiveram duração de 4 horas e de 6 horas. O valor de potencial utilizado foi de -1,7 V vs. ESC. A vazão empregada foi de 200 L/h. Antes de cada experimento foi medido o valor de pH do católito.

Utilizando-se um multímetro de alta resistência, conectado diretamente nos contatos dos eletrodos, determinou-se a diferença de potencial na cela,

correspondente ao potencial de $-1,7\text{ V vs. ECS}$ no catodo. Foi possível eliminar o eletrodo de referência e realizar o experimento empregando-se uma fonte geradora de tensão para uso em laboratório. A diferença de potencial medida foi de 11 V , correspondendo a $-1,7\text{ V vs. ECS}$. Nesta nova série de experimentos, com duração de 4 horas e a mesma vazão anterior, foram empregadas soluções contendo $0,1\text{ M}$ de Na_2SO_4 como eletrólito de suporte, para a concentração de 500 m g.L^{-1} de Cr(VI) , com duração de 4 horas e a mesma vazão anterior. O anólito empregado foi uma solução $0,1\text{ mol/L}$ de Na_2SO_4 . Este procedimento foi repetido com o monitoramento da variação de pH durante o experimento. Neste caso o valor de pH foi mantido igual a 3, através de adições periódicas de ácido sulfúrico diluído. Ainda utilizando-se a fonte de tensão, os experimentos foram repetidos aumentando-se o tempo até atingir 6 horas e também aumentando o valor de potencial aplicado para até 23V , que era o máximo suportado pela fonte.

Com a finalidade de acompanhar as variações de corrente que podiam estar ocorrendo no sistema, os experimentos voltaram a ser realizados no potenciostato. Utilizando-se soluções com concentração de 500 m g.L^{-1} de Cr(VI) em $\text{Na}_2\text{SO}_4\ 0,1\text{ mol/L}$ o procedimento foi repetido aplicando-se um valor de potencial de $-1,6\text{ V vs. SCE}$, durante 4 horas e 6 horas, a uma vazão de 200 L/h .

Para as soluções contendo 100 m g.L^{-1} de Cr(VI) com a adição de $0,1\text{ mol/L}$ de Na_2SO_4 , os experimentos foram realizados sob as mesmas condições anteriores, no potenciostato, sendo repetidos para os seguintes valores de potencial: $-1,8\text{ V}$, $-2,0\text{ V}$, $-2,2\text{ V}$, $-2,4\text{ V}$ e $-2,5\text{ V}$. Para os experimentos com aplicação de $-2,4\text{ V}$ e $-2,5\text{ V}$, foi realizado um estudo complementar da variação de pH e de corrente durante os experimentos.

No decorrer de todos os experimentos, foi realizada a amostragem do católito para posterior determinação da concentração das espécies de cromo presentes. Os intervalos de amostragem eram menores no início do experimento. O

anólito também foi coletado no final dos experimentos, para avaliar a eficiência das membranas.

4.6- Desenvolvimento de Métodos Para Determinação de Cr(VI) e Cr(III)

Com o início do trabalho na célula eletrolítica fez-se necessário um monitoramento das espécies presentes durante o experimento. Como o metal objeto deste estudo pode apresentar vários estados de oxidação, é muito importante saber qual o estado em que este se encontra, após qualquer tratamento realizado. As técnicas de espectrofotometria de UV-visível e espectrometria de absorção atômica foram empregadas como técnicas analíticas.

Pelo método de espectrometria de absorção atômica apenas o cromo total é determinado, ou seja, independentemente do estado de oxidação que se encontra o metal. Foi necessário encontrar um método para determinar apenas uma das espécies. Em estudos anteriores [PANKOW e JANAUER, 1974; ISOZAKI, KUMAGAI et Al, 1983; LAN e TSENG,1991] foram empregados métodos que exigiam materiais adsorventes, agentes para a precipitação e coprecipitação química, para remoção de uma das espécies e em seguida foi feita a determinação da espécie restante. Como neste trabalho, com o monitoramento do funcionamento da cela eletrolítica, serão realizadas muitas análises num mesmo experimento, estes métodos tornaram-se inviáveis por vários motivos. Entre eles temos análises de execução complexa, grande consumo de tempo e de material o que inviabiliza a sua realização em grande número. Foi encontrada como alternativa a determinação de Cr(VI), através de espectroscopia UV-VIS. Esta determinação deve ser realizada, neste caso, acompanhada pela determinação do Cr total por espectrometria de absorção atômica. Com a diferença entre as concentrações obtidas, pode-se conhecer a quantidade de cromo hexavalente no meio. Assim pode ser determinada a quantidade de Cr(VI) que está se convertendo em outras espécies no meio eletroquímico.

4.6.1- Medida da concentração de Cr(VI) por espectrofotometria de UV-VIS

Foi construída uma curva analítica com 5 soluções de referência, com concentrações de Cr(VI) entre 5×10^{-5} mol/L e 5×10^{-3} mol/L para leitura em espectrofotômetro UV-VIS. Estes padrões foram obtidos através da diluição de uma solução de 1000 mg.L^{-1} de Cr(VI), preparada com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ previamente seco em estufa à 110°C durante 24h. Foram feitas varreduras entre 190 nm e 920 nm. O aparelho empregado nestas medidas foi o espectrofotômetro de absorção UV-Visível da HP modelo 914 A, com detetor de arranjo de diodos. Os resultados obtidos para as soluções de referência de Cr(VI), são apresentados a seguir na Figura 4.6.1. Nestes espectros pode ser observada a variação da absorbância em função da concentração de Cr(VI), de acordo com o comprimento de onda utilizado.

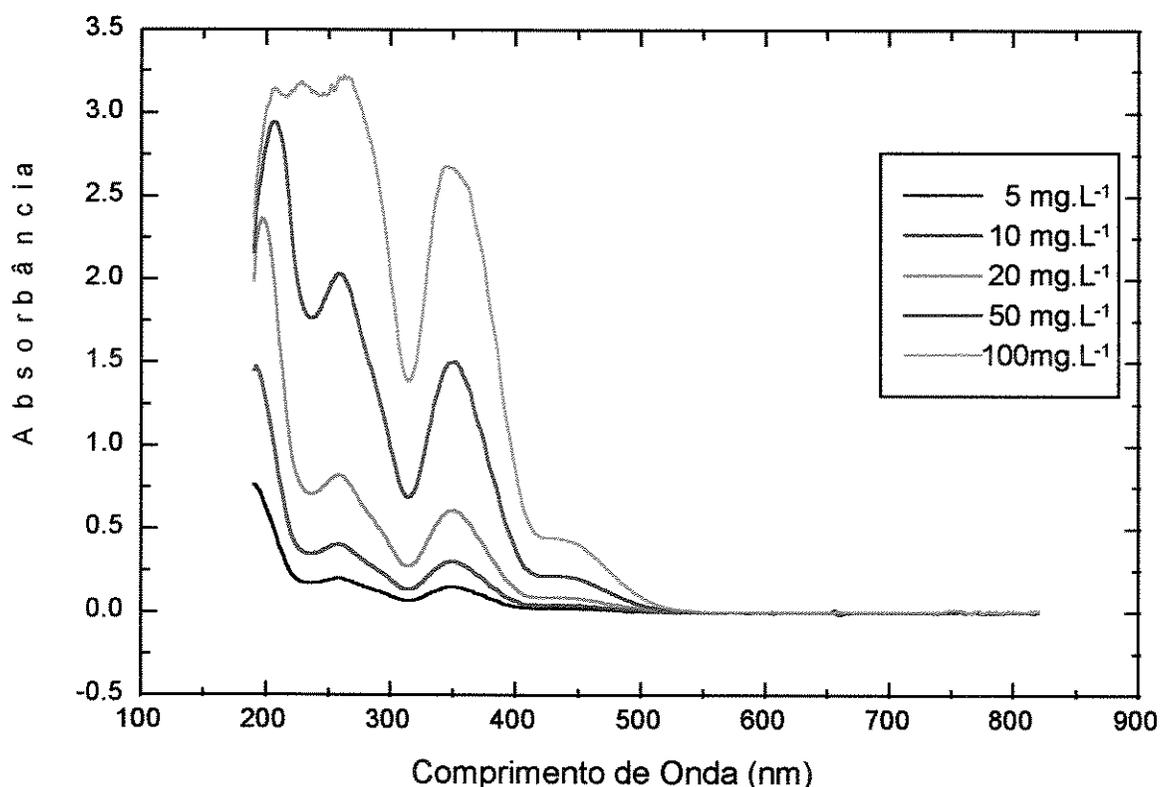


FIGURA 4.6.1- Espectros de absorção UV-VIS obtidos para a construção da curva analítica das medidas. As concentrações relativas a cada solução de referência de Cr(VI) estão especificadas no gráfico.

O comprimento de onda, no qual as medidas de absorção foram realizadas para a construção de uma curva analítica e para determinação da concentração nas amostras, foi de 440 nm. A curva analítica apresentada na FIGURA 4.6.2, foi construída para as medidas utilizando-se este comprimento de onda, que corresponde ao ponto isosbético para o Cr(VI) [PIRES, 1995].

A determinação de Cr(VI) realizada anteriormente por estes dois métodos, UV-visível e AAS, empregou o comprimento de onda de 420 nm nas medidas absorvância realizadas por UV-VIS [SAHA e GILBREATH, 1991]. Observando-se os espectros apresentados na FIGURA 4.6.1, pode ser visto que praticamente o mesmo comportamento é obtido para ambos comprimentos de onda.

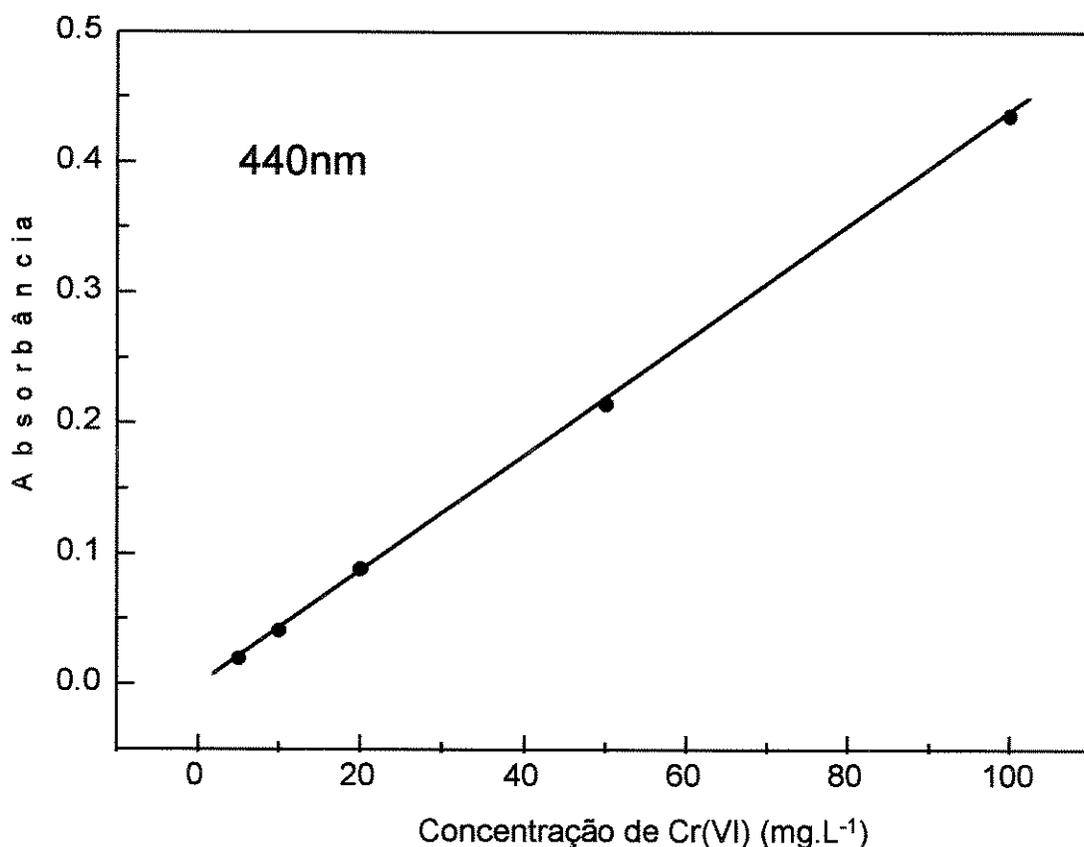


FIGURA 4.6.2- Curva analítica construída com as medidas de absorvância em 440 nm, para as concentrações de Cr(VI) das soluções de referência.

Como pode ser visto, a curva apresentou linearidade entre os pontos, mesmo quando foram empregadas soluções com concentrações bastante diferentes (entre 5 mg.L^{-1} e 100 mg.L^{-1}).

4.5.2- Medida da concentração de Cr total por espectrometria de absorção atômica

O cromo total foi determinado nas amostras coletadas, por espectrometria de absorção atômica (AAS), com chama de ar-acetileno, em um espectrofotômetro Model 3110 da Perkin-Elmer. Utilizou-se o comprimento de onda de $357,9 \text{ nm}$ e fenda de $0,7 \text{ mm}$, como recomendado no Manual do fabricante. O equipamento utiliza uma lâmpada de deutério como corretor de fundo.

As amostras foram analisadas em relação a uma curva analítica, construída por 5 padrões com concentração de cromo entre $1,0$ a $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$, ou seja, na faixa de absorção linear do equipamento. Esta curva foi sempre preparada imediatamente antes de cada série de medidas, feitas após cada experimento com a célula eletroquímica. As soluções de referência foram obtidas a partir de diluições de uma solução de referência de cromo para absorção atômica da Merck (Titrisol[®]), com concentração de cromo de 1000 mg.L^{-1} . O solvente empregado na diluição das amostras e dos padrões, foi água deionizada com o pH ajustado para 3, através da adição de H_2SO_4 diluído. Todas as diluições necessárias, dos padrões e das amostras, foram feitas com uma micropipeta da marca Jencons Sealpette, de volume variável de 0 a $200 \mu\text{L}$ e ponteiros descartáveis.

Capítulo 5

Resultados e discussão

5.1- Introdução

De acordo com o que foi proposto anteriormente, os resultados obtidos serão apresentados e discutidos à luz da literatura encontrada, visando elucidar o processo de eletrodeposição do Cr(VI). Inicialmente são apresentados os resultados referentes ao estudo da reação de redução deste metal, realizado através da voltametria cíclica. Nesta fase do trabalho, foram conhecidas e interpretadas as três etapas na qual este processo ocorre. Em seguida, são apresentados os resultados obtidos para o processo de nucleação e crescimento da camada metálica de cromo, através da técnica de pulso de potencial. As informações coletadas através desta técnica, principalmente as regiões de potencial onde ocorrem os processos de redução, foram utilizadas nos testes preliminares para a remoção eletrolítica de Cr(VI).

5.2- Voltametria

Antes das medidas serem realizadas, foi medido o pH inicial de cada solução preparada. As concentrações de Cr(VI) foram calculadas para cada uma das soluções empregadas. Estes valores calculados e os valores medidos de pH estão

apresentados na TABELA 5.2.1. Como pode ser observado, o pH varia bastante da solução mais concentrada para a mais diluída. Sendo assim, além da variação da concentração do metal com a diluição, o pH também pode influenciar na deposição do metal, embora tenha sido cuidadosamente controlada a razão 100/1 para Cr(VI)/H₂SO₄.

TABELA 5.2.1 - Valores de concentração de Cr(VI) e de pH para as soluções.

| CrO ₃ (g.L ⁻¹) | CrO ₃ (mol.L ⁻¹) | Cr (VI) (mg.L ⁻¹) | pH |
|--|---|-------------------------------|-----|
| 200 | 2,0 | 1,0 x 10 ⁵ | 0 |
| 20 | 2,0 x 10 ⁻¹ | 1,0 x 10 ⁴ | 0,7 |
| 2,0 | 2,0 x 10 ⁻² | 1,0 x 10 ³ | 1,6 |
| 0,20 | 2,0 x 10 ⁻³ | 1,0 x 10 ² | 2,7 |
| 0,020 | 2,0 x 10 ⁻⁴ | 1,0 x 10 ¹ | 3,6 |

As medidas realizadas nas diferentes faixas de potencial, conforme TABELA 4.2.1 (Capítulo 4), permitiram que fosse estabelecida a faixa de potencial de trabalho. Foi determinado como potencial inicial o valor de 1,0 V sendo revertido em -1,25 V, retornando ao potencial inicial. Isto foi possível, principalmente devido a adequação das concentrações de CrO₃ e H₂SO₄ no meio eletrolítico, e também por terem sido realizadas varreduras tanto em potenciais mais anódicos, como em potenciais mais catódicos. Nos potenciais mais catódicos, como por exemplo entre -1,3 V e -2,6 V, não foi possível detectar a presença de picos de redução do metal. Observa-se apenas o registro de fortes oscilações de corrente. Já em potenciais mais anódicos, os valores de corrente foram extremamente baixos, podendo-se dizer que não foram observados valores de corrente que revelassem qualquer processo de oxidação ou redução. Os resultados obtidos acredita-se ter sido apenas conseqüências de correntes de "back-ground".

Na FIGURA 5.2.1 é apresentado o voltamograma obtido pela varredura de potencial nesta faixa estabelecida, entre 1,0 V e -1,25 V. A solução empregada tinha concentração de 200 g.L⁻¹ de CrO₃. Neste voltamograma pode ser observado que a corrente é praticamente zero até o potencial de 0,6 V, quando começa a aumentar

exponencialmente atingindo um máximo em 0,29 V. Após este processo, um outro é observado com o máximo de corrente em -0,79 V. A partir de -1,15 V a corrente aumenta indefinidamente sem que um novo pico seja observado.

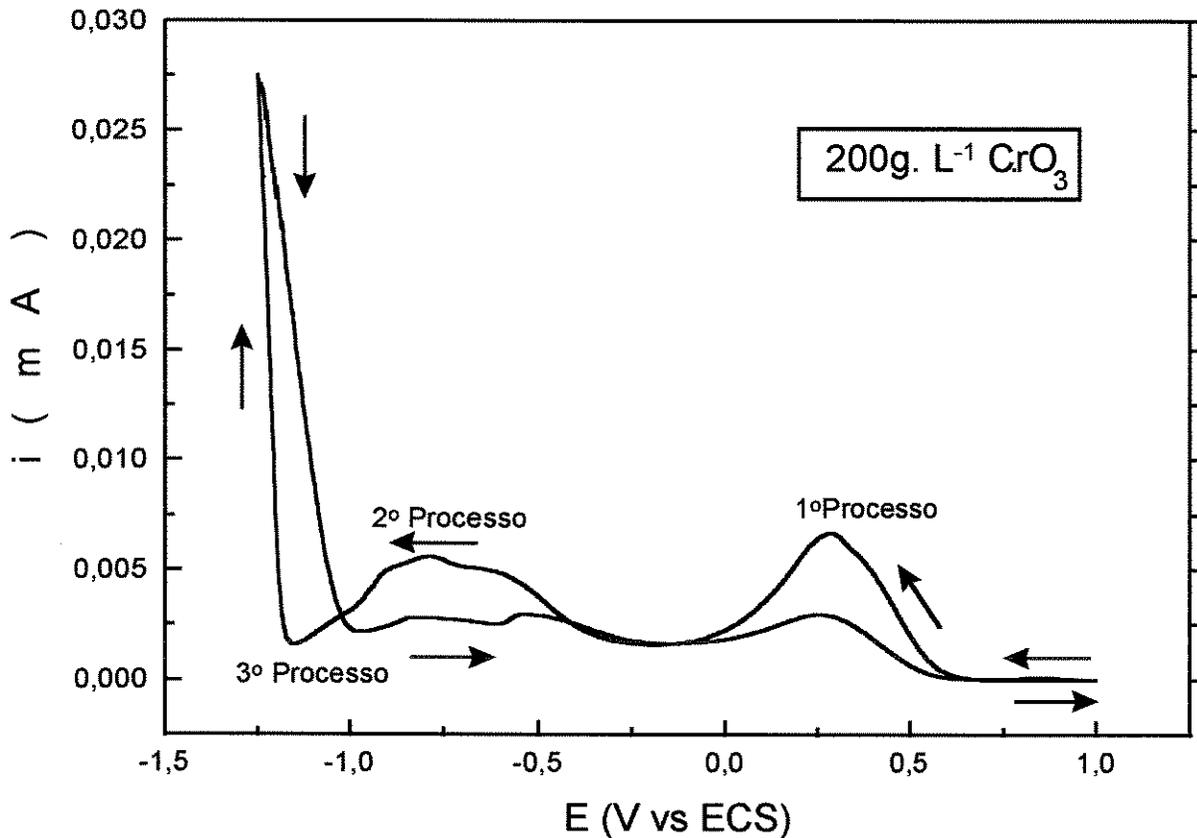


FIGURA 5.2.1: Voltamograma cíclico obtido pela varredura de potencial, iniciando-se em 1,0 V sendo revertido em -1,25 V, retornando ao potencial inicial. Velocidade de varredura, 10mV/s; concentração de CrO_3 ; 200 g.L^{-1} .

Como pode ser observado, na varredura reversa, a corrente retorna com valores maiores, ou seja, pode ser notada uma região de resistência negativa. Isto resulta na formação de um "loop" característico de um processo de nucleação e crescimento. Observa-se então, o cruzamento ("cross-over") com a varredura direta no potencial de -1,03 V. A partir deste potencial a corrente reversa retorna com valores menores que aqueles observados na varredura direta. Isto pode indicar que os dois primeiros processos de redução exigem um sobrepotencial maior para ocorrer sobre o cromo metálico do que sobre o carbono vítreo. Não foram

observados picos de dissolução do metal durante toda a extensão da varredura reversa, embora o depósito de cromo fosse visível na superfície do eletrodo.

Apenas com intuito de mostrar com maior clareza estes processos, na FIGURA 5.2.2 é apresentada apenas a varredura direta deste voltamograma, com a escala devidamente ajustada.

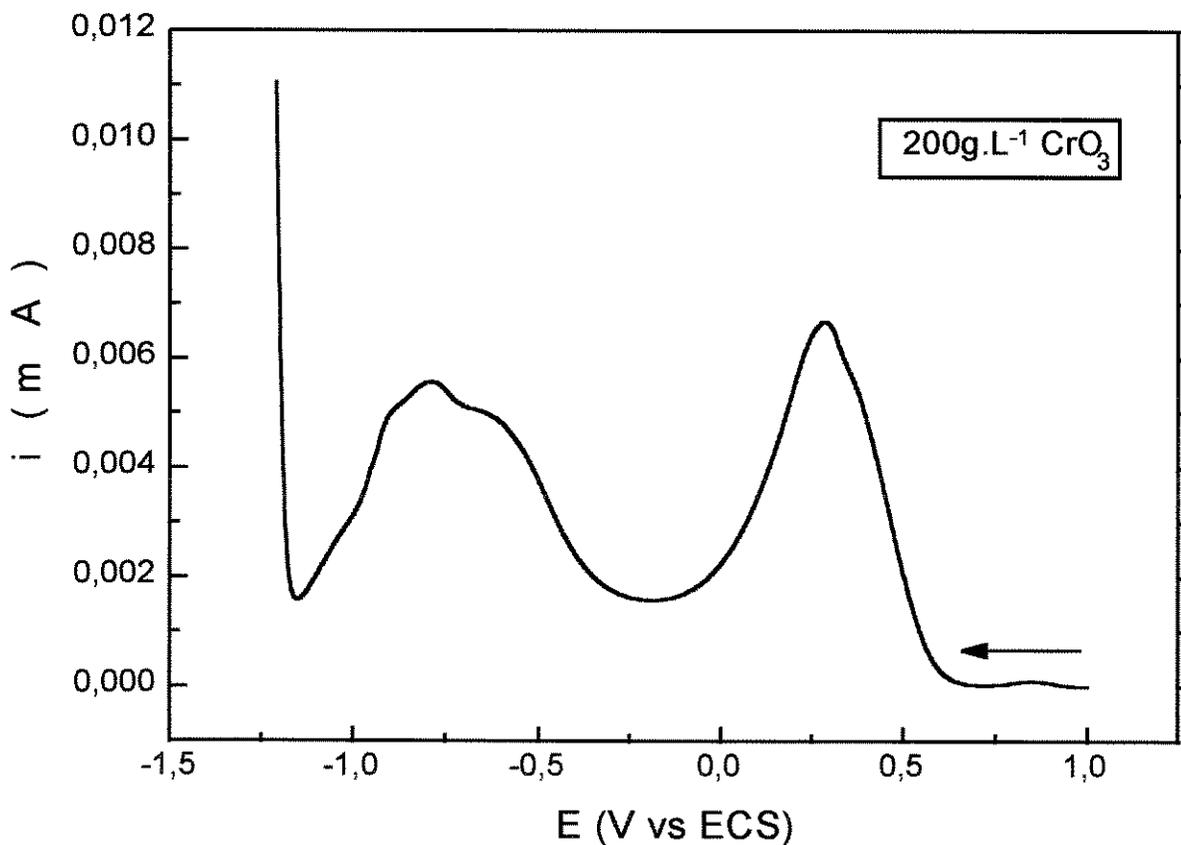
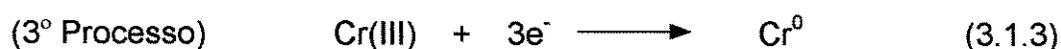
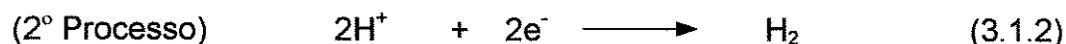
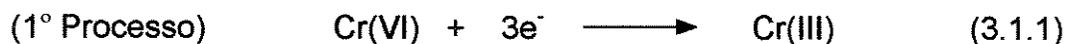


FIGURA 5.2.2: Voltamograma cíclico representando apenas a varredura direta obtida pela varredura de potencial, iniciando-se em 1,0 V sendo revertido em -1.25 V, retomando ao potencial inicial. Velocidade de varredura, 10mV/s; concentração de CrO₃, 200 g.L⁻¹.

São claramente observadas três reações distintas ocorrendo no eletrodo, que podem ser comprovadas visualmente, conforme também obtido anteriormente [CAL-LIN^(a) e PLETCHER, 1983], se for mantido o potencial adequado para a ocorrência de cada uma delas. Nota-se inicialmente a formação de um filme escuro cor de laranja. O segundo processo é evidenciado pela evolução de gás na superfície do eletrodo e, finalmente pode ser observada a deposição de cromo metálico na

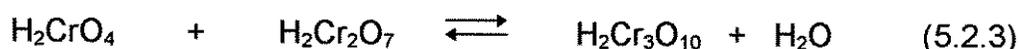
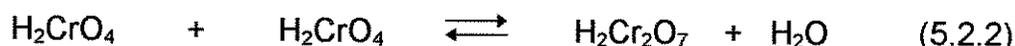
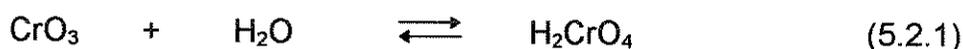
superfície do cátodo. A presença destes três processos ocorrendo durante a redução de cromo hexavalente tem sido interpretada como [CAI-LIN^(a) e PLETCHER, 1983]:



Observando-se cuidadosamente a onda de redução relativa ao segundo processo na FIGURA 5.2.2, pode ser notada a presença de processos paralelos ocorrendo juntamente com a evolução de hidrogênio. Uma reação que ainda deve estar ocorrendo neste potencial é a própria reação de redução para Cr(III). As outras variações de corrente observadas acredita-se que seja devido à variação da área do eletrodo disponível para a reação, provocada pela formação de bolhas do gás que está evoluindo.

5.2.1-Estudo dos Processos de Eletrodo para a Redução de Cr(VI)

Antes de se tratar os processos diretamente relacionados com a deposição deste metal, alguns fatores importantes devem ser lembrados. A fórmula considerada para o ácido crômico é $\text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$, onde os íons cromato tem ligação metal-oxigênio nas arestas de um tetraedro regular, podendo polimerizar. O grau de polimerização é indicado de acordo com a cor da solução, pois quanto mais intensa a cor, mais polimerizado é o ácido. Nestes polímeros, o cromato tetraédrico é fortemente ligado ao outro pelo oxigênio, que está sendo compartilhado com outro cromato, após a eliminação de uma molécula de água [HOARE, 1979]:



As soluções de cromato são amarelas, de dicromato são laranjas, tricromato são vermelhas e tetracromato são marrons. Quando a solução de ácido crômico é diluída ocorre a reação (5.2.3) no sentido contrário, e o enfraquecimento da cor indica que o grau de polimerização foi reduzido.

5.2.2- O Primeiro Processo: A Redução para Cr(III)

Em estudo realizado anteriormente [CAI-LIN^(b), PLETCHER, 1983] sobre nucleação e crescimento de uma nova fase para o primeiro processo, utilizando catodos de Ni, Cr, Cu e carbono vítreo, onde o potencial foi revertido imediatamente após o pico, foi também obtido como resultado um "loop" característico de nucleação. Isto indica a formação de uma nova fase condutora na superfície do eletrodo. Porém, neste caso isto é pouco provável, pois o que ocorre é a redução de Cr(VI) para Cr(III). Por outro lado, o que se observa quando um metal é imerso num banho de deposição fortemente oxidante, é a oxidação da superfície do metal pela formação de um filme passivante que ocorre espontaneamente. Este filme passivante vai inibir a redução de Cr(VI) para Cr(III). Os "loops" de nucleação surgem então, através da nucleação e expansão de buracos no filme de oxidação do próprio eletrodo na solução oxidante, durante sua redução e, conseqüentemente, obtém-se novamente uma superfície metálica limpa. A redução de Cr(VI) a Cr(III) se inicia quando a superfície fica livre deste filme, tornando-se agora disponível para esta reação de redução. Estas áreas ativas vão aumentando com o tempo, à medida que o filme de oxidação vai sendo removido. Um comportamento contrastante é observado para o eletrodo de carbono vítreo, pois é um material inerte e sobre sua superfície não ocorre a formação espontânea deste filme passivante. Certamente, para este eletrodo o potencial relativo à este processo de redução é mais próximo ao esperado para o par Cr(VI)/Cr(III) [CAI-LIN^(b), PLETCHER, 1983]. As espécies de

Cr(III) que se formam, devem ser protegidas para evitar a formação de um aquacomplexo estável na forma de um filme amorfo, que impede a redução do metal, observando-se apenas a evolução de hidrogênio.

Não foi observada a presença de corrente limite para estes processos [CAL-LIN^(a) e PLETCHER, 1983]. Dois fatores podem contribuir para este comportamento. O primeiro seria a passivação da superfície pelo filme contendo íons cromo. Se a formação de Cr(III) exceder o suprimento de sulfato no meio, pode ocorrer a formação de cromato ou dicromato crômico ($\text{Cr}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$ ou $\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_3$), que agem como mistura de óxidos insolúveis na superfície. O segundo fator seria o efeito da dupla camada elétrica, já que espécies de Cr(VI) redutíveis são ânions e, conseqüentemente, dificultam a redução com o aumento do potencial negativo.

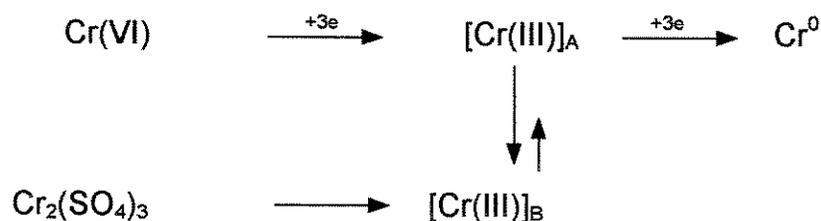
5.2.3- A importância de íons sulfato na redução do Cr(VI)

A eletrodeposição de Cr(VI) para Cr^0 acontece através da redução inicial do cromo hexavalente para Cr(III) e, portanto, esta etapa é também determinante para a ocorrência deste processo. Conforme foi dito anteriormente, a redução deste metal não acontece em banhos de deposição que contenham apenas o ácido crômico, o que revela a importância da adição de íons sulfato ao meio. Isto se deve à necessidade de proteger as espécies de Cr(III) da formação do já referido aquacomplexo estável, que é uma etapa determinante conforme discutido anteriormente. Normalmente, se utiliza a adição de íons sulfato no meio de deposição, que pode ser originado de H_2SO_4 e também de Na_2SO_4 , com concentrações cuidadosamente controladas. Os resultados encontrados em trabalhos anteriores, nos quais foram realizadas adições de Na_2SO_4 ou de H_2SO_4 ao meio de deposição, demonstraram que íons sulfato não influenciam diretamente no processo de redução do Cr(VI) para Cr(III). Porém, após a formação do filme catódico, é possível obter depósitos de cromo metálico apenas para concentração adequada de Na_2SO_4 no meio. Foi observado que a presença deste sal aumentou o sobrepotencial de hidrogênio, facilitando a deposição de $\text{Cr}(0)$. Para soluções

contendo 0,01 M de Na_2SO_4 , o autor obteve depósitos dendríticos e pode observar, pelo efeito de resistência negativa à altas densidades de corrente, uma grande área de troca. Com o aumento da concentração de Na_2SO_4 para $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, obteve-se uma menor eficiência no processo, ou seja, depositou menos. Finalmente, com $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ não foi obtido depósito de cromo metálico. Os resultados obtidos, ainda neste trabalho para íons sulfato originados de H_2SO_4 , revelaram também um aumento do sobrepotencial de hidrogênio. A adição de H_2SO_4 $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ levou a produção de depósitos cinzas e menos dendríticos do que aqueles obtidos com a adição de Na_2SO_4 . Entretanto, quando a solução foi feita com $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 , o eletrodo sofreu passivação e somente a evolução de H_2 foi observada. Aparentemente, o cromo metálico pode ser depositado tanto de soluções contendo $\text{CrO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ na proporção 100/1, como daquelas contendo $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ nesta mesma proporção. Os depósitos obtidos das duas formas foram indistinguíveis [HOARE, 1979].

A forma de atuação do SO_4^{2-} tem ocasionado a sugestão de vários mecanismos, como a penetração no filme amorfo e modificação de sua estrutura, obtendo-se assim um filme hidratado de Cr(III), que permite a redução a cromo metálico. Outro mecanismo sugere que estes íons dissolvam parcialmente o filme formado na superfície e, assim, a deposição passa a ocorrer. Também foi sugerido que ocasione uma diminuição da espessura do filme por inibição do seu crescimento e que espécies redutíveis sejam formadas e atuem como intermediários. Outra explicação foi dada pelo aumento do sobrepotencial de H_2 e, conseqüentemente, a diminuição da velocidade desta reação, que provocaria um aumento na velocidade de deposição do metal. Sumariamente, os modelos propostos para explicar a atividade catalítica do íon SO_4^{2-} são todos concordantes com o fato de que este íon interage com o filme catódico, modificando-o de forma a possibilitar sua redução a cromo metálico. Estes íons agem como verdadeiros catalisadores, formando um intermediário que facilita a transferência de elétrons e sua subsequente regeneração [HOARE, 1979].

Pode-se encontrar ainda uma outra proposta para a função dos íons sulfatos na redução de Cr(VI), contraditória a estes mecanismos. Foi proposta uma função alternativa para o filme passivante, que seria a criação de condições essenciais para a nucleação do metal base, pois leva a potenciais mais negativos onde a deposição pode ocorrer. Isto foi proposto, pois no trabalho citado os autores acreditam que seja pouco provável a difusão dos íons através desta fase, já que, primeiro, exigiria a contínua conversão do retículo cristalino do óxido/sulfato de cromo no retículo de cromo metálico com composição, estrutura e dimensões completamente diferentes; e segundo, em densidades de corrente tão altas como aquelas nas quais a deposição ocorre, implicaria uma velocidade extremamente alta de difusão dos íons através do filme. No mecanismo proposto, a redução se dá via Cr(III), ou talvez Cr(II), e o papel do sulfato é prevenir a precipitação de compostos com estados intermediários de oxidação. A observação de que o sulfato crômico não se reduz ao metal é prontamente entendida, pois os complexos de Cr(III) são lentamente substituídos e é provável que os intermediários formados pela reação de eletrodo e pela dissolução do sulfato crômico sejam diferentes, como mostra o mecanismo a seguir [CAI-LIN^(a) e PLETCHER, 1983]:



onde a quantidade de Cr(III) em solução depende da velocidade de redução e substituição de $[\text{Cr(III)}]_A$.

5.2.4- A Finalização do Processo de Redução

O segundo processo que ocorre em potenciais mais negativos do que aquele de redução a Cr(III), é a reação de evolução de hidrogênio como citado anteriormente. Esta reação é consequência da velocidade de redução do Cr(VI) não

ser suficientemente alta para suportar a demanda de corrente e, com o aumento do potencial, ocorre a redução do hidrogênio [HOARE, 1983]. Acredita-se que neste potencial ocorra também a formação de filmes de óxidos ou hidróxidos, pois a evolução de hidrogênio pode ocasionar um aumento do pH próximo a superfície do cátodo [CAI-LIN^(a) e PLETCHER, 1983]. Finalmente, em potenciais mais negativos, obtém-se a redução do Cr(VI) para Cr(0), via Cr(III).

5.2.5- A Varredura Reversa

Em trabalhos anteriores [CAI-LIN^(a) e PLETCHER, 1983; SCHREMER e DIAZ, 1985], não foram observados picos de dissolução na varredura reversa para o processo de redução do Cr(VI). Os autores destes trabalhos atribuem este fato a irreversibilidade eletroquímica do par Cr(VI)/Cr(III). Os resultados obtidos no presente trabalho, na varredura reversa, também não foram revelados picos de dissolução, confirmando os resultados anteriores. Os picos pequenos que aparecem na varredura anódica podem ser relativos a oxidação da superfície do eletrodo [SCHREMER e DIAZ, 1985].

5.2.6- Voltametria cíclica para soluções mais diluídas de Cr(VI)

Estas varreduras de potencial, na faixa de 1,0 V sendo revertido em -1,25 V, foram repetidas para soluções mais diluídas, sempre em uma ordem de grandeza, até se atingir uma diluição limite de 0,2 g.L⁻¹ de CrO₃. Os voltamogramas obtidos são apresentados a seguir, com as condições sob as quais foram realizadas estão especificadas em cada FIGURA.

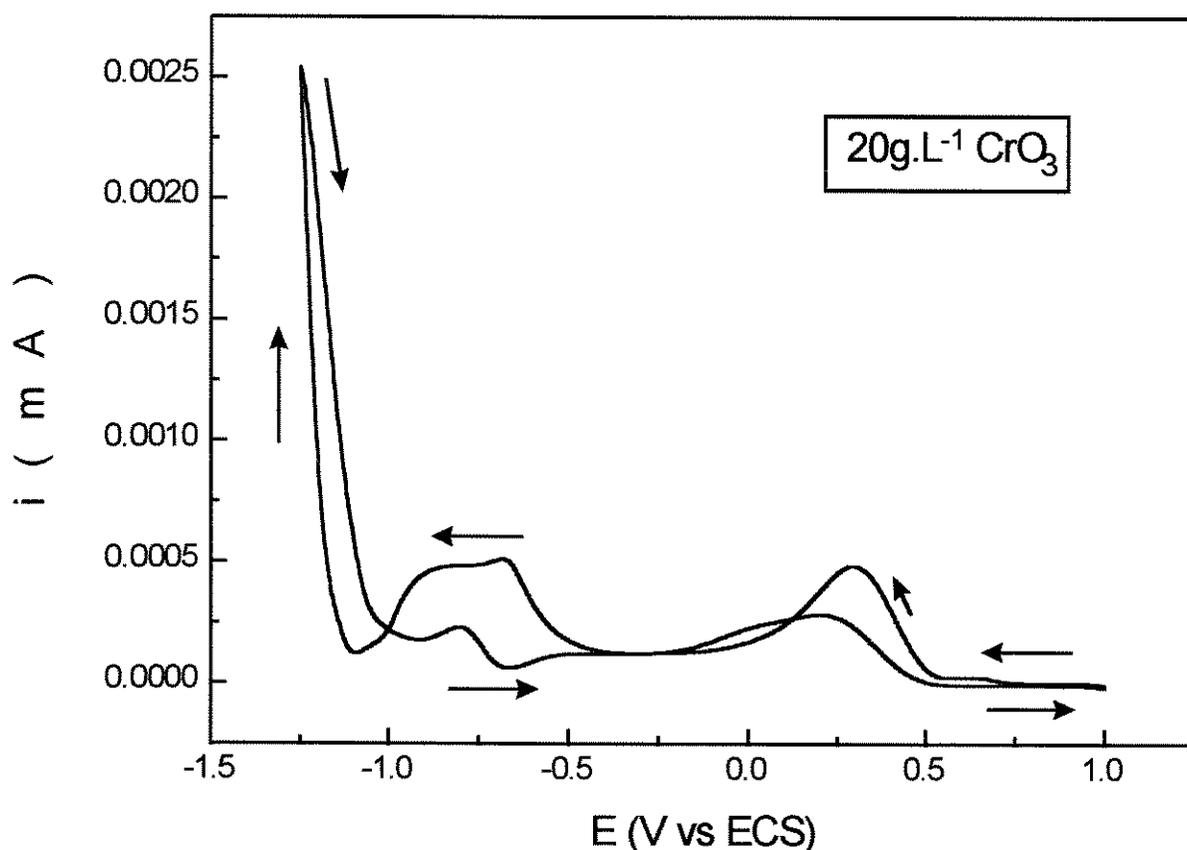


FIGURA 5.2.3 - Voltamograma cíclico obtido pela varredura de potencial, iniciando-se em 1,0 V sendo revertido em -1,25 V, retornando ao potencial inicial. Velocidade de varredura, 10mV/s; concentração de CrO_3 na solução empregada, 20 g.L^{-1} .

Na FIGURA 5.2.3 pode ser observado o voltamograma obtido pela varredura sob as mesmas condições anteriores, exceto pela concentração da solução que foi de 20 g.L^{-1} de CrO_3 . Nota-se que o perfil apresentado aqui é praticamente o mesmo daquele obtido para a solução mais concentrada, ou seja, as três reações de eletrodo para a redução do Cr(VI) já discutidas podem ser observadas. Os valores de potencial para o primeiro processo é exatamente o mesmo para os dois voltamogramas (0,29 V). Para o segundo (-0,79 V e -0,68 V) e terceiro processo (-1,15 V e -1,09 V) ocorreu um desvio muito pequeno. O potencial de “cross-over” também apresentou valores muito próximos (-1,03 V e -1,01 V) para estas medidas. Estes valores de potencial se encontram resumidos na TABELA 5.3.2.

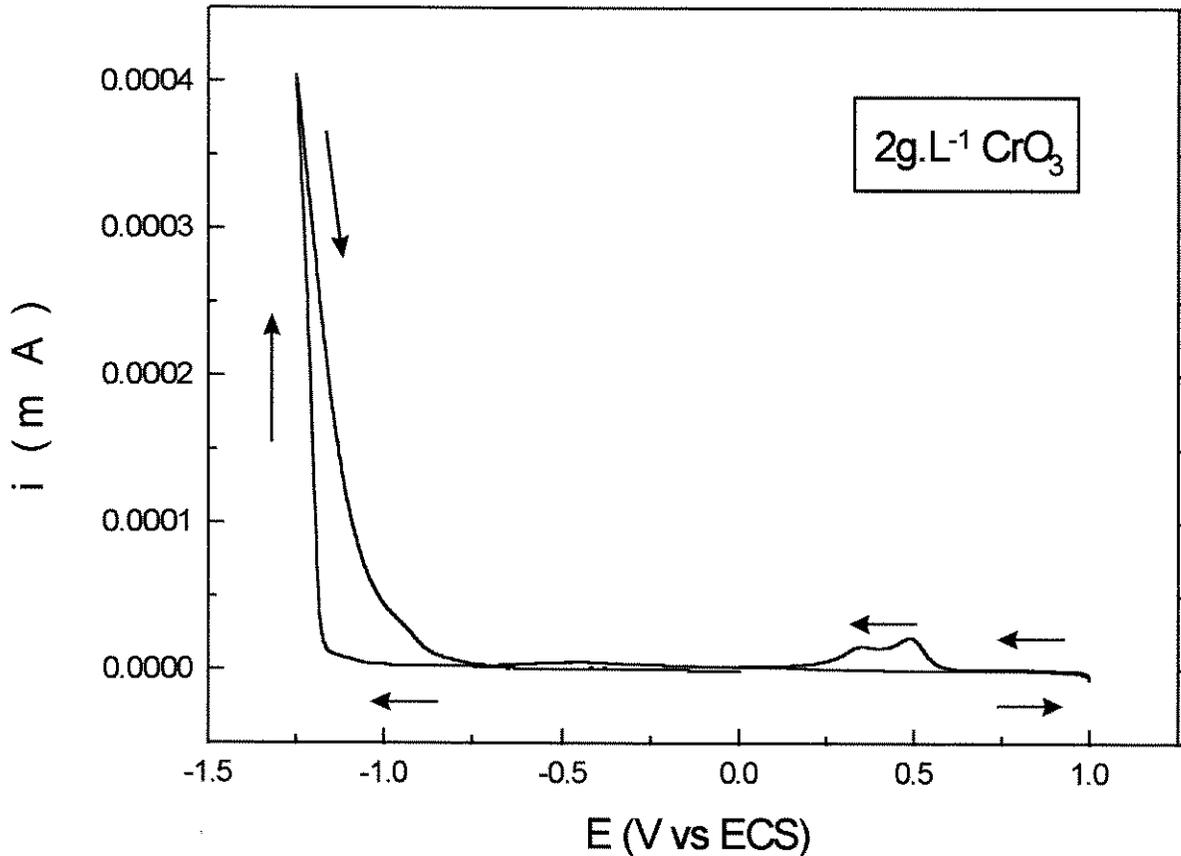


FIGURA 5.2.4: Voltamograma cíclico obtido pela varredura de potencial, iniciando-se em 1,0 V sendo revertido em -1,25 V, retornando ao potencial inicial. Velocidade de varredura, 10 mV/s; concentração de CrO₃ na solução, 2 g.L⁻¹.

Praticamente o mesmo perfil foi obtido novamente para a solução contendo 2 g.L⁻¹ de CrO₃, para a varredura com as mesmas condições anteriores. O valor de potencial para o primeiro processo (0,33 V) foi bastante próximo daqueles obtidos anteriormente. Porém, neste caso não foi possível identificar o potencial para o segundo processo. O terceiro processo aparece em -1,18 V e o potencial de “cross-over” em -0,76 V. Os deslocamentos de potencial apresentados para estes processos se encontram na TABELA 5.2.3., que mostra resumidamente estes valores de potencial para os três processos de eletrodo para a redução do Cr(VI), em todas as concentrações utilizadas.

TABELA 5.2.3: Potenciais relativos aos processos de eletrodo durante a redução do Cr(VI)

| Cr(VI) (g.L ⁻¹) | E(V) 1º Processo (Cr ³⁺) | E(V) 2º Processo (H ₂) | E(V) 3º Processo (Cr ⁰) | E (V) cross-over |
|--------------------------------|--|--|---|---------------------|
| 200 | 0,29 | -0,79 | -1,15 | -1,03 |
| 20 | 0,29 | -0,68 | -1,09 | -1,01 |
| 2 | 0,33 | | -1,18 | -0,76 |
| 0,2 | 0,21 | | -1,29 | -1,08 |

Quando se trabalha com soluções mais diluídas, espera-se que o potencial relativo a um determinado processo desloque-se para valores de potenciais mais negativos. Isto não foi observado nos resultados obtidos, provavelmente pela variação de pH, que variou de 0 até 3,65 (TABELA 5.2.1). Estes valores podem ser explicados pelo fato de que nas soluções mais diluídas, tem-se também concentrações inferiores de H₂SO₄ e, portanto, um aumento de pH é observado provocando um efeito contrário no deslocamento do potencial.

O voltamograma apresentado a seguir, na FIGURA 5.2.5, foi obtido empregando-se uma solução de CrO₃ com concentração de 0,2 g.L⁻¹. A varredura de potencial foi realizada com início em -0,6 V, sendo revertido em -2,6 V, retornando ao potencial inicial. A velocidade de varredura utilizada foi de 10 mV/s.

Neste voltamograma a varredura de potencial se estendeu através de uma faixa maior de potencial catódico. Pode ser observado que o perfil apresentado foi diferente daquele obtido para os voltamogramas anteriores. Não foi evidenciado a ocorrência dos processos importantes que acontecem nesta faixa de potencial, como já foi visto. A única evidência observada foi que a corrente começa a aumentar indefinidamente por volta de -1,3 V, que deve ser a deposição de cromo

metálico, o que já tinha sido apresentado para os voltamogramas anteriores. Esta medida foi realizada nesta faixa de potencial, pois em soluções mais diluídas alguns processos que tivessem sido encobertos nas outras soluções poderiam ser revelados. Como isto não ocorreu esta varredura foi novamente realizada para a faixa de potencial anteriormente estabelecida. O resultado obtido é apresentado na FIGURA 5.2.6.

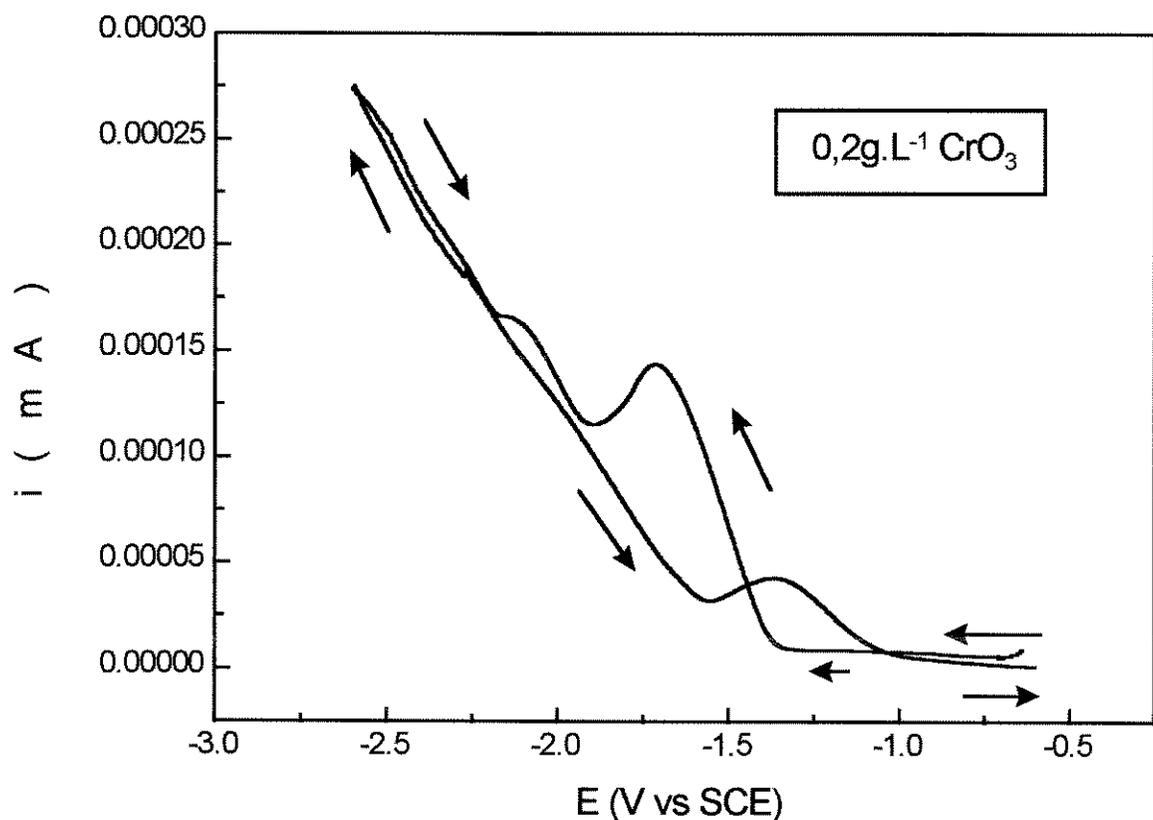


FIGURA 5.2.5: Voltamograma obtido pela varredura de potencial, iniciando-se em -0,6 V sendo revertido em -2,6 V, retornando ao potencial inicial. Velocidade de varredura, 10 mV/s; concentração de CrO₃ na solução; 0,2 g.L⁻¹.

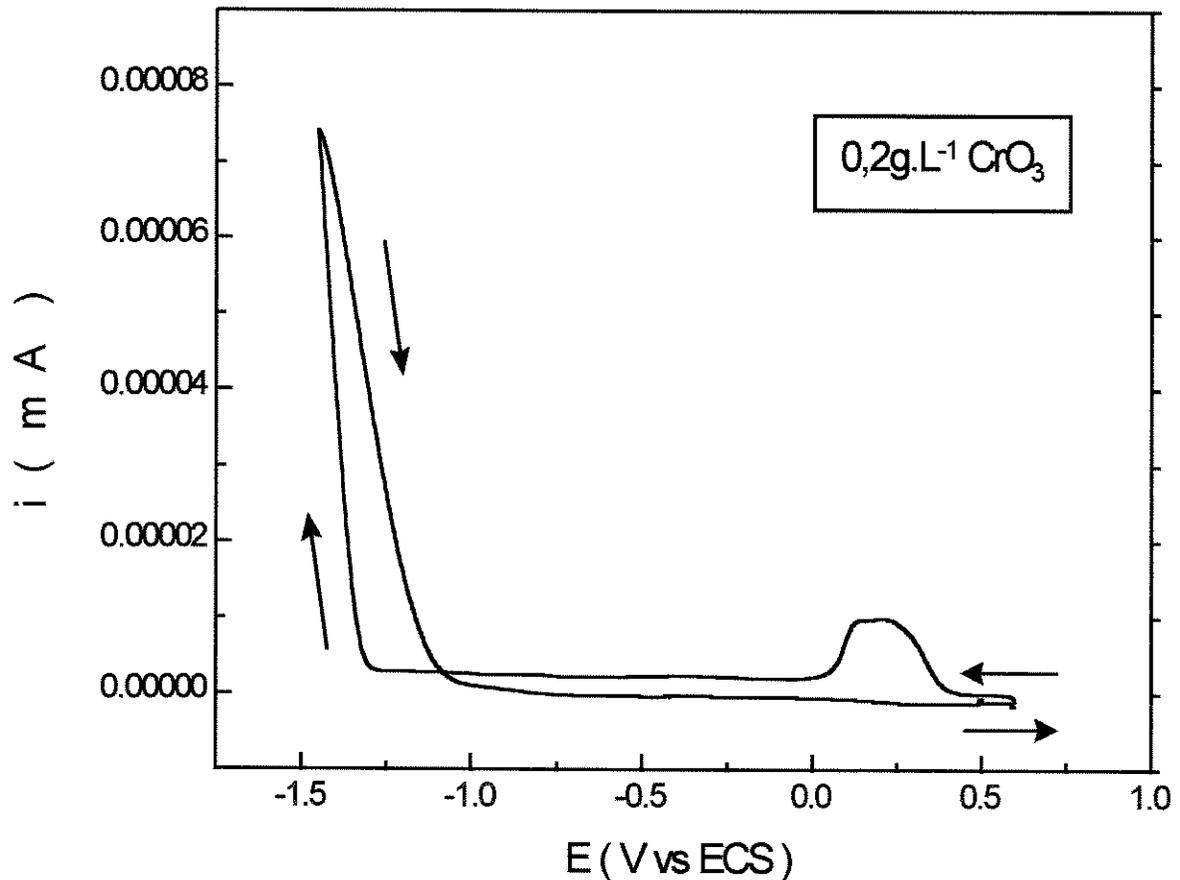


FIGURA 5.2.6: Voltamograma cíclico obtido pela varredura de potencial, iniciando-se em 1,0 V sendo revertido em -1,4 V, retornando ao potencial inicial. Velocidade de varredura, 10 mV/s; concentração de CrO₃ na solução, 0,2 g.L⁻¹.

Como pode ser observado, apenas o primeiro em 0,21 V e o terceiro processo em -1,29 V podem ser identificados e seus potenciais determinados. Estes valores apresentaram também um pequeno deslocamento em relação aos anteriores. O valor do potencial de “cross-over” foi determinado como -1,08 V.

Com a finalidade de se determinar a diluição limite para a deposição de Cr(VI) nestas condições, foi realizada uma varredura para a solução com concentração de 0,02 g.L⁻¹ de CrO₃. O resultado obtido é mostrado na FIGURA 5.2.7.

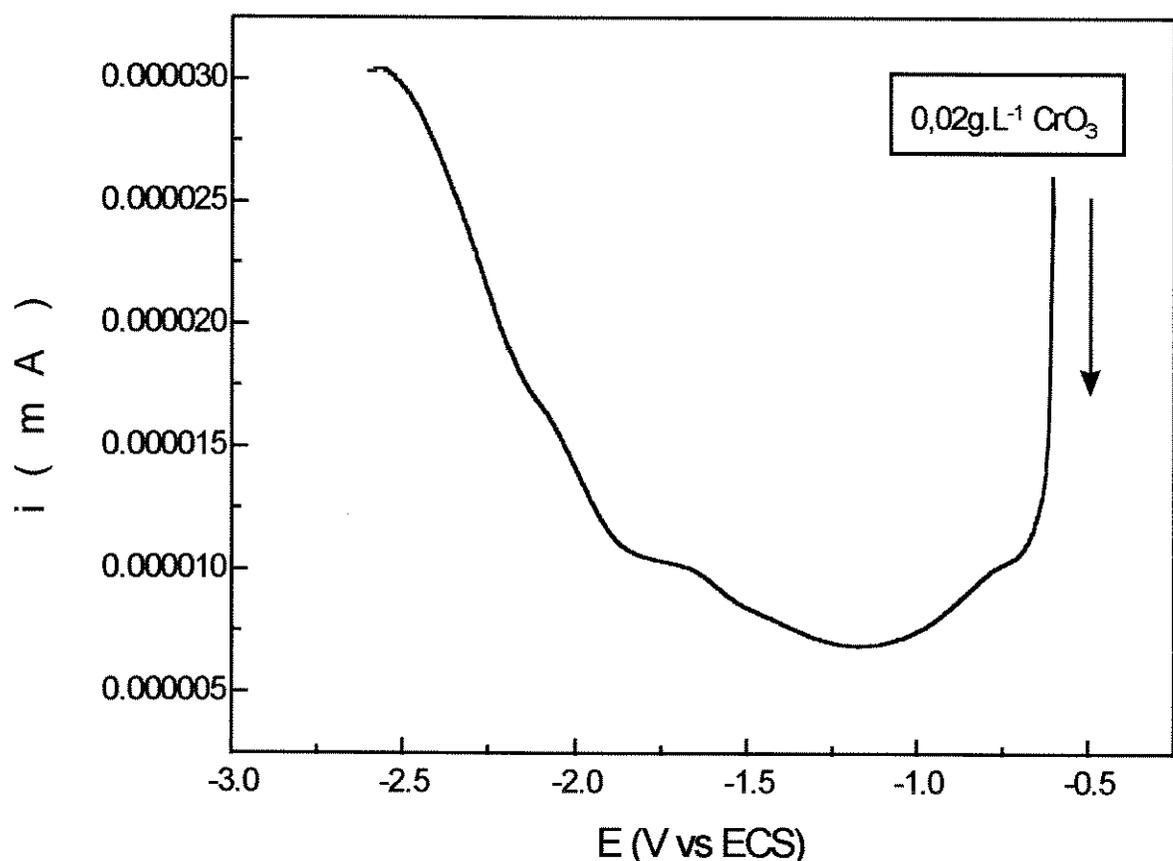


FIGURA 5.2.7: Voltamograma obtido pela varredura de potencial, iniciando-se em -0,6V a -2,6 V. Velocidade de varredura, 10 mV/s; concentração de CrO_3 na solução, $0,02 \text{ g.L}^{-1}$.

Foram realizadas outras varreduras em diferentes faixas de potencial, porém nenhum resultado que registrasse valores de corrente que pudessem comprovar a ocorrência dos processos estudados foi obtido. Variou-se o potencial inicial, escolhendo-se valores logo após os processos de redução para Cr(III) e a evolução de H_2 . Em experimentos anteriores para esta concentração, $0,02 \text{ mg.L}^{-1}$, a faixa previamente estabelecida, 1,0 V a -1,25 V, já havia sido estudada e nenhum processo foi identificado. Não é possível mostrar, em um mesmo voltamograma, as varreduras envolvendo todas as faixas de potencial, devido a uma limitação do aparelho empregado que mede no máximo uma faixa de 2,0 V. A varredura mostrada (FIG.5.2.7) é aquela obtida para a faixa de potencial mais catódica.

5.2.7- Ensaio com voltametria hidrodinâmica

Em soluções mais diluídas podemos ter o controle de um processo eletroquímico determinado pelo transporte de massa, ou seja, cria-se um gradiente de concentração na superfície do eletrodo a ponto da solução ter dificuldade em repor íons nesta interface. A convecção forçada, introduzida num sistema pelo uso de um eletrodo rotatório, tem a função de suprir a camada de difusão dos íons necessários [BARD e FAULKNER, 1980]. Para tentarmos novamente elucidar a ocorrência de algum processo ocorrendo nesta solução diluída, as medidas foram repetidas com o eletrodo rotatório sob as rotações de 400 rpm, 900 rpm, 1600 rpm, 2500 rpm e 3600 rpm, conforme descrito no item 4.2.1. O voltamograma obtido para a rotação mais alta, é mostrado na FIGURA 5.2.8.

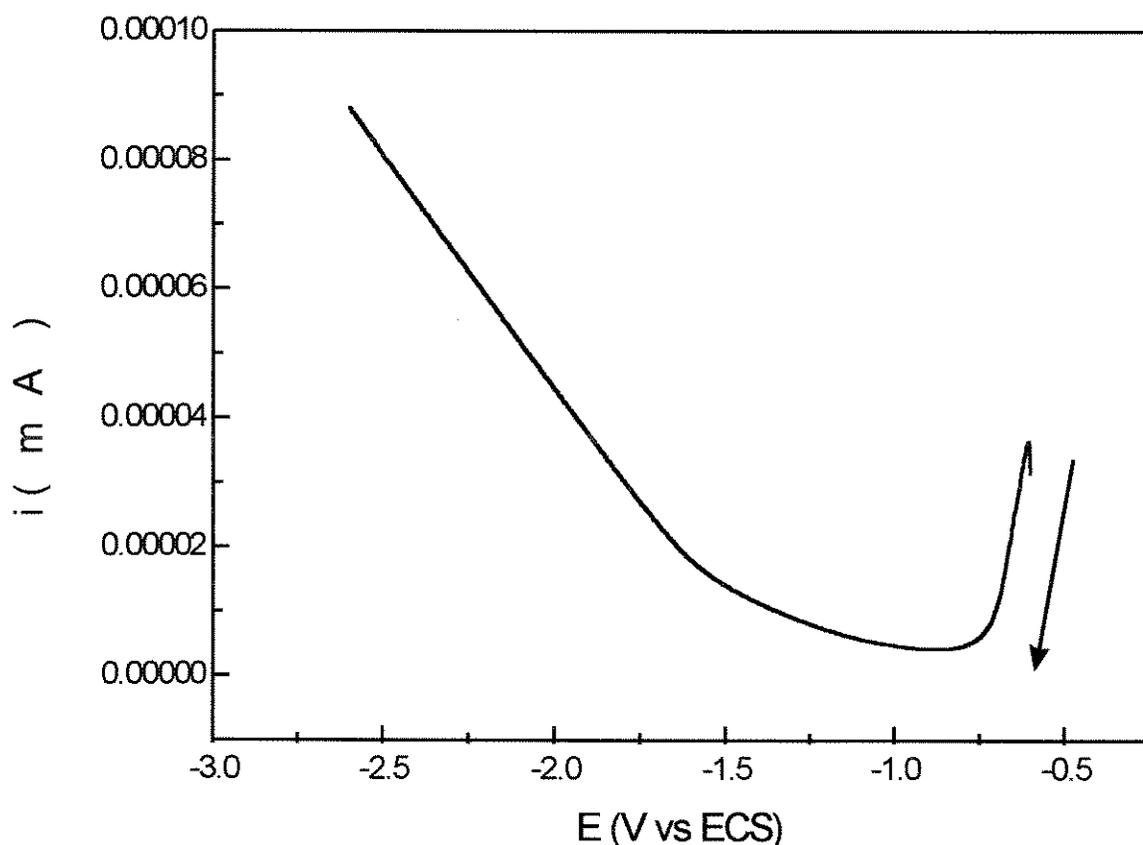


FIGURA 5.2.8: Voltamograma cíclico obtido pela varredura de potencial, iniciando-se em -0,6 V a -2,6 V, utilizando-se o eletrodo rotatório sob 3600 rpm. Velocidade de varredura, 10 mV/s; concentração de CrO_3 na solução, $0,2 \text{ g.L}^{-1}$.

Os indícios de ocorrência de qualquer processo que tenha aparecido na varredura anteriormente mostrada (FIGURA 5.2.6) de 0,7 V até -1,4 V, não são mais observados. Isto pode ser explicado por este processo ser dependente da formação de um filme na superfície do eletrodo. Com a agitação, um mínimo de filme que tenha sido formado pode ter se soltado da superfície e o processo ter sido totalmente interrompido. Sendo assim, não foi possível observar-se a formação de patamares de corrente limite, mesmo utilizando-se a voltametria hidrodinâmica, para este processo de redução, revelando seu controle por transporte de massa.

5.3 - Pulso De Potencial

Com as informações obtidas após o estudo realizado por voltametria, o sistema foi estudado utilizando-se a técnica de pulso de potencial, com o objetivo de obter-se informações sobre o processo de eletrocristalização do cromo.

Nestes experimentos foram empregadas as três soluções mais concentradas. O potencial do pulso foi escolhido de modo a privilegiar a reação de redução para Cr^0 , de acordo com os resultados obtidos pela voltametria. Para a solução com 200 g.L^{-1} de CrO_3 não foi possível realizar este estudo, pois ocorria a formação de um filme metálico muito espesso, que se soltava do eletrodo durante a aplicação do pulso apresentando, assim, resultados não reprodutivos. Para a solução com 20 g.L^{-1} de CrO_3 os valores dos pulsos aplicados foram aqueles localizados após o potencial relativo ao segundo processo, ou seja, foram aplicados pulsos com valores de potencial entre -1.25 V até -1.33 V, com variações de 0,02 V, e a corrente foi registrada em função do tempo. O conjunto de transientes i - T resultantes destes experimentos podem ser observados na FIGURA 5.3.1.

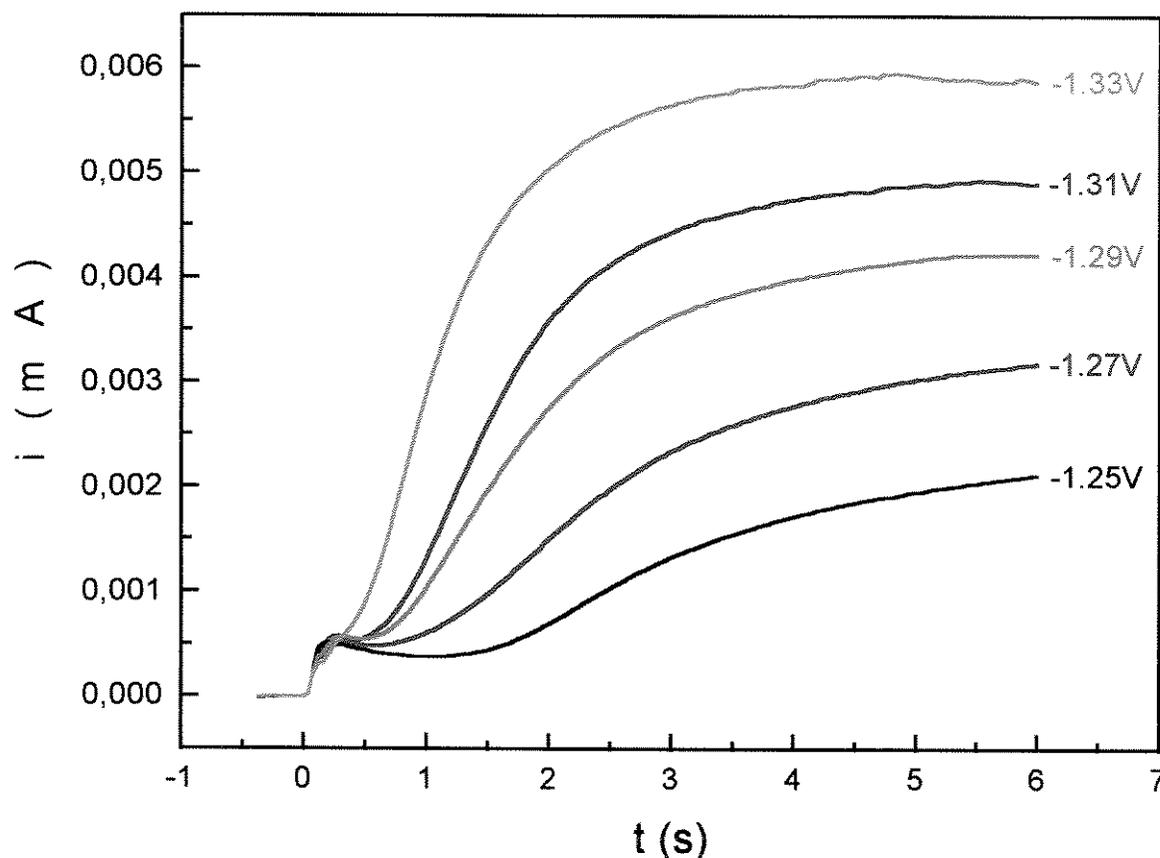


FIGURA 5.3.1: Conjunto de transientes i - t obtidos pela aplicação de pulsos de potenciais de -1,25 V até -1,33 V, para a solução de CrO_3 com concentração de 20g.L^{-1} .

Este procedimento foi repetido para a solução contendo 2g.L^{-1} CrO_3 . Foram aplicados pulsos de potencial entre -1,27 V e -1,43 V. O conjunto de transientes obtidos como resultados é apresentado na FIGURA 5.3.2.

Nestes gráficos espera-se que, após um pico inicial a corrente deve cair para zero antes de começar a aumentar. No entanto, isto não acontece devido a ocorrência concomitante de outras reações de eletrodo. A corrente então aumenta com o tempo até atingir um estado estacionário. Tais transientes são característicos da nucleação e crescimento de uma fase metálica sobre a superfície do carbono vítreo

[PLETCHER, 1991]. Neste caso, a evolução de hidrogênio apenas ocasiona um aumento nos valores de corrente resultante, sem modificar a forma do gráfico.

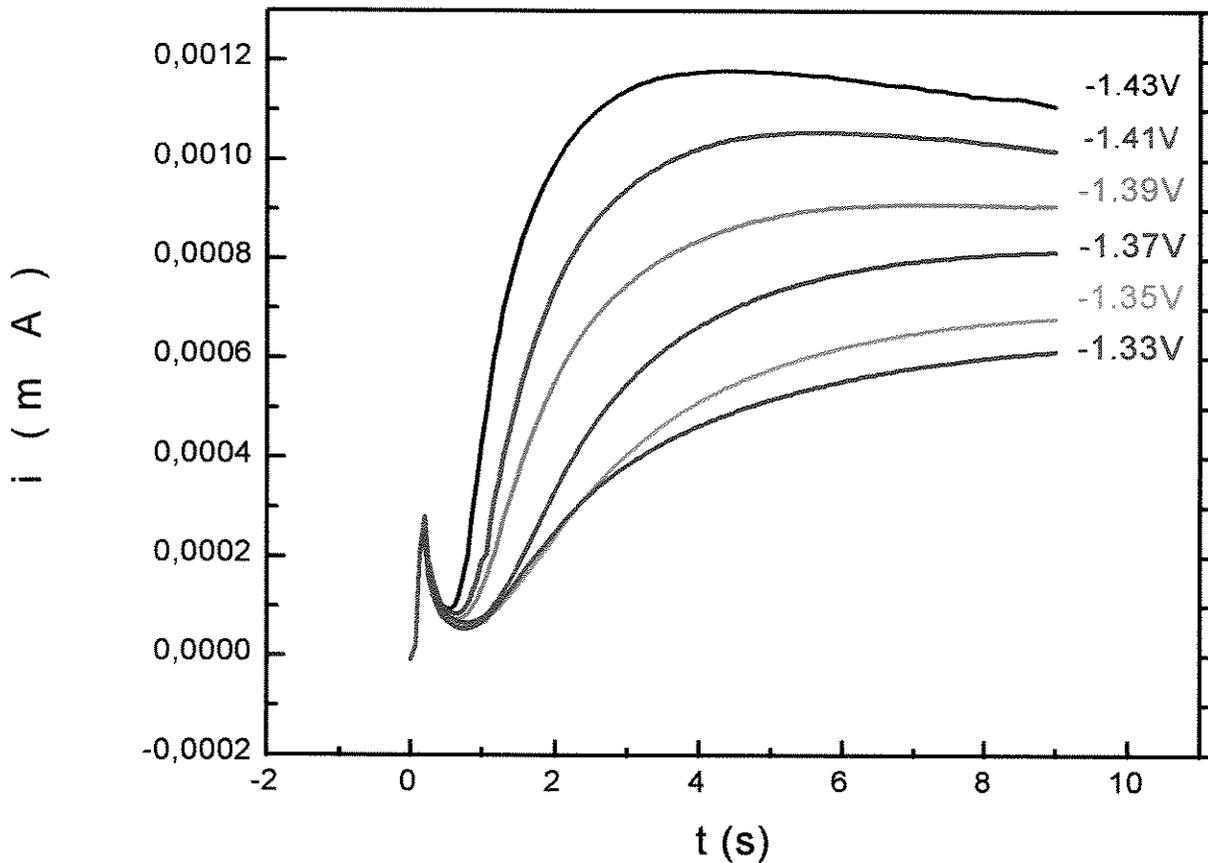


FIGURA 5.3.2: Conjunto de transientes i - t obtidos pela aplicação de pulsos de potenciais de -1.33 V até -1.43 V, para a solução de CrO_3 com concentração de 2g.L^{-1} .

Foram analisadas as partes iniciais dos transientes procurando o melhor valor de n nos gráficos de i vs. t^n , onde n pode assumir valores iguais a 2, 3, 1/2 e 3/2, conforme dito anteriormente no item 4.2.2, de acordo com o tipo de nucleação e crescimento que o sistema esteja sujeito [BERTAZZOLI, 1993]. Obteve-se os melhores valores de coeficientes de correlação quando $n=3$. Os gráficos de i vs. t^3 , para as concentrações de 20 e 2g.L^{-1} , são apresentados nas FIGURA 5.3.3 e 5.34, respectivamente.

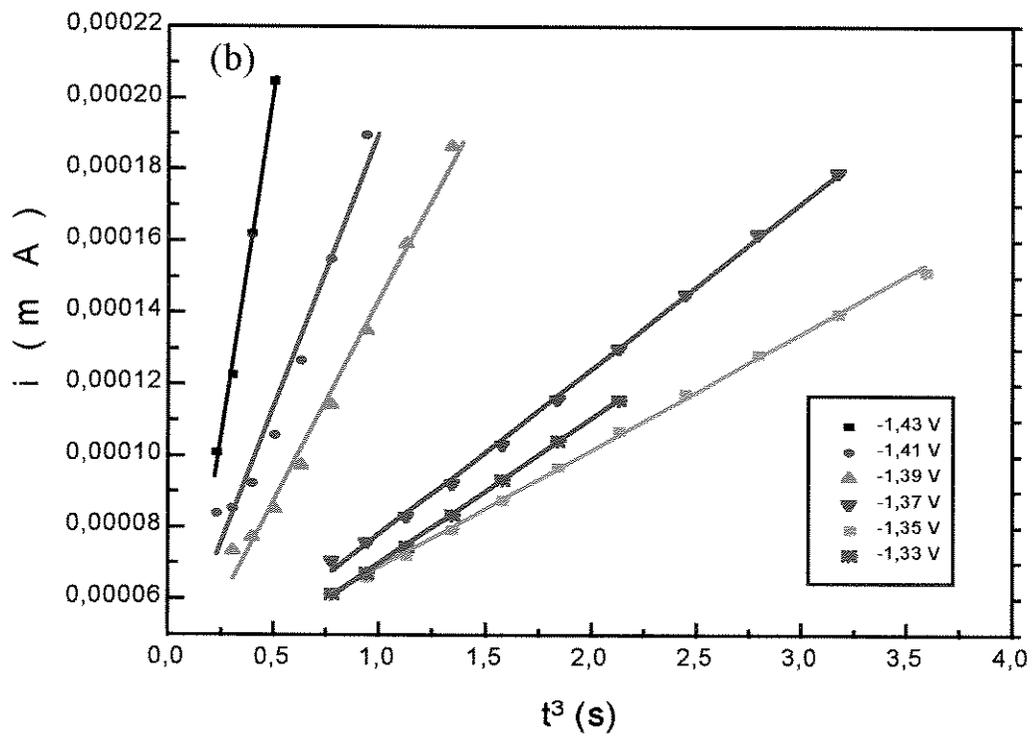
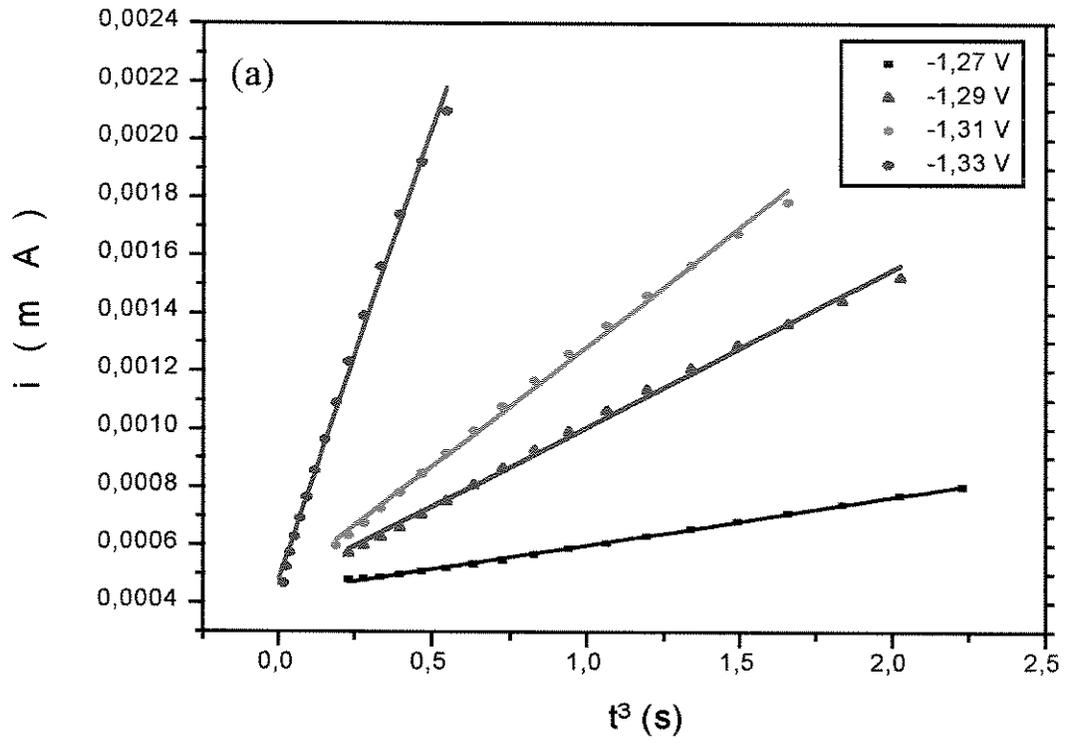


FIGURA 5.3.3- Gráficos de i vs. t^3 para os estágios iniciais do processo de nucleação e crescimento para as soluções com concentrações de CrO_3 de (a) 20 g.L^{-1} e (b) 2 g.L^{-1} .

A dependência linear encontrada, indica que o depósito de cromo, nos estágios iniciais do processo, é formado por um mecanismo de nucleação progressiva, seguida por um crescimento tridimensional sob controle da transferência de elétrons.

Considerando-se a equação 5.3.1 que relaciona I vs. t , para tempos pequenos, pode ser vista a variação de corrente em função de algumas constantes e principalmente em função de t^3 :

$$I = \frac{n F k^3 \pi M^2 A}{\rho^2} t^3 \quad (5.3.1)$$

Pode-se reescrever esta equação, agrupando-se todas as constantes como A_1 e aplicando-se \ln , obtendo-se a equação (5.3.2) :

$$\ln \frac{I^{1/3}}{t} = A_1 + \ln k \quad (5.3.2)$$

$$\text{onde } k = k_0 \exp \frac{\alpha n F}{RT} \eta$$

Substituindo-se este valor de k na equação (5.3.2), é possível obter a equação (5.3.3):

$$\ln \frac{I^{1/3}}{t} = (A_1 + \ln k_0) + \frac{\alpha n F}{R T} \eta \quad (5.3.3)$$

Como k_0 também é constante, podemos reescrever esta equação :

$$\ln \frac{I^{1/3}}{t} = A_2 + \frac{\alpha n F}{R T} \eta \quad (5.3.4)$$

A seguir foi feito um gráfico do logaritmo das inclinações das curvas I vs. t^3 em função dos potenciais dos pulsos. Neste caso, devemos esperar uma linearidade, já que $\log I/t^3$ deve ser proporcional à Ak^3 , onde A é a constante de velocidade de nucleação e k , a constante de velocidade da troca de elétrons. A FIGURA 5.3.5 confirma esta hipótese para as duas concentrações utilizadas.

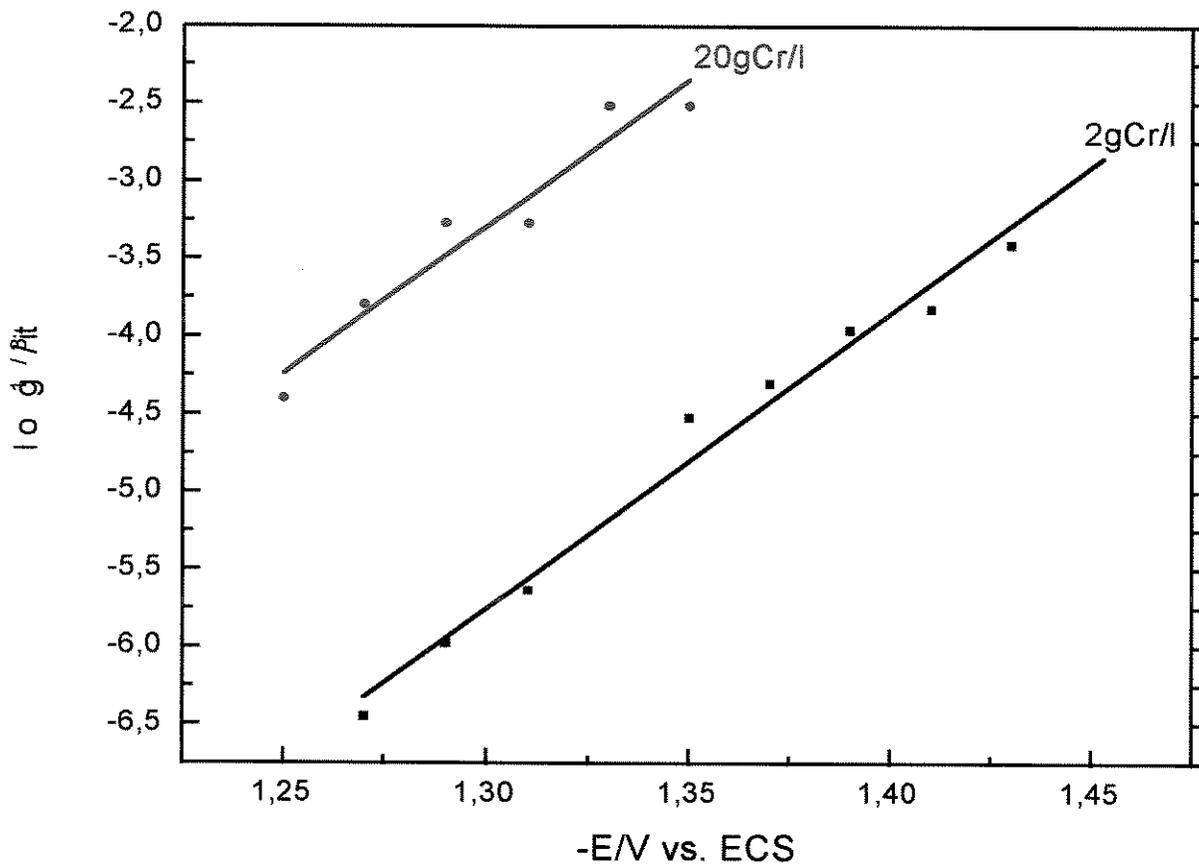


FIGURA 5.3.5- Gráfico do logaritmo dos coeficientes angulares das curvas I vs. t^3 plotados vs. potencial de cada transiente.

5.4- Caracterização do depósito de Cromo por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Através da análise realizada por microscopia eletrônica de varredura foi possível visualizar o processo de nucleação e crescimento da camada de cromo metálico. As fotomicrografias obtidas são mostradas na FIGURA 5.4.1.

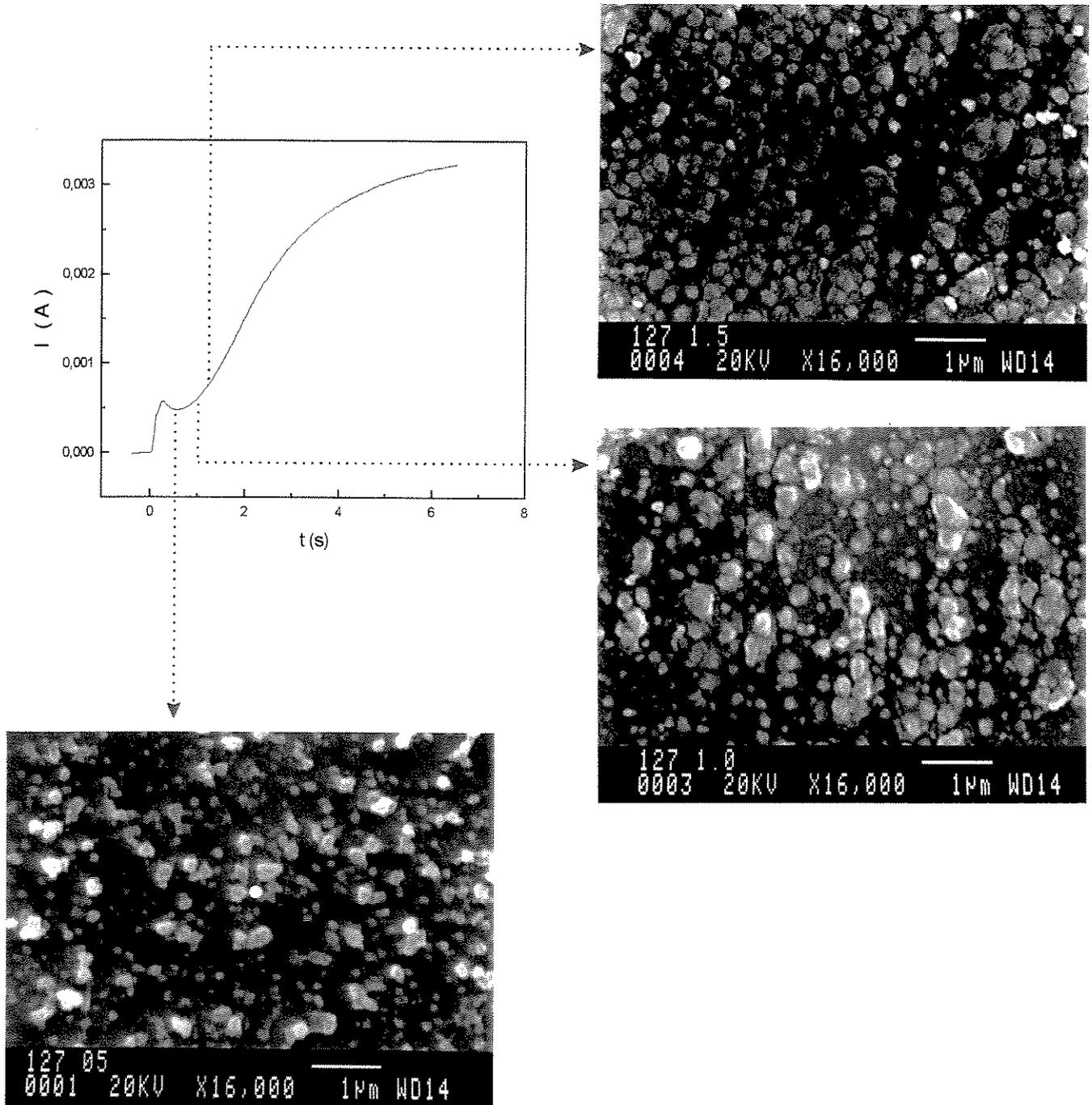


FIGURA. 5.4.1-Fotomicrografias obtidas no MEV, mostrando o proc. de nucleação e crescimento para o depósito de cromo, relacionadas com a curva $i-t$ obtida pela aplicação do pulso com duração t .

Observando-se estas micrografias confirma-se os resultados obtidos anteriormente, através dos cálculos matemáticos, que indicaram que o processo de nucleação e crescimento da camada de cromo metálico ocorre segundo o processo de nucleação progressiva com crescimento tridimensional. Com pode ser visto, inicialmente são formados os primeiros núcleos, sendo que mesmo com aplicação de pulso de duração de apenas 0,5 s já podem ser encontrados núcleos com tamanhos diferentes. À medida que a duração do pulso aplicado aumenta, observa-se um aumento no tamanho destes núcleos formados. Com um pulso de duração de 1,5 s pode ser observado o início da coalescência dos núcleos maiores. Com o pulso de duração de 2,0 s, já pode ser observado o recobrimento do eletrodo pela camada de cromo metálico.

Realizando-se conjuntamente a microanálise do depósito, foi confirmado que as microestruturas estudadas tratavam-se de depósitos de cromo já que a presença deste elemento foi identificada na superfície observada. O aumento do teor de cromo, proporcional ao aumento da duração do pulso, foi mais um indicativo de que quanto maior o tempo de aplicação de pulso, mais átomos eram reduzidos e incorporados à superfície do eletrodo ocasionando um aumento na camada depositada. Os valores relativos do teor de cromo, em relação a área do carbono vítreo observada, variaram entre 3%, para o pulso de 0,5 s, até 13% com pulso de 40 s. É importante lembrar que estes valores são calculados como uma porcentagem relativa de cromo em relação à área total observada, considerando-se apenas o carbono e o cromo como elementos participantes, ou seja, impurezas que podiam interferir foram desprezadas.

5.5-Ensaio preliminares na célula de remoção eletrolítica

Foram realizados ensaios preliminares no sistema de remoção eletrolítica, utilizando-se a técnica de eletrólise a potencial constante. Os potenciais empregados nestes experimentos variaram entre 11 V e 23 V, para aqueles realizados com a fonte de tensão, e entre -1,6 V e -2,5 V para aqueles realizados

sob controle do potenciostato. Estes valores de voltagem são especificados em cada caso em discussão. Os experimentos tiveram duração de acordo com tempo previamente determinado, que variou de 4 até 6 horas. Os resultados obtidos, portanto, são valores de corrente em função do tempo.

A vazão dos fluxos de católito e anólito também foi variada, com valores entre 10 L/h até 200 L/h. A porosidade da placa de carbono vítreo reticulado, empregado como catodo em todos os experimentos, foi de 80 ppi.

Em todos os experimentos foi feito o monitoramento da variação de pH, porém foram realizados experimentos com e sem a adição de H₂SO₄ diluído para mantê-lo em pH=3. Foi empregado como anólito uma solução contendo a mesma composição do católito, exceto o CrO₃.

As concentrações utilizadas nos experimentos são especificadas em cada caso. Para os ensaios realizados com a concentração de Cr(VI) de 1000 mg.L⁻¹ contendo 1% de H₂SO₄, sem a adição de eletrólito de suporte, não foi observada nenhuma variação na concentração de metal, mesmo quando o experimento foi realizado durante 6 horas. Estes resultados foram atribuídos a dois fatores. Primeiro, a concentração muito alta de metal no meio podia estar ocasionando uma saturação do sistema e se apenas uma quantidade muito pequena de metal estivesse sendo removida, nestes teores tão altos não seria possível identificar esta alteração. Um outro fator considerado foi que a ausência de um eletrólito de suporte estivesse comprometendo a condutividade do sistema, fazendo com que o metal não pudesse ser reduzido. Realizou-se então, uma nova bateria de experimentos utilizando-se uma solução contendo 500 mg.L⁻¹ de Cr(VI) com a adição de 0,1 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ como eletrólito de suporte. Durante estes experimentos foi monitorado a variação de pH da solução de metal. O valor inicial era de aproximadamente 3, sendo que a medida que o experimento era conduzido o valor de pH aumentava, até atingir valores bastante altos, em torno de 12. Esta alteração de pH se deve à alta

evolução de hidrogênio à que o sistema é sujeito, pois o potencial de deposição do cromo é mais catódico do que o potencial de hidrogênio, como mostrado anteriormente. Nestes experimentos também não foram obtidos resultados que evidenciassem qualquer remoção do metal. Decidiu-se controlar o pH através de adições de H_2SO_4 diluído, conforme fosse aumentando, mantendo um valor fixo em pH 3, como o inicial. Os resultados obtidos para estes experimentos, mesmo para aqueles realizados com valor alto de voltagem como 23 V, não foram coerentes. Isto pode ser visto na FIGURA 5.5.1, para a análise de Cr(VI) realizada para monitorar a sua concentração durante este experimento.

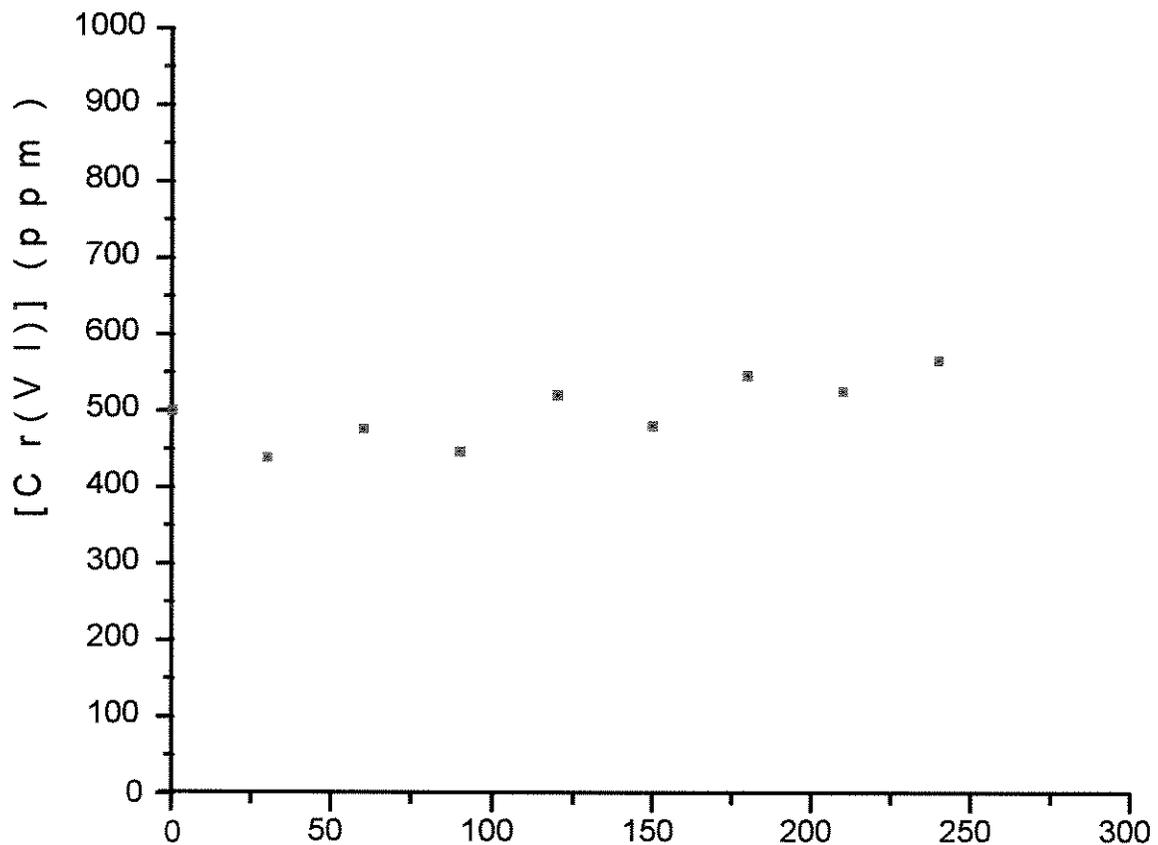


FIGURA 5.5.1-Concentração de Cr(VI) vs. t, para o experimento realizado com voltagem de 23 V com vazão de 150 L/h, durante 4 horas.

Observando-se a FIGURA 5.5.1 pode-se notar que a concentração final de cromo hexavalente foi maior do que a concentração inicial. Porém, é pouco provável que isto esteja correto, pois tomou-se o cuidado de que o sistema empregado para

esta eletrólise não tivesse nenhuma possível fonte deste metal, onde inclusive os anodos utilizados eram de platina. Pode-se atribuir este fato a alguma falha decorrente do método de análise utilizado. Realizando-se uma observação mais cuidadosa desta FIGURA nota-se que com aproximadamente 30 minutos de experimento a concentração de Cr(VI) havia sido reduzida. Esta redução apresentada foi de aproximadamente 60 mg.L^{-1} , o que poderia ser considerado como um bom resultado quando comparado com trabalhos realizados anteriormente para a remoção eletrolítica de chumbo [WIDNER, 1995] e zinco [LANZA, 1996], nos quais a remoção do metal foi em torno de 50 mg.L^{-1} . Desta forma, supõe-se que o Cr(VI) tenha se depositado e, com a continuidade da recirculação do eletrólito no sistema, tenha ocorrido a redissolução do eletrodepósito através de sua lixiviação.

Com a finalidade de aumentar a sensibilidade dos experimentos a pequenas variações da concentração, utilizou-se soluções com concentração de 100 mg.L^{-1} de Cr(VI). Realizando-se experimentos com a fonte de tensão e também com o potenciostato acoplado ao sistema de remoção. Os experimentos realizados com o potenciostato permitiram que os valores de corrente em função do tempo de experimento fossem obtidos. A variação de pH do meio também foi monitorada.

Para o experimento no qual o potencial aplicado ao sistema foi de $-1,6 \text{ V}$ vs. ECS a variação de pH foi pequena, sendo que o pH inicial da solução era 2 e no final do experimento o valor de pH era 3. Porém, analisando-se as amostras coletadas durante o experimento, não foi detectada nenhuma alteração na concentração do metal, indicando que não havia ocorrido nenhuma remoção.

Foram também realizados experimentos com valores de potencial de $-1,8 \text{ V}$, $-2,0 \text{ V}$, $-2,2 \text{ V}$, $-2,4 \text{ V}$ e $-2,5 \text{ V}$. Para os potenciais utilizados até $-2,2 \text{ V}$, a variação de pH foi também pequena como para $-1,6 \text{ V}$, mas também nenhum sinal de remoção, ou até mesmo de redução do metal a Cr(III), foi observado nas análises das amostras. Para os experimentos realizados com potencial de $-2,4 \text{ V}$ e $-2,5 \text{ V}$ os valores de corrente e de pH obtidos durante os experimentos são mostrados na

TABELA 5.5.1. Como pode ser observado nesta TABELA, quanto maior o potencial aplicado, maior a variação do pH e maiores os valores de corrente envolvidos no processo. Quando se aumentou apenas 0,1 V, de -2,4 V para -2,5 V, os valores de corrente medidos aumentaram em uma ordem de grandeza. Isto demonstra que este processo é extremamente dependente do potencial aplicado, o que pode ter dificultado encontrar exatamente qual o potencial necessário para a remoção do cromo.

TABELA 5.5.1-Valores de corrente e pH para os experimentos realizados, com o auxílio do potenciostato, com potenciais de -2,4 V e -2,5 V

| t (min) | -2,4 V | | -2,5 V | |
|---------|--------|----|--------|----|
| | i (mA) | pH | i (A) | pH |
| 0 | -125 | 3 | -1,23 | 3 |
| 5 | -128 | 5 | -1,23 | 3 |
| 15 | -130 | 6 | -1,24 | 5 |
| 30 | -140 | 6 | -1,25 | 6 |
| 45 | -154 | 6 | -1,22 | 6 |
| 60 | -186 | 7 | -1,18 | 7 |
| 90 | -223 | 7 | -1,21 | 9 |
| 120 | -241 | 7 | -1,24 | 11 |
| 150 | -259 | 7 | -1,20 | 11 |
| 180 | -270 | 8 | -1,22 | 11 |
| 210 | -271 | 8 | -1,24 | 12 |
| 240 | -538 | 8 | -1,23 | 12 |

Nas análises realizadas posteriormente a estes experimentos, não foram obtidos valores de concentração que pudessem demonstrar sinais de remoção do

romo ou mesmo sua redução a Cr(III). Os resultados obtidos para o potencial de -2,5 V são mostrados a seguir na FIGURA 5.5.2.

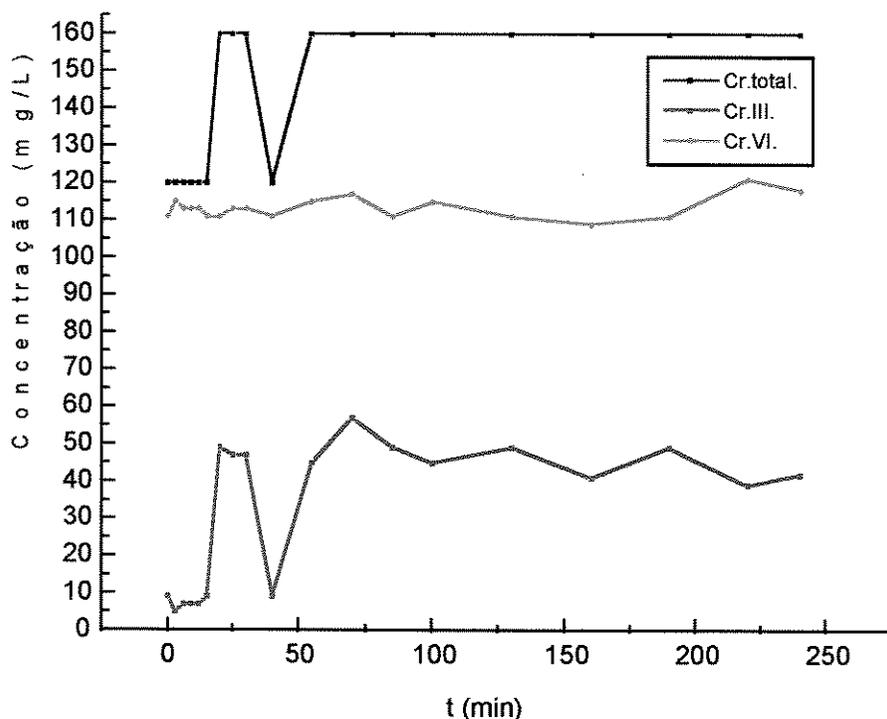


FIGURA 5.5 2- Perfil de concentração de Cr(VI) e Cr(III) em função do tempo para um experimento realizado com potencial de -2,5 V, com o sistema acoplado ao potenciostato.

Novamente as concentrações obtidas não apresentam nenhuma coerência, pois observa-se um aumento nos teores de Cr(total) e Cr (VI). Como já foi dito, que não havia no sistema nenhuma possível fonte deste metal, estas diferenças obtidas só podem ser decorrentes de algum desvio nas medidas realizadas.

Foi também realizado um experimento utilizando-se desta vez uma vazão de 10 L/h na cela. Com a imposição de uma vazão bem baixa ao sistema, pode-se aumentar o tempo de residência do católito no catodo e também evitar a possível lixiviação do filme de Cr(III), que poderia assim, estar impedindo a deposição de Cr^0 . Esperava-se assim facilitar a ocorrência da eletrodeposição do referido metal.

Porém, novamente, os resultados obtidos não apresentaram sinais de remoção, conforme aqueles já obtidos anteriormente.

Como não foram obtidos resultados que demonstrassem eficiência no sistema utilizado para a remoção eletrolítica deste metal, acredita-se que vários fatores podem ter contribuído para isto, tais como estes destacados à seguir:

- ocorrência da lixiviação do eletrodepósito ou do filme de Cr(III);
- a alta evolução de H₂ observada durante o experimento;
- o método de análise utilizado talvez não tenha sido o mais adequado;
- dificuldade no controle de pH dentro da célula eletrolítica, devido à alta evolução de H₂, embora tenha sido controlado nos reservatórios.

Outra possibilidade a ser considerada é a utilização de anodos diferentes daqueles empregados, pois em um trabalho anterior foram empregados anodos de chumbo para controlar o teor de Cr(III) que não tenha se reduzido a Cr⁰, já que o potencial de redução de evolução de O₂ para o chumbo é maior do que o da platina, permitindo que se reoxide o excesso de Cr(III) no meio [HOARE e LABODA, 1985].

Capítulo 6

Conclusões

Neste trabalho, foi confirmado que o processo de eletrodeposição do cromo hexavalente em banhos convencionais, acontece apenas quando tem-se no meio de deposição a quantidade adequada de íons sulfato. A proporção que deve ser mantida de CrO_3/SO_4 é de 100/1. Porém, para soluções com concentração de CrO_3 inferior à $0,2 \text{ g.L}^{-1}$, também contendo 1% de H_2SO_4 , não foi observada a deposição do metal. A variação de pH observada foi de 0, para a solução contendo 200 g.L^{-1} de CrO_3 , até 3,5 para aquela com $0,2 \text{ g.L}^{-1}$ de CrO_3 .

A voltametria cíclica demonstrou ser uma técnica rápida e eficiente para estudar a reação de redução de metais, podendo fornecer informações sobre o comportamento eletroquímico do sistema em estudo. No caso da redução do Cr(VI), confirma a existência de três processos ocorrendo durante a sua deposição, através das três ondas catódicas de redução. Estes processos são:

redução de Cr(VI) para Cr(III) (0,29V);
evolução de hidrogênio (-0,79V) e
deposição do cromo metálico (-1,21V).

Os valores de potencial para estas reações podem apresentar alguns desvios devido a variação de pH.

A voltametria permitiu ainda, que fosse observado um "loop" característico de

um processo de nucleação e crescimento de uma nova fase, sobre a superfície do eletrodo. Não foram observados patamares de corrente limite, que revelassem um processo controlado por transporte de massa, característico para o carbono vítreo.

A técnica de pulso de potencial demonstrou que o depósito de cromo ocorre através de um processo de nucleação progressiva de crescimento tridimensional. Isto foi confirmado utilizando-se a microscopia eletrônica de varredura, que possibilitou a observação dos primeiros núcleos formados, já com tamanhos diferentes. Com o aumento do tempo de aplicação dos pulsos, foi possível acompanhar o crescimento e coalescimento destes núcleos até que a superfície do eletrodo fosse totalmente recoberta pelo depósito.

As características apresentadas pela reação de redução do Cr(VI), tanto na voltametria cíclica quanto no pulso de potencial, impedem que se obtenha qualquer informação de caráter cinético ou mecanístico devido a presença de outros processos paralelos, todos acontecendo com a mesma ordem de grandeza de corrente.

Nos testes preliminares realizados no sistema de remoção eletrolítica do Cr(VI), não foram obtidos resultados que confirmassem esta remoção. Foram variados os parâmetros de concentração de Cr(VI), vazão, tempo de experimento, composição do anólito, e pH controlado com e sem a adição de ácido. Não foi possível estabelecer a influência de nenhuma destas variáveis no processo de remoção do metal.

Referências Bibliográficas

- 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.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCE AND DISEASE REGISTRY (ASTDR) 1993 - *Toxicological Profile for Chromium (Via Internet)*.
- BARD, A.J.; FAULKNER, L.R.; *Electrochemical Methods - Fundamentals and applications*; 2ª ed.; John Wiley & Sons, Inc.; 720p.; 1980.
- BERTAZZOLI, R. *Estudo da eletrodeposição da Liga Co-Fe*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade de Campinas, 1993. 93p. Tese (Livre-Docência)
- BERTAZZOLI, R. Efluentes industriais: Novo desafio para a eletroquímica. *Tratamento de Superfície*. São Paulo: ABTS, nº 53, p.25-27, mar/abr. 1992.
- BOCKRIS, J. O'M.; BHARDWAJ, R.C.; TENNAKOON, C. L. K. Electrochemistry of waste removal. Review. *Analyst*. V.119, p.781-789. 1994.
- BOLTZ, C.L. *Non-Ferrous Metals*. In: *Chemical Technology: An Encyclopedic Treatment*; V.3; 1ª ed; Barnels and Noble Inc.; p.327-329; 1970.

- BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, J.E.W.A.; Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais; CETESB; S.P.; p.345-354; 1993.
- CAI-LIN ^(a), J.; PLETCHER, D.; The electrochemical study of a chromium plating bath. I. Reactions leading to solution-free species. *Journal of Applied Electrochemistry*; V.13; p. 235-243;1983.
- CAI-LIN ^(b), J.; PLETCHER, D.; The electrochemical study of a chromium plating bath. II. Chromium metal and surfaces film formation. *Journal of Applied Electrochemistry*; V.13; p. 245-252;1983.
- COWLARD, F. C.; LEWIS, J. C.; Vitreous Carbon - A new form of carbon. *Journal of Materials Science*; V. 2; p. 507-512; 1967.
- DELLIEN, I. HALL, F.M. E HEPLER, L.G. *Chromium, Molybdenium and Tungsten: Thermodynamic Properties, Chemical Equilibria and Standard Potentials*, Chem.Rev., n.76;p.283-255;1976.
- DESPIC, A. R.; et al; *Electroanal. Chem. and Inter. Electroc.*, V.60; p.141-149; 1975.
- FANG, J.-L, WU, N.-J. E WANG, Z.-W.; Activation effect of halides on chromium electrodeposition from chromic acid baths. *Journal of Applied Electrochemistry*, V.23; p. 495-499; 1993.
- FELEMAN, J. *Elementos Químicos Importantes para a Vida*, , São Paulo: Rebizi S/A Graf. Ed.1987, Vol.I p.17-35.
- FERRARI, P. E.; REZENDE, M. C.; DI IGLIA, R. A.; BERTAZZOLI, R.; Utilização do carbono vítreo reticulado nacional para remoção de metais em descartes aquosos na indústria metal/mecânica. 50^o Congresso Anual da ABM; V. 5; São Pedro (SP); p. 339-352; (Ago.)1995.

- FÖLDES, P.A.; *Galvanotécnica Prática*; 1ª ed.; Editora Polígono, p.584; 1973
- FORSTNER, U., WITTMANN, G.T.W., *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. New York: Second Revised Edition, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1983. p.120-135 .
- GARDAM, G.E. *Metallic Coating*. In: Chemical Technology: An Encyclopedic Treatment; V.8;1ª ed; Barnels and Noble Inc.; p.669-710; 1970.
- GREEF, R.; PEAT, R.; PETER, L. M.; PLETCHER, D.; et Al. Southampton Electrochemistry Group. *Instrumental methods in electrochemistry*. Chichester: Ellis Horwood,1990. 443 p.
- HOARE, J. P.; On the mechanisms of chromium electrodeposition. *Journal of Electrochemical Society*; V.126; p.190-199;1979.
- HOARE, J.P.; A voltametric study of the reduction of chromic acid on bright platinum. *Journal of Electrochemical Society*; V.130; p.1475-1479; 1983.
- HOARE, J.P.; LABODA, M. P. Fluoride-based catalysts for the electrodeposition of chromium. *Journal of Electrochemical Society*; V.132 ; p.798-801;1985.
- HOSHINO, S.; LAITINEN, H. A.; HOFLUND, G. B.; The electrodeposition and properties of amorphous chromium films prepared from chromic acid solutions. *Journal of Electrochemical Society*; V.133; p. 681-685; 1986.
- LANGLOIS ^(a), 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.

- LANGLOIS ^(b), 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.
- LANZA, M.R.V. *Desenvolvimento de uma célula eletrolítica com catodo poroso para remoção de zinco em descartes aquosos*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade de Campinas, 1997. 93p. Dissertação (Mestrado)
- LESTER, J.N., *Heavy Metals in Waste Water and Sludge Treatment Process*. Nova York: J.N. Lester Ed., CRC Press INC., 1987. V.II; p.2.
- LEONARDO, A., "The Mutagenic and Genotoxic Effects of Heavy Metals" in *Proc.Int. Heavy Metal in the Environment*, CEP Consultants, Edinberg (1987), p.700-712.
- MODEL 3110 *Atomic absorption spectrometer user's guide*. PERKIN - ELMER Métodos de Análise - Cromo.
- MARK^(a), H.P.; OTHMER, D. F. et Al. *Encyclopedia of Chemical Technology*. V.6; 3^a ed.; New York: John Wiley & Sons, 1978. p. 543-552.
- MARK^(b), H.P.; OTHMER, D. F. et Al. *Encyclopedia of Chemical Technology*. V.8; 3^a ed.; New York: John Wiley & Sons, 1978. p. 841-843.
- MARTY AK, N.M.; McCASKIE, J.E.; Surface structures of electrodeposited chromium. *Journal of Materials Science Letters*; V.14; 1329-1331; 1995.
- 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.

- MATSUDA, H.; *Electroanal. Chem. and Inter. Electroc.*, V.35; p.77-84; 1972.
- NRIAGU, J. O., NIOBOER, E. *Chromium in the Natural and Human Environments*, New York: A Wiley - Interscience Publication, 1988. V.20.
- PATTERSON, J.W.; PASSINO, R. Metals especiation, separation, and recovery. In: ECKENFELDER, W.W. *Discussion of: three case studies of waste minimization through the use of metal recovery processes*. Michigan: Lewis Publishers, 1989. p.542, V.II.
- PIRES, E.L. *Estudo do comportamento cinético do sistema oxi-redutor Cr(VI)/HClO₄ por espectrofotometria de absorção visível*. Campinas: Instituto de Química, Unicamp, 1995. 115p. Dissertação (Mestrado)
- 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*; V. 21; p. 667-671; 1991.
- PLETCHER, D. *A first course in electrode process*. Southampton: The electrochemistry consultancy, 1991. 274p.
- 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*; V. 23; p. 82-85; 1993.
- RETICULATED VITREOUS CARBON - An exciting new material. Bulletin Chemotronics International Ann-Arbor, Michigan.
- SCHERMER, D.; DIAZ, A. F.; Eletroreduction of chromium (VI) in Aqueous solutions. *Journal of Electrochemical Society*; V.132; p.2571-2575; 1990.

- SHEU, C.; WEIL, R.; Substrate interaction effects on the structure of chromium electrodeposits. *Journal of Electrochemical Society*; V.137; p.2052-2055; 1990.
- SMART, N.G.; HITCHMAN, M. L.; et Al; Chromium (VI) determination at a rotating disc electrode. *Analytica Chimica Acta*; V.292; p.77-80; 1994.
- SOUSA, M. F .B. ; BERTAZZOLI, R. et Al; Preparação de eletrodos modificados a partir da eletropolimerização de sulfetos aromáticos sobre carbono vítreo. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, XIX, Poços de Caldas. Livro de Resumos. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química,p.253,1996.
- TENTORIO, A.; CASOLO-GINELLI, U.; Characterization of reticulate, three-dimensional electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*; n. 8; p. 195-205; 1978.
- TSAI, R-W.; WU, S-T.; β -Chromium plating from a chromic acid electrolyte containing formic acid. *Journal of Electrochemical Society*; V.137; p.638-644; 1990.
- TSAI, R-W.; WU, S-T.; Phase stability of chromium plating from a chromic acid electrolyte containing formic acid. *Journal of Electrochemical Society*; V.137; p.3057-3060; 1990.
- WALSH, F.C.; HERRON, M.E.;Electrocrystallization and electrochemical control of crystal growth: fundamental considerations and electrodeposition of metals. *Journal Phys. D: Applied Physics*. V.24; p.217-225; 1991.
- WANG, J.; Reticulated Vitreous Carbon - A new versatile electrode material. *Electrochimica Acta.*; V. 26; nº 12; p. 1721-1726; 1981.

WIDNER, R. C. *Desenvolvimento de uma célula eletrolítica com catodo poroso para remoção de chumbo em descartes aquosos*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade de Campinas, 1995. 93p. Dissertação (Mestrado).