

Universidade Federal da Paraíba .
Centro de Ciências e Tecnologia Campus II.
Curso de Pós - Graduação em Engenharia
Química.

*Redução Eletroquímica do Cromo VI – Utilização do
Feltro de Grafite RVG – 4000 como Eletrodo de Trabalho.*

HÉRCULES ROCHA CARVALHO.

*Campina Grande – Pb
Julho de 2001*

Redução Eletroquímica do Cromo VI – Utilização do Feltro de Grafite RVG – 4000 como Eletrodo de Trabalho.

Dissertação apresentada ao curso de Mestrado em Engenharia Química da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do Título de Mestre.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO : OPERAÇÕES E PROCESSOS

*Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar.
Orientador*

*Profa. Dra. Eliane B. Cavalcanti.
Orientadora*

*Campina Grande – Pb
Julho de 2001*



C331r Carvalho, Hercules Rocha
Reducao eletroquimica do cromo VI - utilizacao do filtro de grafite RVG - 4000 como eletrodo de trabalho / Hercules Rocha Carvalho. - Campina Grande, 2001.
59 f.

Dissertacao (Mestrado em Engenharia Quimica) - Universidade Federal da Paraiba, Centro de Ciencias e Tecnologia.

1. Engenharia Eletroquimica 2. Eletroquimica 3. Remocao de Metais Pesados 4. Dissertacao - Engenharia Quimica I. Vilar, Eudesio Oliveira II. Cavalcanti, Eliane B. III. Universidade Federal da Paraiba - Campina Grande (PB)

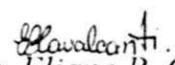
CDU 621.357.3(043)

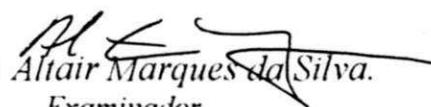
*Redução Eletroquímica do Cromo VI – Utilização do Feltro
de Grafite RVG – 4000 como Eletrodo de Trabalho*

Dissertação Aprovado em: 16 / 07 / 2001

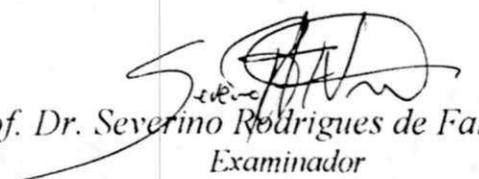
Banca Examinadora


Prof. Dr. Eudesio Oliveira Vilar.
Orientador


Profa. Dra. Eliane B. Cavalcanti.
Orientadora


Prof. Dr. Altair Marques da Silva.
Examinador


Profa. Dra. Flora Nely Bravo de Nahui.
Examinadora


Prof. Dr. Severino Rodrigues de Farias Neto.
Examinador

AGRADECIMENTOS

*Agradeço a **Deus** por estar me ajudando em todos os momentos de minha vida.*

*Ao **CNPq** pelo apoio financeiro dado através da bolsa de estudo.*

*Ao **LCCQS** – Laboratório de Compostos e Coordenação de Química de Superfície do DQ da UFPB – Campos I, mais especialmente nas pessoas dos professores **Severino Francisco de Oliveira** (coordenador) e **João Carlos Alves Moreira**, pela valiosa colaboração nas análises das amostras.*

*Ao Laboratório **MEV** - Microscopia Eletrônica de Varredura da **ALCOA** em Itapissuma – PE, pela visualização Microscópica da estrutura do eletrodo.*

*Aos professores **Altair Marques da Silva**, **Severino Rodrigues de Farias Neto** e a professora **Flora Nely Bravo de Nahui**, por aceitarem a participação na banca examinadora.*

A todos os professores(as) e funcionários do (CCT) Centro de Ciências e Tecnologia e colegas por se preocuparem em momentos de dificuldades e dividirmos alegrias após cada conquista.

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

A Eudésio Oliveira Vilar e Eliane B. Cavalcanti, pela humildade, atenção e orientação, sendo os responsáveis diretos pelo desenvolvimento e conclusão deste trabalho.

Aos meus pais, irmãos, cunhados e sobrinhos, pela preocupação e incentivo a cada dia.

DEDICATÓRIA

O Término deste curso é dedicado especialmente e exclusivamente aos meus pais Severino Vieira de Carvalho e (in memória) Maria Eunice da Rocha Carvalho , pessoas que deram o melhor de si, para que eu chegasse a tal nível, muito obrigado papai e mamãe.

“Sejam os vossos costumes sem avareza, contentando – vos com o que tendes; porque ele disse: não te deixarei, nem te desampararei”.

Hebreus 13 – 5

ABSTRACT

Heavy metals in industrial waste constitute environmental and health risks even in a very low concentration. The U.S. Department of Health and Human Services has determined that chromium compounds are known carcinogens with only 0,05 ppm being acceptable in drinking water. The objective of this work was the study of electrochemical reduction of hexavalent chromium Cr(VI) to Cr(III) ions from a dilute synthetic solution of $K_2Cr_2O_7$ and Na_2SO_4 (0,05 N). A graphite felt, RVG 4000 (Le Carbone Lorraine, France) was used as work electrode in a flow – by reacts. Its morphological characteristics such as its specific surface, porosity, average fibre diameter and permeability were determined. The influence of some perametus offecting the process selectivity such as initial concentration of Cr(VI), solution pH, current intensity and cell voltage on the concentration – time relationship and conversion yield are considered. Some kinetics aspects was studied.

RESUMO

Metais pesados presentes nos efluentes industriais constituem um risco para a saúde e meio – ambiente mesmo em baixas concentrações. O Departamento de Saúde e Serviços dos Estados Unidos determinaram que compostos de cromo são conhecidos como cancerígenos com apenas 0,05 ppm sendo aceito para água potável. O objetivo deste trabalho foi o estudo eletroquímico da reação de redução do cromo hexavalente Cr(VI) a trivalente Cr(III) a partir de uma solução sintética diluída composta de $K_2Cr_2O_7$ dicromato de potássio e Na_2SO_4 (0,05 N) sulfato de sódio como eletrólito suporte. O feltro de grafite **RVG 4000** (Le Carbone Lorraine, França), foi utilizado como eletrodo de trabalho em um reator de configuração transversal. Suas características morfológicas como superfície específica, porosidade, diâmetro médio de fibras e permeabilidade foram determinadas. A influência de alguns parâmetros que influenciam o processo como concentração inicial de Cr(VI), pH, intensidade de corrente e potencial de célula sobre a relação concentração – tempo e taxa de conversão foram considerados. Aspectos cinéticos foram estudados.

LISTA DE SÍMBOLOS :

A	ampère unidade de intensidade de corrente.
A_S	área superficial do eletrodo [m^2].
a_e	área específica do eletrodo por unidade de volume total, [m^{-1}]
a_s	área específica por unidade de volume do eletrodo sólido, [m^{-1}]
B	permeabilidade do meio poroso, [m^2]
$[Cr(VI)]_0$	concentração inicial de cromo hexavalente, [ppm]
$[Cr(VI)]_{tem}$	concentração com o tempo de cromo hexavalente, [ppm]
$Cr(VI)$	concentração de cromo hexavalente, [ppm]
$Cr(III)$	concentração de cromo trivalente, [ppm]
C_{Ae}	concentração da espécie A no eletrodo [ppm]
C_{Be}	concentração da espécie B no eletrodo [ppm]
C_{AS}	concentração da espécie A no seio da solução [ppm]
C_{BS}	concentração da espécie B no seio da solução [ppm]
C_{AO}	concentração de entrada da espécie Cr(VI) , [ppm]
C_A	concentração de saída da espécie Cr(VI) , [ppm]
$C_A(t)$	concentração de saída da espécie Cr(VI) com o tempo, [ppm]
D_A	coeficiente de difusão molecular, [m^2/s]
d_f	diâmetro do fio, [m]
E	potencial de equilíbrio [mV]
E_0	potencial padrão [mV]
E_o^0	potencial de equilíbrio padrão [mV]
F	constante de Faraday [C/ég]
j	densidade de corrente [A/m^2]
j_0	densidade de corrente de troca [A/m^2]
\vec{j}, j_c	densidade de corrente catódica [A/m^2]

\overleftarrow{j}, j_a	densidade de corrente anódica [A/m ²]
$j_{(L)a}$	densidade de corrente limite anódica [A/m ²]
$j_{(L)c}$	densidade de corrente limite catódica [A/m ²]
J	intensidade de corrente [mA]
$J_{(t)}$	intensidade de corrente com o tempo [mA]
j_o^0	densidade de corrente de troca padrão [A/m ²]
L	largura do eletrodo, [m]
N_A	fluxo iônico [mol / s];
n, a, b	ordem da reação
ΔP	queda de pressão, [N/m ²]
Q_v	vazão volumétrica, [m ³ /s]
K	constante cinética de equilíbrio termodinâmico [m / s]
\overleftarrow{K}	constante de velocidade eletroquímica de equilíbrio anódica [m / s]
\overleftarrow{K}_0	constante de velocidade eletroquímica de equilíbrio padrão anódica [m / s]
\overrightarrow{K}	constante de velocidade eletroquímica de equilíbrio catódica [m / s]
\overrightarrow{K}_0	constante de velocidade eletroquímica de equilíbrio padrão catódica [m/s]
K_0^0	constante de velocidade eletroquímica cinética padrão [m / s]
K'	constante de Kozeny - Carman modificada
K_d	coeficiente de transporte de matéria [m ² /s]
r	taxa de reação [mol/ m ³ s]
R	constante dos gases ideais [8,314 J/mol. k)
R_A	velocidade de algebrica de produção molar. [mol/s]
t	tempo, [min]
T	temperatura [k, ° C]
V_c	volume do compartimento catódico [m ³]
\bar{u}	velocidade média de percolação do eletrólito, [m / s]
$X_A(t)$	taxa de conversão do Cr(VI) com o tempo, [%]

Z	altura do meio poroso, [m]
W	velocidade de rotação do cilindro [rpm]

Letras Gregas:

α_a	coeficiente de transporte de carga anódico.
α_c	coeficiente de transporte de carga catódico.
$\bar{\varepsilon}$	porosidade média
μ	viscosidade dinâmica, [kg/m.s]
τ	tempo de residência [s]
Ω	área transversal, [m ²]
ν_e	numero de elétrons participantes da reação
η	sobretensão [mV] ou [V]

Nomenclaturas:

Cd ⇒ Cádmió

Cr ⇒ Cromo

Cu ⇒ Cobre

Hg ⇒ Mercurio

Pb ⇒ Chumbo

Ni ⇒ Níquel

Sn ⇒ Estrôncio

Zn ⇒ Zinco

RVG ⇒ Reticulated Vitreous Graphite

RVC ⇒ Reticulated Vitreous Carbon

GBC ⇒ Gás diffusion eletrode packed Bed eletrode Cell

Índice Geral

ABSTRACT

RESUMO

LISTA DE SÍMBOLOS

Capítulo 01 - Introdução.....	01
1.1 – Objetivo.....	05
Capítulo 02 – Revisão Bibliográfica.....	06
Capítulo 03 – Fundamentos Teóricos.....	10
3.1 – Estudo Cinético Eletroquímico.....	10
3.1.2 – Ordem da Reação Eletroquímica.....	12
3.2 – Transferência de Matéria.....	13
3.3 – Definição da Densidade de Corrente de Troca j_0	15
3.4 – Equações Cinéticas de Butler – Volmer e Tafel.....	17
3.5 – Casos Limites entre a Sobretensão e a Densidade de Corrente.....	18
3.6 – Redução do Cr(VI) Cromo Hexavalente.....	20
3.7 – Configurações dos Reatores.....	22
Capítulo 04 – Material e Métodos.....	24
4.1 – Metodologia utilizada para o Estudo Cinético Eletroredução do Cr(VI).....	24
4.2 - Metodologia utilizada para o Estudo da Eletroredução do Cromo Hexavalente à Cromo Trivalente.....	25

4.3 – O Eletrodo de Trabalho: RVG 4000 (Le Carbone Lorraine).....	27
Capítulo 05 – Resultados e Discussões.....	31
5.1 - Estudo Cinético.....	31
5.1.1 – Influência da Hidrodinâmica sobre o processo Reacional.....	31
5.1.2 – Determinação dos Parametros Cinéticos (j_0 , α e n).....	32
5.2 – Eletroredução do Cromo Hexavalente em Trivalente.....	37
5.2.1 – Variação da intensidade de Corrente com o Tempo.....	37
5.2.2 – Variação da Concentração de Cr(VI) com o Tempo.....	41
5.2.3 – Variação do pH e da Concentração em relação ao Tempo.....	43
5.2.4 – Influência do Fluxo de Alimentação sobre a redução da concentração de Cr(VI).....	49
5.2.5 – Variação da Taxa de Conversão de Cr(VI) com o Tempo.....	51
06 – Conclusões.....	55
6.1 – Perspectivas.....	56
07 – Bibliografia.....	57

ANEXO

Tabela - Propriedades de alguns materiais usados como Eletrodos Porosos.

Capítulo 01 – Introdução:

A indústria é responsável pela maioria das diferentes substâncias poluentes encontradas na água. Observa-se uma imensa diversidade de substâncias tóxicas, que podem ser ordenadas sob diferentes grupos de substâncias tais como: compostos orgânicos, cujo número total não é conhecido. Por aí já se pode ter uma idéia das dificuldades com que nos deparamos ao tentar esclarecer aspectos referentes à poluição industrial.

Entre os compostos orgânicos, o petróleo e seus derivados ocupam lugar de destaque, devido ao enorme aumento verificado nos últimos decênios de sua industrialização.

Não menos problemáticos são as substâncias inorgânicas, liberadas por muitos ramos industriais e finalmente levadas à água. Entre estes poluentes os que exercem papel preponderante são os metais e seus derivados. Tais como: mercúrio, cádmio, chumbo, níquel, **romo**, cobre e cobalto, que são diretamente prejudiciais ao homem.

A intoxicação com cada um destes metais provoca um conjunto específico de sintomas e um quadro clínico próprio. Todos os sintomas de intoxicação se baseiam, contudo, em dois mecanismos de ação fundamentais:

- O primeiro destes mecanismos se refere às enzimas. Íons de metais pesados podem formar complexos com grupos funcionais de muitas enzimas (formação de quelatos); assim são bloqueadas as partes das enzimas responsáveis por determinados processos metabólicos. Um tóxico bastante perigoso no bloqueio de enzimas é o **Cr(VI)**. Como a placenta é permeável aos metais pesados, o feto também é afetado por eles.

- O segundo mecanismo de ação envolve as membranas celulares. Muitos metais podem se combinar com as membranas celulares, alterando assim a estrutura das mesmas. Em consequência, é comprometido ou mesmo totalmente impedido o transporte de íons tais como sódio, potássio e outros, bem como substâncias orgânicas necessárias à manutenção dos processos vitais.

Uma relação das emissões de poluentes metálicos pesados em diversos ramos industriais, pode ser observado na Tabela 01 mostrada a seguir.

Tabela 01: *Metais pesados utilizados pôr diversas Indústrias químicas.:*

Ramo Industrial	Metal Pesado							
	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Papel		X	X	X	X	X		X
Petroquímica	X	X		X	X		X	X
Ind. De Cloro e KOH	X	X		X	X		X	X
Fertilizantes	X	X	X	X	X	X		X
Refinarias de Petróleo	X	X	X		X	X		X
Usinas Siderúrgicas	X	X	X	X	X	X	X	X
Ind. de metais não-ferrosos		X	X	X	X			X
Veículos automotores e aviões	X	X	X	X	X		X	
Vidro, Cerâmica		X						
Indústria Têxtil		X						
Indústria de Couros		X						
Usinas Termoelétricas		X						X
Valores máximos admissíveis (ppm) <i>Resolução Conama n^o20</i>	0,2	2,5	1,0	0,01	0,5	2,0	4,0	5,0

A presença de metais pesados em um corpo aquático provoca a autodepuração das águas, pois também têm ação tóxica sobre os microrganismos responsáveis por essa regeneração, através da decomposição dos materiais orgânicos.

A emissão de metais pesados constituem em um perigo de primeiro grau, pois o comportamento de metais pesados em águas e sedimentos ainda não pode ser controlado na prática; as intoxicações por metais pesados se desenvolve lentamente e muitas vezes podem ser identificadas claramente após alguns anos.

Ainda não se tem uma noção correta da influência de intoxicações lentas e contínuas por metais pesados em muitas doenças características do mundo desenvolvido, como nervosismo, pouca resistência, câncer, etc. (Fellenberg ,1980).

Observa – se que o **chromo** está presente nas emissões de poluentes de todos os ramos industriais mostrados na Tabela 01, sendo um dos poluentes mais encontrado no meio ambiente. Com uma aplicação rigorosa das tecnologias hoje disponíveis , as águas meio ambiente. Com uma aplicação rigorosa das tecnologias hoje disponíveis, as águas

meio ambiente. Com uma aplicação rigorosa das tecnologias hoje disponíveis, as águas poderiam ser, contudo, consideravelmente descontaminadas.

Para muitas das substâncias encontradas na água foram propostas, já em nível internacional, limites máximos de tolerância, que não podem ser ultrapassados na água potável. Esses valores são conhecidos como **adi (acceptable daily intake)**, mostrados na Tabela 02 abaixo.

Tabela 02 – *Valores máximos de contaminantes toleráveis para a água potável,*(Fellenberg, 1980).

CONTAMINANTES	TEOR PERMITIDO mg/ml
Chumbo	0,10
Cromo (valência VI)	0,05
Cádmio	0,01
Zinco	5,0
Ácido Sulfídrico (H ₂ S)	0.05
Nitrato	50,0 – 100,0
Sulfato	250,0
Cloreto	200,0
Fenóis	0,001

O ideal seria a purificação das águas de todas as indústrias e dos esgotos urbanos antes de devolvê-las aos mananciais. Mas este objetivo parece inatingível, tanto de um ponto de vista econômico como tecnológico.

Os compostos de **Cr(VI)** podem em certas circunstâncias, devido a sua ação oxidante, exercer ação tóxica sobre os seres humanos. Em instalações industriais, as lesões ocasionadas são confinadas às áreas expostas afetando principalmente a pele das mãos e as vias respiratórias. Podem ocorrer também casos de alergia nas vias respiratórias, quando houver exposição contínua pode ocorrer até perfuração do septo nasal.

Entretanto, quando o contato é limitado à manipulação ocasional de pequenas quantidades ou soluções diluídas, como no controle de corrosão, medidas usuais de higiene industrial são suficientes para impedir efeitos nocivos.

Devido aos seus inúmeros e importantes empregos em curtimento, revestimentos metálicos como inibidor de corrosão, não se deve substituir o **Cromo** unicamente por causa do seu caráter tóxico e oxidante. A razão desta afirmativa é que se pode impedir o

efeito prejudicial dos compostos de **Cromo**, usando-se procedimentos adequados, tais como remoção de metais pesados por flotação de partículas sorventes, utilização de lodos ativados, processos de calagem para concentrações de metais em latossolo vermelho -amarelo e os processos eletroquímicos evitando-se portanto sua ação tóxica poluente, que é obrigação de todos aqueles interessados na preservação dos recursos naturais.

Embora as técnicas eletroquímicas tenham reputação de serem de custo elevado, quando aplicados ao tratamento de efluentes, em especial para correntes diluídas, freqüentemente tornam-se a opção mais barata. De fato, os custos de eletricidade tipicamente correspondem a uma faixa de 5 a 25% dos custos de tratamento; isto é, os elétrons, se adequadamente utilizados, se tornam mais baratos que a maior parte dos agentes químicos oxidantes ou redutores usados estequiometricamente (Silva, 1994).

Entretanto, para tal processo eletroquímico o eletrodo convencional plano se mostrou ineficaz pois apresenta polarização por concentração, o que leva o sistema a ter baixa eficiência de corrente e alto consumo energético. Portanto, a remoção eletrolítica e recuperação de íons metálicos de soluções diluídas requer o uso de eletrodos de grande área superficial, tais como os eletrodos de volume ou porosos (Coeuret e Storck, 1984) constituindo leitos fixos, ou fluidizados.

No momento já existem vários trabalhos publicados na literatura, empregando diversos materiais utilizados como eletrodos constituídos por carbono ou grafite para a eletroredução do **Cr(VI)**, (Golub e Oren, 1989; Abda et al, 1991; Wisnbelt e Janssen, 1994; Njau e Janssen, 1999). O presente trabalho utilizará o mesmo processo para a eletroredução do **Cr(VI)** , utilizando como eletrodo de trabalho e denominado como **RVG 4000** (Le Carbone Lorraine) material ainda não estudado pela literatura.

1.1 – Objetivo:

Este trabalho tem como objetivo principal, a eletroredução do **Cr(VI)** na forma de dicromato ($Cr_2O_7^{-2}$), utilizando – se o feltro de grafite **RVG 4000** (Le Carbonie Lorraine) como eletrodo de trabalho. Para isto foi utilizado um reator eletroquímico de configuração transversal (flow – by). A solução eletrolítica utilizada foi composta por dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) e sulfato de sódio (Na_2SO_4) como eletrólito suporte. Diversos aspectos foram estudados como a determinação experimental de parâmetros cinéticos, taxa de conversão, influência hidrodinâmica sobre o processo e caracterização do eletrodo de grafite.

Capítulo 02 – Revisão Bibliográfica:

Neste capítulo são apresentados alguns trabalhos da literatura, que procuraram fazer aplicações práticas dos eletrodos porosos à base de carbono, principalmente na recuperação de metais pesados (em especial, a eletroredução do **Cr(VI)**).

Golub e Oren (1989), estudaram a redução do **Cr(VI)** através do tratamento eletroquímico usando como eletrodo de trabalho o feltro de grafite **RVG 2000** (Le Carbone Lorraine). Eles sugeriram que o processo deveria ocorrer em duas etapas: redução eletroquímica do **Cr(VI)** para íon crômico, seguido da formação de um precipitado de hidróxido crômico insolúvel em meio a um pH básico ($\cong 8.0$). Eles utilizaram uma solução sintética de dicromato de potássio entre (5 – 100 ppm), e sulfeto de sódio (0.5 a 1.0 N) como eletrólito suporte. O pH da solução foi ajustado com hidróxido de sódio e ácido sulfúrico, o potencial de redução aplicado foi de (- 600mV), que foi um dado obtido através de estudos de voltametria cíclica, e observaram que para potenciais superiores existirão reações secundárias. Concluíram então que as etapas de remoção do **Cr(VI)** poderiam ser incluídas em um único reator eletroquímico, desde que valor do pH inicial ($\cong 3.5$) e o potencial sejam controlados.

Abda et al (1991), estudaram a remoção do **Cr(VI)**, utilizando como eletrodo de trabalho o feltro de grafite **RVG 2000** (Le Carbone Lorraine) em uma célula do tipo **flow – by** (fluxo perpendicular as linhas de corrente), usaram como eletrodo de referência o calomelano. A solução utilizada tinha 0,05 M de sulfato de sódio como eletrólito suporte e (1 a 60 ppm) de **Cr(VI)**. A concentração final de **Cr(VI)** foi determinada por absorção atômica. Os resultados obtidos mostraram ser possível diminuir consideravelmente a concentração do **Cr(VI)** em soluções aquosas através do processo eletroquímico, e que a reação de redução do **Cr(VI)** é mais eficiente em pH ácido próximo de (3,5), enquanto a reação do **Cr(III)** através da precipitação em hidróxido de **Cr(III)** é mais eficiente em meio alcalino pH próximo de (8,0).

Catoné (1992), em um artigo publicado na L'actualité Chimique, avaliou os diferentes tipos de reatores eletroquímicos para reduções diretas, em especial a redução do **Cr(VI)**. Segundo o autor, estes tipos de reatores são muito comuns. O princípio básico da redução direta do **Cr(VI)**, consiste em reduzi-lo a **Cr(III)** e depois precipitá-lo na forma de **Cr(OH)₃**. Outros tipos de reatores (mais simples) não permitem respeitar as

normas visadas, ou seja, reduzir a concentração de **Cr(VI)** aos valores máximos permitidos (**0,05 mg/l**) nos efluentes. Nestes reatores, a redução eletrolítica do **Cr(VI)** é acompanhada de uma reação inversa (oxidação do Cromo III) que termina por induzir a existência de um equilíbrio de distribuição de concentração do **Cr(VI)** em **Cr(III)** no efluente. Consegue-se modificar este equilíbrio de concentrações intercalando separadores entre os eletrodos ou utilizando reatores com redução indireta. Os reatores de redução indireta são fundamentados sobre o desenvolvimento de um par óxido-reductor, entre um material metálico (geralmente, esferas de aço) e o **Cr(VI)**. A reação é quantitativa na presença do material metálico, mas contribui para aumentar o teor de metais pesados nos efluentes e a quantidade de lama nas estações de tratamento.

Wisnbelt e Janssen (1994), estudaram a eletroredução do cromato em meio ácido

(ácido sulfúrico), utilizaram uma célula eletroquímica que denominaram como **GBC** (Gás diffusion electrode packed Bed electrode Cell). Eles utilizaram como material de trabalho no compartimento catódico partículas de carbono em contato direto com um fluxo de gás hidrogênio. A solução eletrolítica tinha concentração inicial ($70 \text{ mol} / \text{m}^3$) de cromato. Através dos resultados experimentais concluíram que a reação de redução do **Cr(VI)** é de primeira ordem utilizando o carbono como eletrodo de trabalho. Observaram também que a taxa aparente de redução do cromato é diretamente proporcional a concentração de ácido Sulfúrico e da temperatura de operação, e quase independe do fluxo de alimentação. Concluíram então que o reator **GBC** mostrou – se bastante atrativo para a redução do **Cr(VI)** em escala industrial.

Iglia e Bertazzoli (1996), realizaram um estudo sobre a redução do **Cr(VI)**, sobre eletrodo de carbono vítreo, com o objetivo de elucidar o processo de deposição deste metal. Utilizou-se como técnicas a voltametria cíclica e o pulso de potencial. Os experimentos foram realizados em uma célula com três eletrodos : como referência utilizou-se o eletrodo de calomelano saturado (SCE), uma pequena placa de platina como contra eletrodo e um eletrodo de disco de carbono vítreo como eletrodo de trabalho. A solução estoque de **Cr(VI)** foi preparada utilizando-se 200 g de CrO_3 (óxido de cromo) por litro, com 1% H_2SO_4 , diluídos para as concentrações de 20g/l, 2g/l e 0,2 g/l. Segundo os autores, 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. A voltametria cíclica confirma, através de três ondas catódicas de redução, a existência de três processos paralelos ocorrendo durante a deposição do Cromo. A técnica de pulso potencial confirma que o depósito de Cromo ocorre através de um processo de nucleação progressiva de crescimento tridimensional.

Abdo e Sedahmed (1996), estudaram a redução do cromo hexavalente à trivalente, através de uma redução indireta com geração de energia via uma célula galvânica. Utilizaram uma célula retangular com dois compartimento com dimensões de 7 x 7 x 12 cm dividida em dois compartimentos separada por um diafragma poroso de PVC. O compartimento anódico contém uma folha de aço com dimensões de 7 x 12 cm imersa em ácido sulfúrico H_2SO_4 0,1 M. O compartimento catódico contém uma folha de grafite 7 x 12 cm imersa em solução ácida de cromato. A faixa de concentração usada de cromato de sódio foi entre 0,01 e 0,2 M, o cromato foi dissolvido em ácido sulfúrico H_2SO_4 0,1 M. Eles observaram que a geração da intensidade de corrente era diretamente proporcional a concentração de cromato e do ácido sulfúrico como também da temperatura do eletrólito. Eles concluíram que a redução do cromo esta livre de impurezas de ferro. E que a energia gerada durante a redução do cromo é estocada e reutilizada para reduzir cromo hexavalente à trivalente por eletrólise, sugeriram uma planta para ser utilizada para tratamento de efluentes industriais, como também a utilização de eletrodos porosos para ocorrer um aumento na taxa de conversão devido o aumento da área reacional nos eletrodos com a ajuda da convecção forçada.

González et al (1998), estudaram e caracterizaram o feltro de Carbono RVC 4002 (Le Carbone Lorraine) e fizeram a comparação com outros materiais similares utilizados como eletrodos tridimensionais, estudaram a porosidade, tamanho do raio, área especifica, tortuosidade, permeabilidade e resistência elétrica. O material que eles estudaram o feltro de Carbono RVC 4002 tinha as seguintes características: 0,01 m de largura, 100 Kg.m^{-3} de densidade, 96% de Carbono contendo $1100 \text{ m}^2. \text{ Kg}^{-1}$ de área especifica e resistência elétrica longitudinal de $0,2 \Omega \text{ m}$ e transversal $0,02 \Omega \text{ m}$. Eles utilizaram um reator eletroquímico de filtro prensa 0,008 m compactado. Eles obtiveram os seguintes resultados: porosidade 0,984, área especifica $22100 - 22700 \text{ m}^2$, tortuosidade entre 5 e 6 e resistividade $2,7 \times 10^{-3} \Omega \text{ m}$. Onde os resultados obtidos do RVC quando comparados com outros materiais similares mostrou – se bastante útil para ser utilizado como eletrodo tridimensionais em reatores eletroquímico. A comparação

destes resultados encontram – se mencionados na Tabela em Anexo, como também os resultados do RVG 4000 material utilizado como eletrodo no presente trabalho.

Njau e Janssen (1999), realizaram uma pesquisa sobre a redução do cromato, usando eletrólitos com concentrações iniciais de (20 ppm), e temperaturas (298 e 332 °K) de operação, e concentrações (100 e 1000 mol / m³) de ácido Sulfúrico e vazões de fluxo de alimentação na ordem de (6,02 ×10⁻⁶ e 1,6×10⁻⁵ m³ / s), utilizaram um reator denominado de **GBC**, a concentração final obtida foi de (0,5 ppm). A reação de redução do cromato ocorria espontaneamente devido a presença do gás hidrogênio insuflado no reator GBC. Eles utilizaram no estudo vários materiais como eletrodo de trabalho (**grafite, carbono ativado, feltro de grafite, RVC ou reticulated vitreous carbon e titânio**) no formato de esferas com diâmetros entre (1 - 2 mm). Concluíram então que entre os materiais utilizados, o feltro de grafite apresentou melhor resultado, enquanto que o titânio e o **RVC** se mostraram impróprios para atuarem na redução do **cromato**.

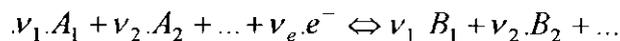
Capítulo 03 – Fundamentos Teóricos:

3.1 – Estudo Cinético Eletroquímico:

Os estudos termodinâmicos permitem calcular as condições de reversibilidade de uma reação. A partir daí podemos encontrar o potencial mínimo necessário aplicado em uma célula eletroquímica, para romper o potencial de equilíbrio E_0 .

Segundo Coeuret e Storck (1984), quando se aplica uma densidade de corrente j , os potenciais dos eletrodos são modificados devido a irreversibilidade do mecanismo, existindo assim a relação entre a densidade corrente aplicada j , e o potencial E do eletrodo. No equilíbrio termodinâmico o rompimento deste potencial depende da cinética das transferências eletroquímicas que se processam na interface eletrodo / eletrólito, onde ocorre outros fenômenos tais como: adsorção ou transferência de matéria iônica. Assim a cinética eletroquímica e física nos informa com precisão a relação entre (j, E) , que são parâmetros bastante importantes para o conhecimento de qual mecanismo governa a reação eletroquímica.

Se tivermos um mecanismo eletroquímico, em geral do tipo:



que se produz ao nível da interface eletrodo / eletrólito, onde A_1 são os reagentes, B_1 os produtos, ν_1 e ν_2 os coeficientes estequiométricos e ν_e o número de elétrons que participam da reação eletroquímica.

A velocidade r (mol / m².s) de uma certa reação está baseada na unidade de superfície do eletrodo A_S como mostra a relação;

$$r = -\frac{1}{\nu_1} \cdot \frac{R_{A_1}}{A_S} = -\frac{1}{\nu_2} \cdot \frac{R_{A_2}}{A_S} = \dots = \frac{1}{\nu_1} \cdot \frac{R_{B_1}}{A_S} = \frac{1}{\nu_2} \cdot \frac{R_{B_2}}{A_S} \quad 3.1'$$

onde R é a velocidade algébrica de produção molar do respectivo constituinte (positivo para o produto e negativo para o reagente).

Definindo $j = J / A_S$ como a densidade de corrente, sendo J a intensidade de corrente temos também, que $v_e \cdot F$ está associado a estequiometria da reação, onde F é a constante de Faraday, como mostra a Equação 3.2:

$$r = \frac{|j|}{v_e \cdot F} \quad 3.2$$

é importante se notar que a nível de uma reação eletroquímica a resultante das etapas consecutivas é que determina a velocidade global, que será determinada a partir da cinética de etapa mais lenta.

Supondo que as ordens das reações de transferências eletroquímica de A em B é de primeira ordem, temos as seguintes densidades de correntes (anódica e catódica);

$$\begin{aligned} \vec{j} &= |j_c| = v_e \cdot F \cdot \vec{K} C_{Ae} \\ \overleftarrow{j} &= |j_a| = v_e \cdot F \cdot \overleftarrow{K} C_{Be} \end{aligned} \quad 3.3$$

assim temos a densidade de corrente global que se apresenta da forma:

$$j = \overleftarrow{j}_a - \vec{j}_c = v_e \cdot F \cdot (\overleftarrow{K} \cdot C_{Be} - \vec{K} \cdot C_{Ae}) \quad 3.4$$

C_{Ae} e C_{Be} são as concentrações dos componentes A e B no eletrodo e \overleftarrow{K} e \vec{K} as constantes cinéticas das reações de oxidação e redução respectivamente. Sabendo - se que a diferença de potencial E não é um valor mensurável, pois o valor do mesmo só pode ser obtido em relação a um eletrodo de referência. Podemos escrever de maneira mais prática (Coeuret e Storck 1984):

$$\begin{aligned} \vec{K} &= \vec{K}_0 \cdot \exp \left\{ -\alpha_c \frac{v_e \cdot F}{RT} \cdot E \right\} \\ \overleftarrow{K} &= \overleftarrow{K}_0 \cdot \exp \left\{ \alpha_a \frac{v_e \cdot F}{RT} \cdot E \right\} \end{aligned} \quad 3.5$$

aparecem as novas constantes cinéticas \overleftarrow{K}_0 e \overrightarrow{K}_0 que depende do sistema de referência, α é o coeficiente de transporte de carga, R a constante dos gases reais e T a temperatura absoluta.

Substituindo as Equações 3.3 e 3.5, na Equação 3.2, chega - se a seguinte Equação da velocidade de transferência de matéria.

$$r = \frac{j}{v_e \cdot F} = \frac{|j_a| - |j_c|}{v_e \cdot F} = \overleftarrow{K}_0 \cdot C_{Be} \exp\left\{\alpha_a \cdot \frac{v_e \cdot F}{RT} \cdot E\right\} - \overrightarrow{K}_0 C_{Ae} \cdot \exp\left\{-\alpha_c \frac{v_e \cdot F}{RT} \cdot E\right\} \quad 3.6$$

Como se pode observar a velocidade de reação de transferência esta relacionada ao potencial do eletrodo E sobre a forma de uma relação exponencial.

3.1.2 – Ordem da Reação Eletroquímica:

Na cinética das reações químicas, a ordem de uma reação já é um termo de conceito bastante definido. Observando os expoentes em cada concentração chegamos a uma expressão que é a taxa de reação da concentração em função do tempo, que é do tipo;

$$-\frac{dN_A}{dt} = K \cdot C_A^a \cdot C_B^b \dots C_N^n \quad 3.7$$

os expoentes a , b e n representam a ordem da reação para cada espécie respectivamente, a soma total dos expoentes representa a ordem global da reação. (Bockris e Reddy, 1976)

A ordem individual da reação de cada espécie envolvida pode ser obtida através das derivadas do log da taxa e o log da concentração da espécie em particular, condicionando a concentração das demais espécies em excesso e constantes,

$$\left(\frac{\partial \log.taxa}{\partial \log.C_A}\right)_{C_B \dots C_N} = a \quad 3.8$$

onde a representa a ordem individual da reação em relação a espécie A.

Em reações ocorridas entre eletrodo/eletrólito, a taxa de reação é expressa em termos da densidade de corrente j . Por analogia, a ordem da reação eletroquímica é bem similar a metodologia expressa na equação (3.8), que é a expressão da Equação de Butler – Volmer,

$$j = \nu_e \cdot F \left(\overset{\leftarrow}{K}_0 \cdot C_A^a \cdot C_B^b \dots \exp \left[\alpha_a \cdot \frac{\nu_e \cdot F}{RT} E \right] - \vec{K}_0 \cdot C_A^a \cdot C_B^b \dots \exp \left[-\alpha_c \cdot \frac{\nu_e \cdot F}{RT} E \right] \right) \quad 3.9$$

os coeficientes (a, b) representam a ordem da reação para cada espécie em particular, e o somatório dos mesmos, a ordem global da reação eletroquímica. (Bockris e Reddy, 1976)

3.2 – Transferência de Matéria

O transporte do íon **A** de um eletrólito em meio isotérmico desde o seio da solução eletrolítica até o eletrodo depende de vários parâmetros, tais como: **Pressão**, **Tempo** (variáveis externas), **Temperatura**, **Composição**, **pH**, **Concentração**, **Velocidade e Condutividade** (variáveis do eletrólito), **Potencial e Intensidade ou Densidade de Corrente** (variáveis do eletrodo) (Walsh, 1993). Estes parâmetros são os responsáveis pela transformação eletroquímica do componente **A em B**, como mostra a Figura 3.1 abaixo.

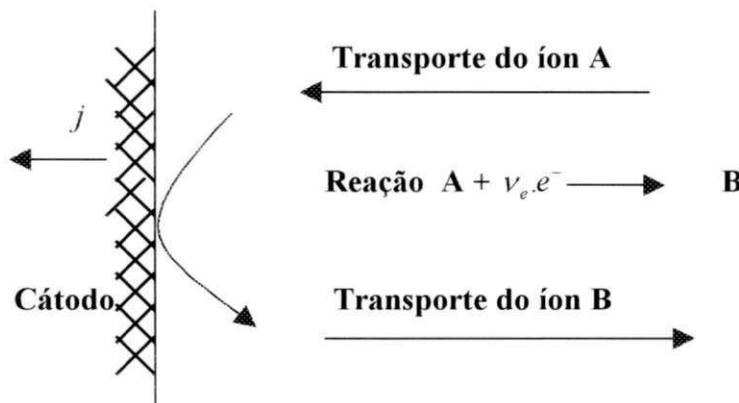


Figura 3.1: Reação de Redução Eletroquímica (Coeuret e Storck, 1984)

Como mostra o esquema, o processo correspondente à transformação de A em B ocorre em três etapas:

- Transporte do íon A do seio da solução até à superfície do eletrodo.
- Reação eletroquímica no eletrodo;
- Transporte do íon B da interface do eletrodo até o seio da solução eletrolítica, podendo haver ou não formação de bolhas de gás.

Dentre estas três etapas, aquela cuja velocidade for menor, controlará o processo de transformação do produto A em B. Assim, o processo pode ser controlado pelo mecanismo cinético, difusional ou misto.

A Figura 3.2, mostra o perfil da curva de densidade de corrente j , em função do potencial do eletrodo η , de onde podemos distinguir três zonas distintas, correspondentes ao controle cinético, misto ou difusional.

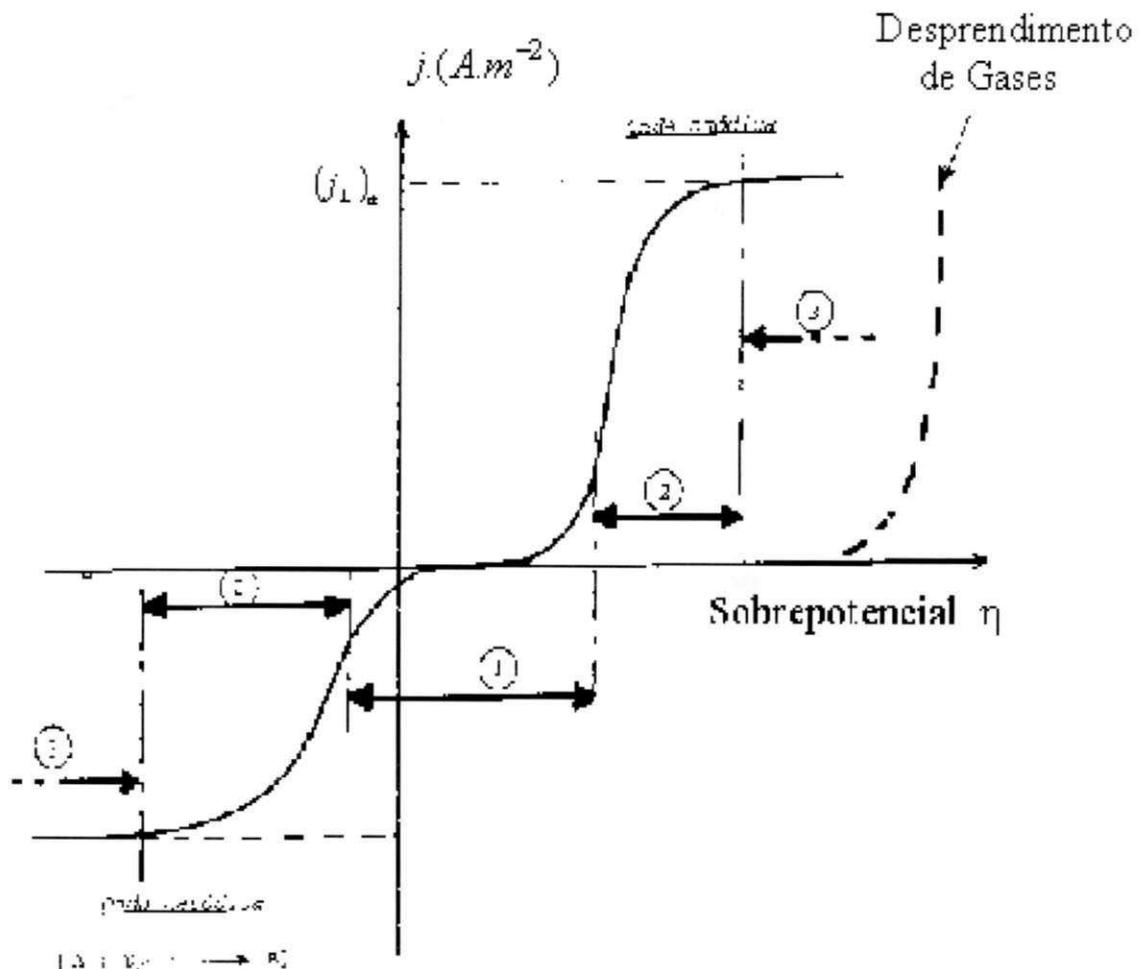


Figura 3.2: Curva Polarográfica para Caracterização do Transporte de Matéria (Coeuret e Storck, 1984)

Zona de Controle Cinético (zona 1) o controle é dado pela cinética eletroquímica. Nesta zona intervêm unicamente o sobrepotencial de ativação, obedecendo a seguinte Equação 3.10, conhecida como Equação de Tafel.

$$j = j_0 \cdot \frac{\alpha \cdot v_e \cdot F}{RT} \cdot \eta \quad 3.10$$

onde j_0 é a densidade de corrente de troca.

Zona de Controle Misto (zona 2) nesta zona intervém de forma simultânea os dois fenômenos. cinético e difusional, existindo uma competição entre a transferência de massa e elétrons.

Zona de Controle Difusional (zona 3) o controle é dado pela transferência de matéria, nesta zona a densidade de corrente é máxima sendo igual a densidade de corrente limite. Nesta zona intervém de maneira preponderante a sobretensão de concentração, obedecendo a seguinte equação:

$$|j_L| = v_e \cdot F \cdot K_d \cdot C_{AS} \quad 3.11$$

onde K_d é o coeficiente de transporte de matéria, e C_{AS} é a concentração de A no seio da solução

Observando o comportamento da curva quando o controle é regido por difusão, temos o aparecimento de uma corrente limite j_L , formando assim um patamar, onde o aumento da sobretensão não interfere no valor da densidade de corrente reacional. Enquanto no regime cinético ocorre o aumento da densidade de corrente reacional em relação o aumento do valor da sobretensão η .

3.3 – Definição de Densidade de Corrente de Troca j_0 .

Segundo Coeuret e Storck (1984), no equilíbrio termodinâmico, a soma das densidade de corrente (anódica e catódica) são nula, devido os módulos serem iguais $|j_a| = |j_c|$. A velocidade de troca das reações direta e inversa são iguais, e caracteriza – se pela **densidade de corrente de troca** (j_0), que é o valor absoluto da densidade de corrente anódica e catódica no equilíbrio termodinâmico.

A densidade de corrente de troca j_0 é definida a partir dos potenciais de equilíbrio e o padrão ($E = E_0$), no equilíbrio termodinâmico, que através da Equação 3.6, temos:

$$j_0 = v_e \cdot F \cdot \overleftarrow{K}_0 \cdot C_{AS} \cdot \exp\left[\alpha_a \cdot \frac{v_e \cdot F}{RT} \cdot E_0\right] = v_e \cdot F \cdot \overrightarrow{K}_0 \cdot C_{BS} \cdot \exp\left[-\alpha_c \cdot \frac{v_e \cdot F}{RT} \cdot E_0\right] \quad 3.12$$

O potencial padrão E_0 na Equação 3.12, é representado na Equação 3.13,

$$E_0 = \frac{RT}{v_e \cdot F} \cdot \ln \frac{\overrightarrow{K}_0}{\overleftarrow{K}_0} + \frac{RT}{v_e \cdot F} \cdot \ln \frac{C_{AS}}{C_{BS}} \quad 3.13$$

onde

$$E_0^o = \frac{RT}{v_e \cdot F} \cdot \ln \frac{\overrightarrow{K}_0}{\overleftarrow{K}_0} \quad \text{é o Potencial de Equilíbrio Padrão,}$$

que é uma representação cinética da Equação de equilíbrio termodinâmica da Lei de Nernst.

A substituição da Equação 3.13 de E_0 , na Equação 3.12, nos conduz a uma forma simétrica, para uma reação catódica ou anódica da densidade de corrente de troca j_0 ,

$$j_0 = v_e \cdot F \cdot (\overrightarrow{K}_0)^{\alpha_a} \cdot (\overleftarrow{K}_0)^{\alpha_c} \cdot (C_{AS})^{\alpha_a} \cdot (C_{BS})^{\alpha_c} \quad 3.14$$

chamando

$$j_0^0 = v_e \cdot F \cdot (\overrightarrow{K}_0)^{\alpha_a} \cdot (\overleftarrow{K}_0)^{\alpha_c} \quad 3.15$$

da densidade de corrente de troca padrão.

$$e \quad K_0^0 = (\overrightarrow{K}_0)^{\alpha_a} \cdot (\overleftarrow{K}_0)^{\alpha_c} \quad 3.16$$

a constante cinética padrão que correspondem as atividades das espécies A e B, iguais a uma unidade, temos que:

$$j_0 = j_0^0 \cdot (C_{A_S})^{\alpha_a} \cdot (C_{A_S})^{\alpha_c} \quad \text{e} \quad K_0^0 = \frac{j_0^0}{v_e \cdot F} \quad 3.17$$

3.4 – Equações Cinéticas de Butler – Volmer e Tafel.

Segundo Coeuret e Storck (1984), a irreversibilidade de um mecanismo está associado à transferência de cargas, resultando assim na necessidade de se aplicar ao eletrodo um valor de potencial E diferente do potencial de equilíbrio E_0 . A diferença entre os potenciais é a sobretensão eletroquímica ($\eta = E - E_0$), que pode ser positiva ou negativa resultante da transferência de cargas.

Para uma reação anódica ($\eta = E - E_0$), a sobretensão é positiva.

Para uma reação catódica ($\eta = E - E_0$), a sobretensão é negativa.

Na ausência da transferência de massa, a combinação da Equação 3.6 e 3.12 associado a definição de η nos conduz a Equação cinética de Butler – Volmer,

$$j = j_0 \cdot \left[\exp\left\{ \alpha_a \cdot \frac{v_e \cdot F}{RT} \eta \right\} - \exp\left\{ -\alpha_c \frac{v_e \cdot F}{RT} \eta \right\} \right] \quad 3.16$$

essa equação esta representada graficamente pela Figura 3.3, que é da forma j/j_0 em função do parâmetro $\left(\frac{v_e \cdot F}{RT} \right) \cdot \eta$, para diversos valores do coeficiente de transporte de cargas α , estando o seu valor compreendido entre 0 e 1, e sendo este valor em função do material do eletrodo, composição do eletrólito e da temperatura.

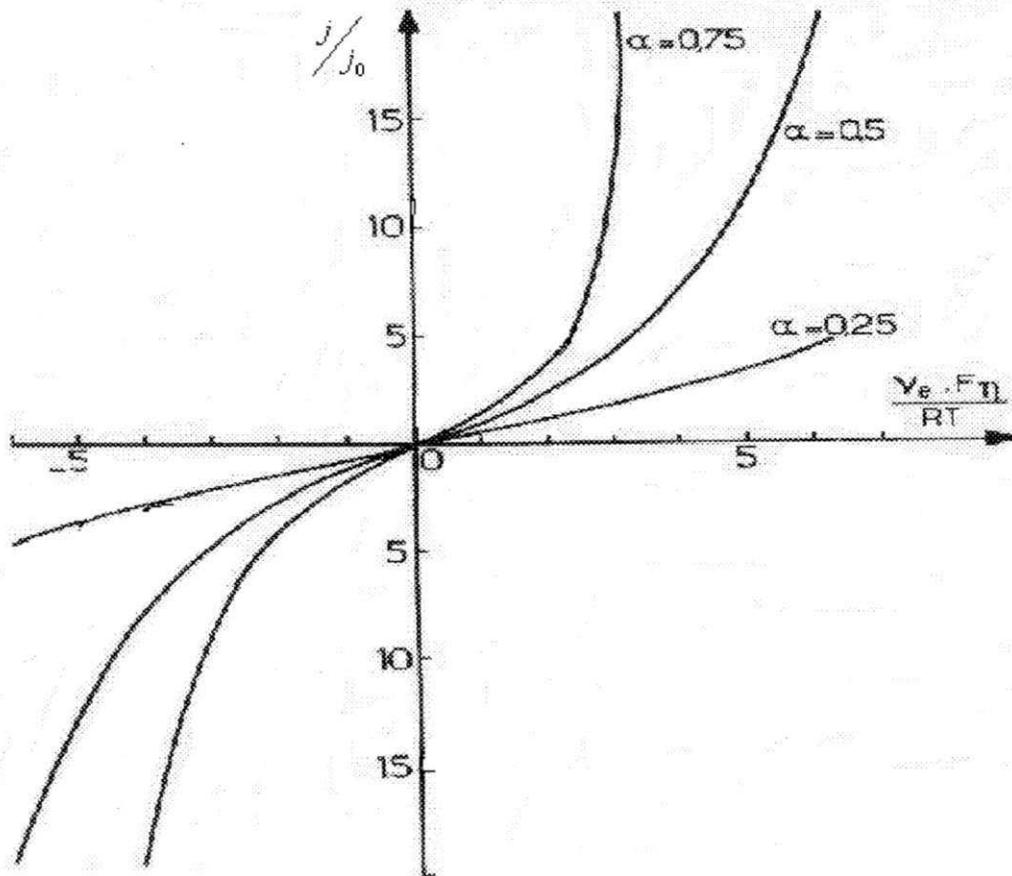


Figura 3.3 : Comportamento da equação Cinética de Butler – Volmer. (Coeuret e Storck,1984)

3.5 – Casos Limites Entre a Sobretensão e a Densidade de Corrente.

Existe uma grande relação entre a sobretensão e a corrente, existindo assim os casos limites. A teoria mostra que, quando o valor da sobretensão η esta associada a densidade de corrente temos um desenvolvimento limite de uma função exponencial, obedecendo uma função de primeira ordem, representado pela Equação de **Tafel**,

$$j = j_0 \cdot \frac{\alpha \cdot v_e \cdot F}{RT} \cdot \eta \quad 3.17$$

Como podemos observar pela Equação 3.17 que a densidade corrente j , varia proporcionalmente com a sobretensão η , o coeficiente de proporcionalidade depende da densidade de corrente de troca j_0 , (Walsh, 1993).

A resistência oposta ao transporte eletroquímico é calculada através da equação abaixo:

$$Ra = \frac{\partial \eta}{\partial j} = \frac{RT}{v_e F} \cdot \frac{1}{j_0} \quad 3.18$$

Algumas considerações devem ser feitas em relação a corrente de troca j_0 .

Quando a densidade de corrente de troca j_0 tende a zero, o potencial do eletrodo se modifica, sem que nenhuma corrente apreciável atravesse a célula, quando isso ocorre podemos dizer assim que temos uma interface idealmente polarizada.

Quando a densidade de corrente de troca j_0 tende ao infinito, o potencial do eletrodo fica mais sensível a qualquer intensidade de corrente, então a interface fica impolarizável.

Segundo Walsh (1993), quando o valor absoluto da sobretensão η é grande, temos graficamente curvas exponenciais catódica ou anódica, dependendo da reação:

Para uma sobretensão anódica ($\eta_a > 0$), temos;

$$\eta_a = \frac{RT}{\alpha_a \cdot v_e \cdot F} \cdot \ln \left[\frac{j}{j_0} \right] \quad 3.19$$

Para uma sobretensão catódica ($\eta_c < 0$), temos;

$$\eta_c = -\frac{RT}{v_e \cdot F \cdot \alpha_c} \cdot \ln \left[-\frac{j}{j_0} \right] \quad 3.20$$

como mostra, η varia com o logaritmo da intensidade de corrente de tal forma que: $\eta = a + b \ln[j]$, que é a equação que representa a Lei de Tafel. A Figura 3.4, mostra como é possível deduzir os parâmetros cinéticos eletroquímicos (j_0, α) a partir da representação gráfica logaritmica de $|j|$ versus a sobretensão η .

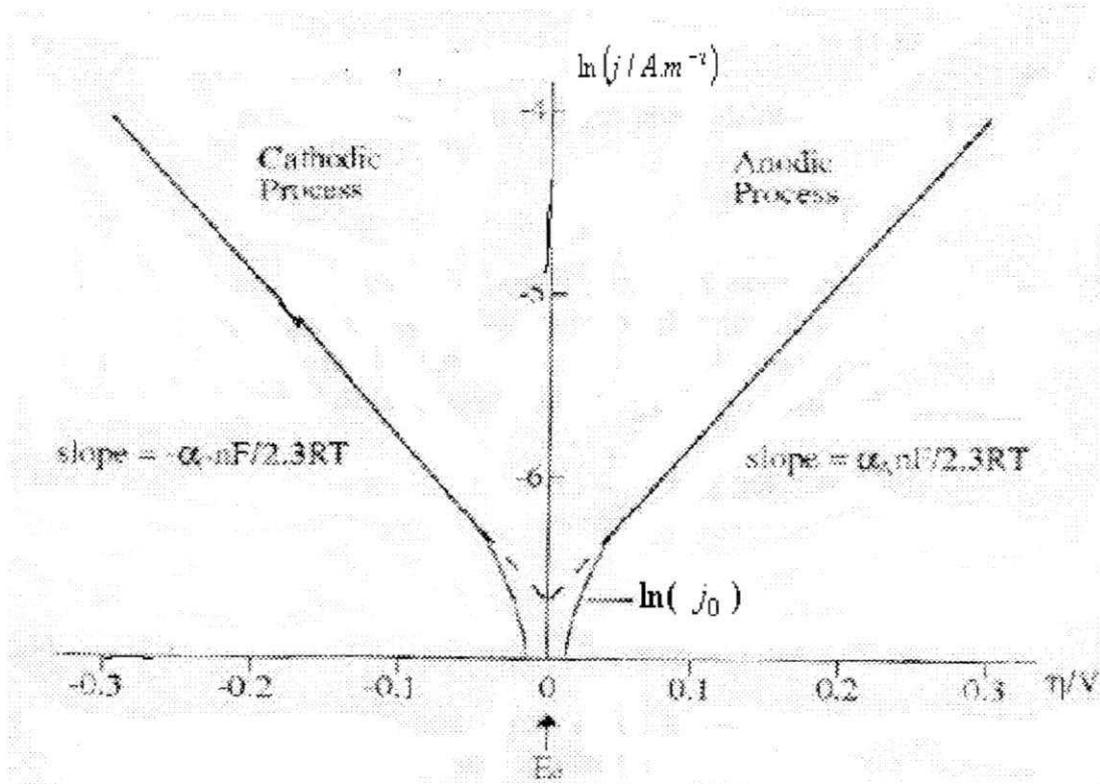


Figura 3.4: Determinação experimental dos parâmetros cinéticos na Equação de Butler – Volmer. (Walsh, 1993).

3.6 - Redução do Cr(VI) Cromo Hexavalente.

Existem várias formas de reduzirmos o **Cr(VI)**, ou seja, o íon cromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) contido em um meio eletrolítico, (ver Capítulo 01).

Um dos processos de redução do **Cr(VI)** mais conhecido é através da adição de reagentes químicos, ocorrendo assim uma reação química da seguinte forma:



o processo consiste na redução do cromo na forma de cromato através da reação química entre os sais ferrosos ou dióxido de enxofre, em meio ácido, e em seguida a remoção do Cr(III), como mostra a reação:



que consiste na adição de álcalis, ocorrendo assim uma reação de precipitação do Cr(III) que ocorre em meio alcalino, sendo removido por uma filtração simples (Benn e Mcauliffe, 1981).

O outro processo bastante eficiente, mas pouco difundido é a redução do **Cr(VI)** por redução eletroquímica, que consiste na redução do íon cromato através da aplicação de um potencial eletroquímico específico para sua redução de **Cr(VI)** à **Cr(III)**.

Vários estudos já foram realizados com o intuito de se reduzir o **Cr(VI)**, entre eles destaca – se o trabalho de Golub e Oren (1989), que mostra a redução eletroquímica do íon cromato utilizando o eletrodo feltro de grafite, mostrando também através de estudos de voltametria cíclica, que o potencial onde ocorre a eletroredução do **Cr(VI)** à **Cr(III)** é de (- 600 mV), como mostra a Figura 3.5.

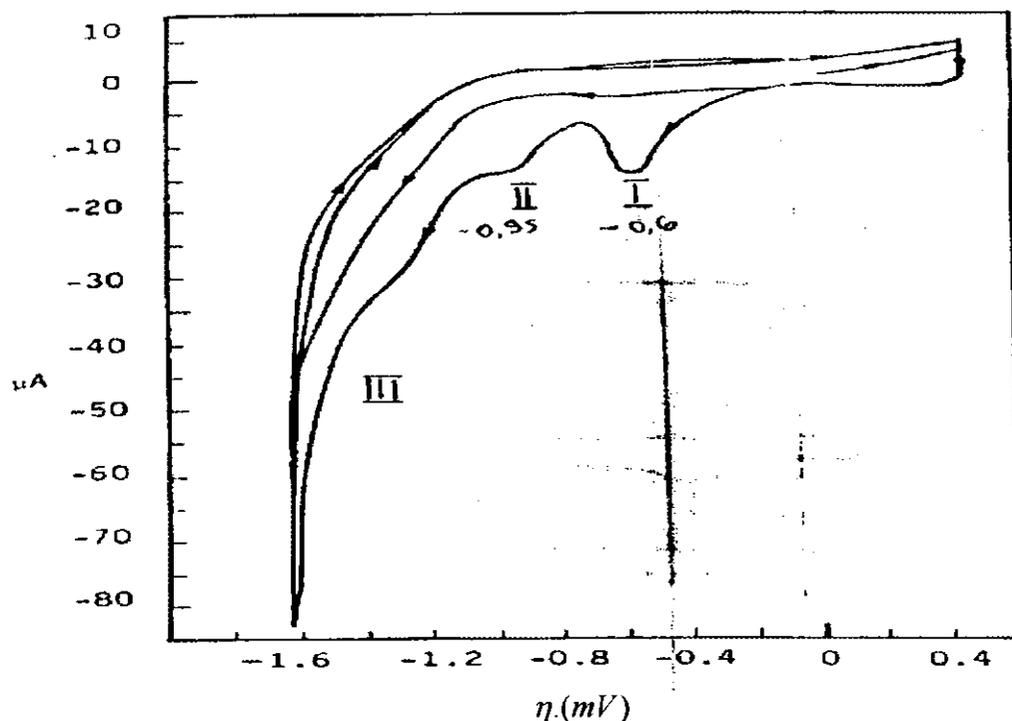


Figura 3.5: Voltamograma Cíclico para uma solução de 2 mg / dm³ de CrO₃ e 0,5 N (Na₂SO₄) e 0,0006 M para uma varredura de 2 mV/s.(Golub e Oren,1989).

Como pode observar na Figura 3.5, os três picos obtidos durante a varredura de potencial aplicada, podem ser divididos em: pico I, para um potencial de (- 600 mV) ocorre a reação de eletroredução do **Cr(VI)** à **Cr(III)**, como mostra a reação:



no pico II, para um potencial de (- 950 mV), ocorre outra reação de eletroredução sendo do **Cr(III)** à **Cr(II)**, como mostra a reação:



e no pico III, ocorre a reação de redução do íon H^{+} , com a formação do gás hidrogênio, a um potencial de (- 1300 mV), ocorrendo a seguinte reação:



assim podendo ainda neste potencial resultar na redução da molécula de água, formando mais gás hidrogênio e íons hidroxila, deixando assim o meio eletrolítico com caráter alcalino, como mostra a reação:



A remoção do **Cr(VI)** em despejos industriais, é realizada em duas etapas, primeiro se faz a redução do **Cr(VI)** para **Cr(III)**, e em seguida este é precipitado sob a forma de hidróxido, sendo então separado das águas de despejo Gentil (1987),.

3.7 – Configuração dos Reatores.

Neste item, serão expostas as configurações mais usuais de reatores eletroquímico em relação a direção do fluxo para com as linhas de corrente. As Figuras 3.6 e 3.7, mostram as duas principais configurações de reatores, como também as mais comuns de um reator eletroquímico usando um eletrodo do tipo **EPP** (eletrodo poroso percolado) atravessado por um fluxo Q_v de eletrólito (Coeuret e Storck ,1994).

No **Reator do tipo paralelo** (Figura 3.6), a direção geral do fluxo eletrolítico e a corrente elétrica são paralelas. Esta configuração é pouco compatível para o tratamento de grandes quantidades de eletrólitos diluídos. Este modelo é bastante útil em laboratório para o estudo teórico de novas texturas de materiais, pode ser aplicado também em eletroanálise. Para um determinado valor da velocidade média incidente

($\bar{u} = Q_v / \Omega$), onde Ω é a área da secção transversal normal às linhas de corrente, a taxa de conversão depende da altura Z do eletrodo e da distribuição do potencial.

No **Reator do tipo Transversal** (Figura 3.7), a direção geral do fluxo de alimentação do eletrólito é perpendicular às linhas de corrente elétrica. A largura L do eletrodo está determinado pela queda global de potencial admissível na direção das linhas de corrente; a altura Z do eletrodo depende da taxa de conversão que se deseja alcançar, como também da extensão da distribuição do potencial em relação ao fluxo do eletrólito. No presente trabalho foi utilizado o reator de configuração transversal devido a possibilidade de se aumentar facilmente a quantidade de células dispondo-as paralelamente. Por outro lado, a outra configuração além da difícil construção de várias células em um mesmo reator, ocorre grande perda de carga.

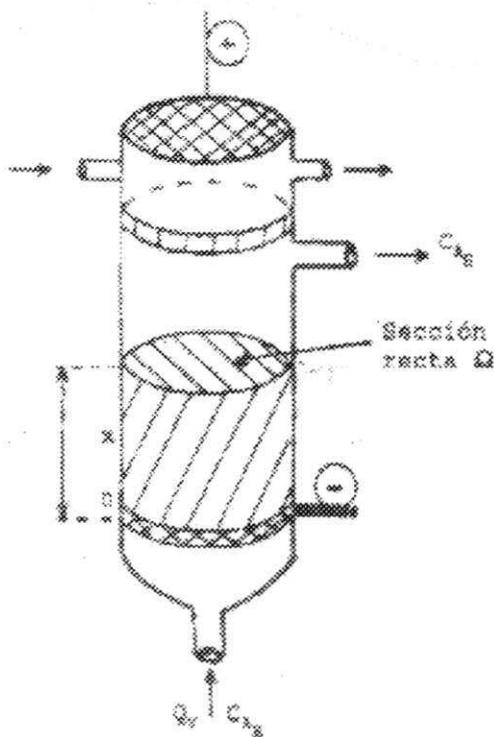


Figura 3.6: Reator de Configuração Paralela.

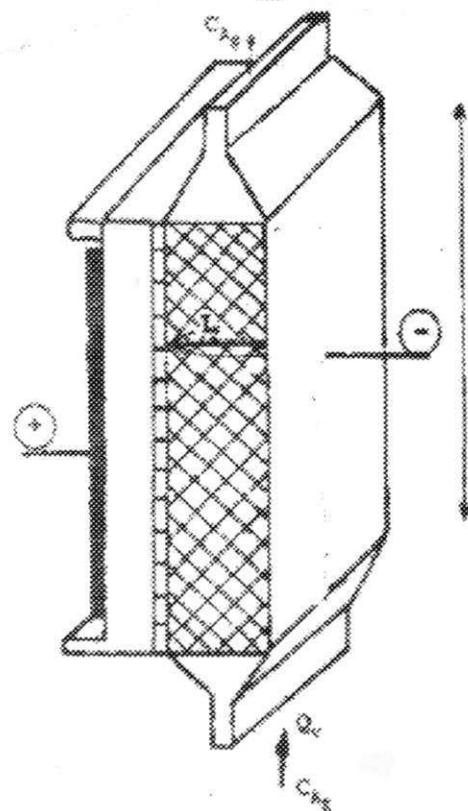


Figura 3.7: Reator de Configuração Transversal.

Capítulo 04 – Material e Métodos:

4.1 – Metodologia utilizada para o Estudo Cinético Eletroredução do Cr(VI).

A metodologia utilizada para o estudo cinético da reação de eletroredução do Cr(VI) à Cr(III), foi fundamentada no estudo de curvas polarográficas, obtidas através do método potencioestático.

Para o presente estudo foi utilizado um sistema - EDR (EG & G PARC - 616) no qual foi conectado um cilindro de grafite com (25 mm de altura × 25 mm de diâmetro) utilizado como eletrodo rotante, utilizamos uma faixa de rotação de (50 à 300 rpm). Para verificarmos a influência hidrodinâmica sobre o processo reacional. Como ânodo foi utilizado uma placa de grafite (30mm × 30mm) e como eletrodo de referência o sulfato mercurioso ($Hg/Hg_2SO_4/Na_2SO_4(1M)$), conectado através de uma ponte salina a solução eletrolítica. Os eletrodos foram conectados a um potencioestato / galvanostato da marca AMEL (modelo 555B), controlado por um gerador de funções da marca AMEL (modelo 568) como mostra a Figura 4.1.

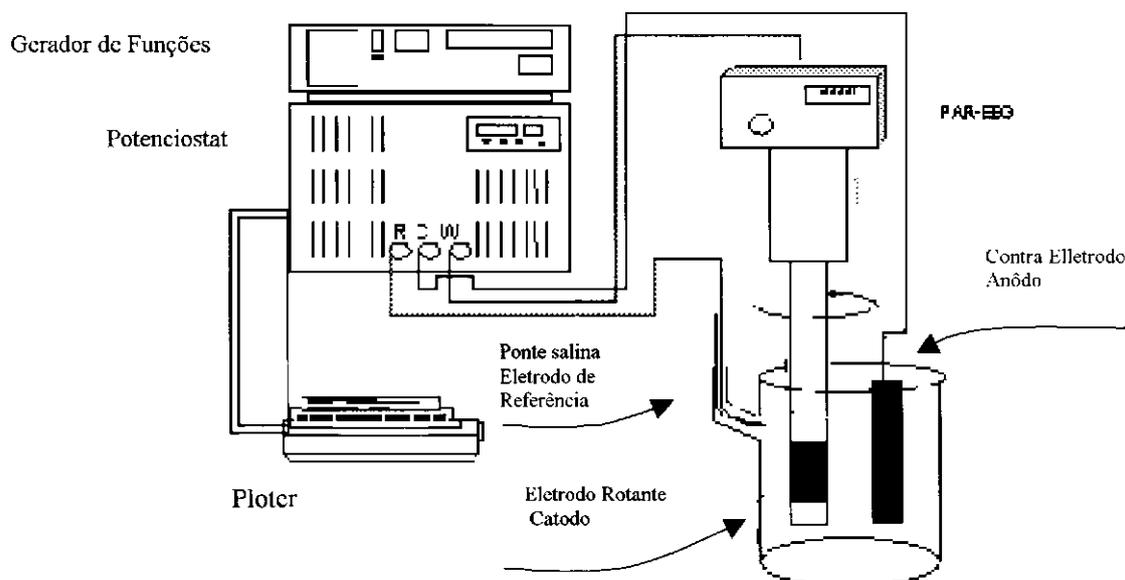


Figura 4.1. Sistema utilizado para o estudo Cinético de Eletroredução do Cr(VI).

Como eletrólito foi utilizado o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) na concentração de (14 ppm) tendo como eletrólito suporte o sulfato de sódio (Na_2SO_4), na concentração de (0,05 N) a um $pH = 3,0$, ajustado com ácido sulfúrico (H_2SO_4) P.A, a uma temperatura de $30\text{ }^{\circ}C$. Para cada batelada foi utilizado 400 ml do eletrólito numa velocidade de varredura de 2 mV/s . Os estudos foram realizados a partir de curvas polarográficas catódicas da densidade de corrente $j.(Am^{-2})$ versus a sobretensão $\eta.(V)$, aplicado próximos do potencial de equilíbrio. Os parâmetros determinados foram: j_0 , α , e n ordem da reação a partir da Equação (3.16) de *Butler – Volmer*.

4.2 – Metodologia utilizada para o Estudo da Eletroredução do Cromo Hexavalente à Cromo Trivalente.

A metodologia utilizada neste trabalho consistiu em determinarmos a eletroredução do **Cr(VI)** à **Cr(III)**, usando-se uma solução sintética composta de dicromato de potássio nas concentrações de (7, 14 e 25) ppm de **Cr(VI)** e tendo como eletrólito suporte o sulfato de sódio na concentração de (0,05 N). A solução foi utilizada em regime de circulação contínua, como mostra a Figura 4.2.

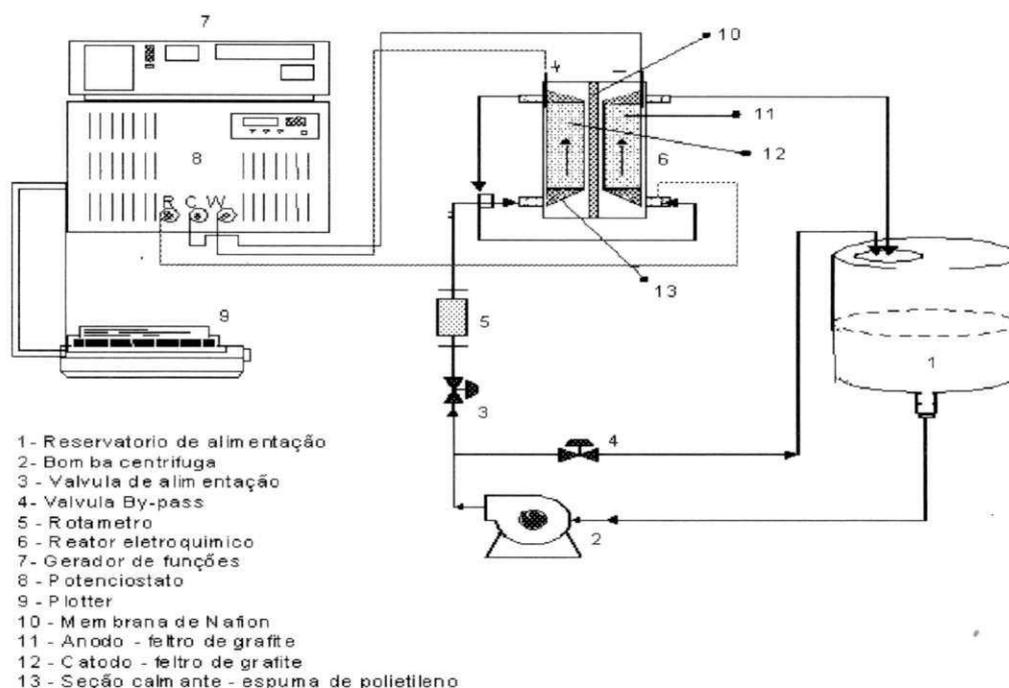


Figura 4.2: Esquema experimental utilizado.

Neste trabalho foi utilizado um reator de fluxo transversal (flow - by), com dimensões de: 5,6 cm de largura, 12,5 cm de altura e 6,2 cm de profundidade. Foi utilizado como eletrodo de trabalho o **RVG 4000** (Le Carbone Lorraine) com as seguintes dimensões (1 cm de espessura, 3 cm de profundidade e 4 cm de altura), o reator foi composto de dois compartimentos catódico e anódico, separados por uma membrana catiônica de Nafion (115), como mostra a Figura 4.3,

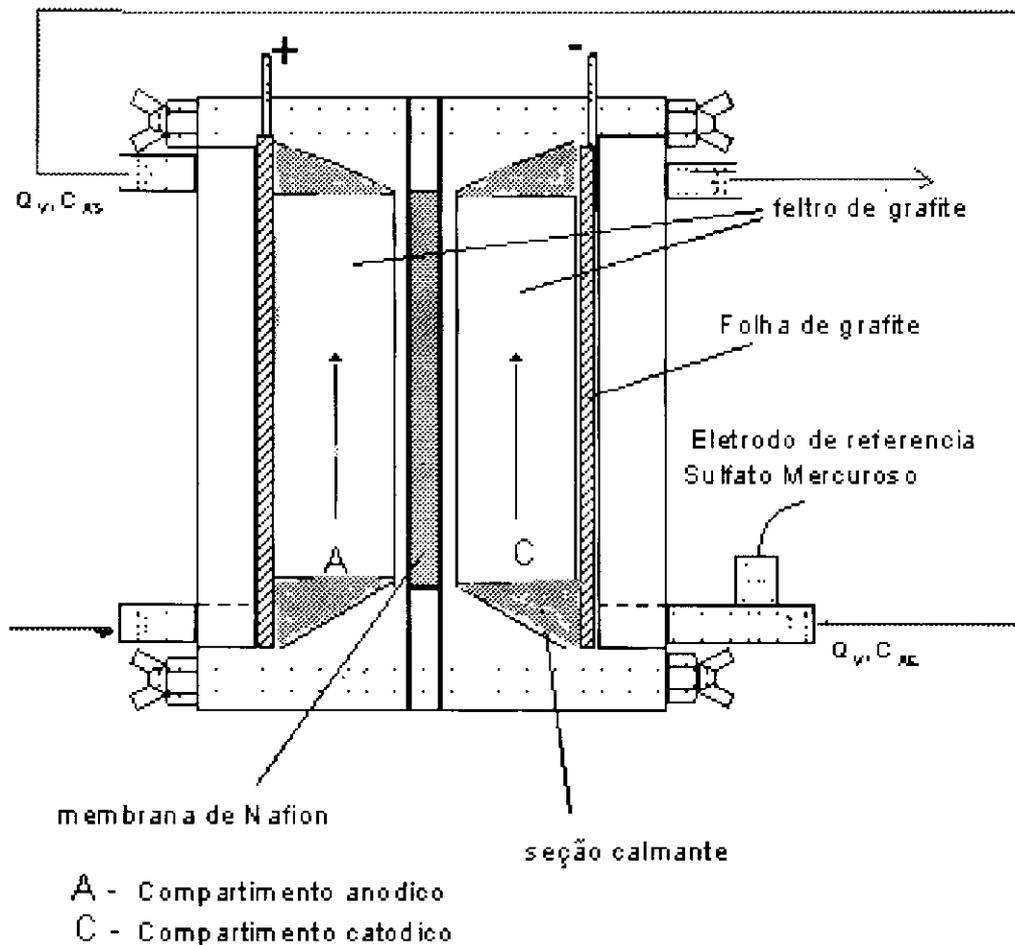


Figura 4.3 : Reator utilizado de fluxo transversal (Flow -By).

As características morfológicas do eletrodo **RVG 4000** estão descritas neste mesmo Capítulo 04, item 4.3, utilizou - se como eletrodo de referência o sulfato de mercúrio mercurioso ($Hg/ Hg_2SO_4 / Na_2SO_4(1M)$).

O circuito elétrico foi composto de um potenciostato / galvanostato da marca AMEL (modelo 555B) e conectado a um gerador de funções da marca AMEL (modelo 568). A reação de eletroredução foi controlada potenciostaticamente (- 600 mV), ver Capítulo 03.

O volume utilizado em cada batelada com recirculação e tempo de duração de 120 minutos foi de 5 litros, à cada 20 minutos foi coletada uma amostra de 50 ml do eletrólito na saída do compartimento catódico do reator. A concentração final do Cr(VI) não reduzido foram efetuadas pelo método da espectrofotometria de absorção atômica utilizando um aparelho da Instrumentos Científicos modelo (AA 7000 SBC). As amostras passaram por um pré – tratamento, devido a absorção detectar o teor de cromo total, ou seja, cromo hexa e trivalente, presentes na amostra. Para evitar essa interferências foram realizadas precipitações seguida de filtração do cromo trivalente na forma de $(\text{Cr}(\text{OH})_3)$ hidróxido de cromo (III), por adição de uma solução tampão precipitante composta de hidróxido de amônio (NH_4OH) e cloreto de amônio (NH_4Cl), tendo $\text{pH} = 10$ numa temperatura de 70°C .

Para o estudo da eletroredução do cromo hexavalente variamos o fluxo de alimentação do reator em $(3,5 ; 4,4 \text{ e } 6,5 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s})$, numa temperatura constante de (30°C) durante os experimentos. Foram plotados gráficos de intensidade de corrente, queda de concentração, pH e taxa de conversão, todos em relação ao tempo de operação do processo.

4.3 - O Eletrodo de Trabalho: RVG 4000 (Le Carbone Lorraine)

A seleção de um eletrodo apropriado para o uso em reatores eletroquímicos, seja para o tratamento de efluentes (remoção de metais poluentes), na eletrosíntese orgânica ou utilização em baterias avançadas, requer algumas propriedades básicas que irão influenciar na eficiência de trabalho do material escolhido, (Mélo, 1999). Os requisitos básicos para que um material seja eficiente como eletrodo, são os seguintes:

- Ser quimicamente inerte para diversas variedades de compostos químicos, dentro de uma larga faixa de potencial aplicado.
- Possuir uma grande área específica. Para isto, deverá ser poroso e os poros serem facilmente acessíveis pelas espécies eletroquimicamente ativas.
- Alta condutibilidade elétrica.

- Continuidade estrutural de sua matriz porosa.
- Ter um baixo custo de aquisição.

Como já foi mencionado no Capítulo 02, vários materiais foram utilizados em outros trabalhos, o material utilizado neste presente trabalho foi escolhido devido não ter sido estudado ao nosso conhecimento de nenhum trabalho já publicado. O **RVG 4000** (Le Carbone Lorraine) foi caracterizado, em relação aos seus aspectos morfológicos (superfície específica, porosidade e etc.) A Tabela 4.1, mostra alguns valores dos principais parâmetros determinados.(Sousa F. , 1999). Estes valores estão comparados com outros materiais utilizados como eletrodos tridimensionais (ver Tabela 01 ANEXO).

Tabela 4.1: *Dados morfológicos do RVG 4000 (Le Carbone Lorraine).*

ORIGEM	$a_c \text{ m}^{-1}$	$a_s \text{ m}^{-1}$	$d_f \text{ m}$	ε porosidade
KOZENY	23840	$596 \cdot 10^3$	$6,7 \cdot 10^{-6}$	0,96
KYAN	18400	$460 \cdot 10^3$	$8,7 \cdot 10^{-6}$	0,96
FABRICANTE	27500	$550 \cdot 10^3$	$9,0 \cdot 10^{-6}$	0,95

As Características morfológicas para o **RVG 4000** (1 cm de espessura), foram determinadas pela perda de pressão estática (ΔP) sofrida pelo eletrólito, ao percolar a matriz porosa. Para isto foi utilizado o modelo de Kozeny-Carman, corrigido por Kyan, para leitos porosos. Este modelo encontra-se em um trabalho publicado por (Dullien, 1975), onde ele apresenta uma diversidade de modelos para leitos porosos, este modelo é baseado no escoamento do fluido em torno de um cilindro. Kyan propôs uma modificação na constante da equação de Kozeny-Carman expressa na forma:

$$\frac{\Delta P}{Z} = k' \frac{\mu a_c^2}{\varepsilon^3} \bar{u} \quad 4.1$$

Onde: Z corresponde a altura do leito poroso, μ a viscosidade dinâmica do eletrólito, a_c sua superfície específica por unidade de volume do leito, \bar{u} a velocidade média de percolação, ε a porosidade média do leito e k' a constante experimental modificada. O valor de $k' = 7,0$ foi determinado por um ajuste de uma correlação aos dados experimentais ver Figura 4.3, utilizando-se a porosidade média de 0,96 que foi determinado pelo método da densidade para o **RVG 4000**.

Com a determinação do valor de a_e pode-se estimar, o diâmetro da fibra (d_f), definido pela equação:

$$d_f = \frac{4 \cdot (1 - \bar{\varepsilon})}{a_e} = \frac{4}{a_s} \quad 4.2$$

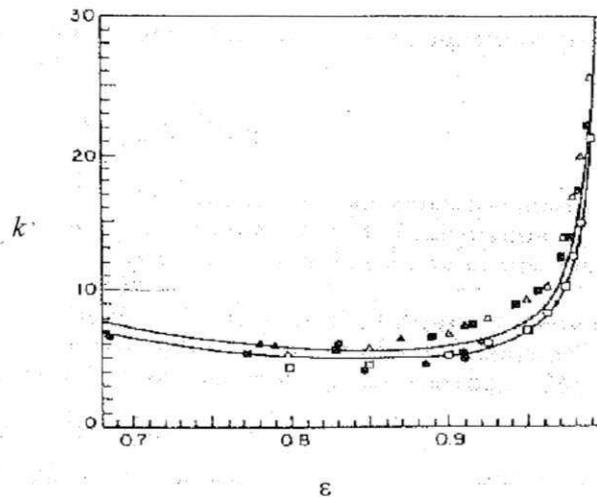


Figura 4.3 – Variação da Constante de Kozeny corrigida por Kyan, porosidade para leitos fibrosos. (Dullien, 1975).

Para a determinação da permeabilidade (B) do meio, foi empregado a equação clássica de Darcy:

$$\frac{\Delta P}{Z} = \frac{\mu}{B} \cdot \bar{u} \quad 4.3$$

Para visualização da estrutura morfológica das fibras e sua distribuição espacial, foi empregado um Microscópio Eletrônico de Varredura da LEICA modelo S440I (Lab.de MEV- ALCOA -Itapissuma PE). Podemos observar pelas Figuras 4.4 e 4.5, que cada fibra de grafite é formada pela fusão de outras fibras menores. O resultado desta aglomeração, produz teoricamente uma maior superfície reacional.

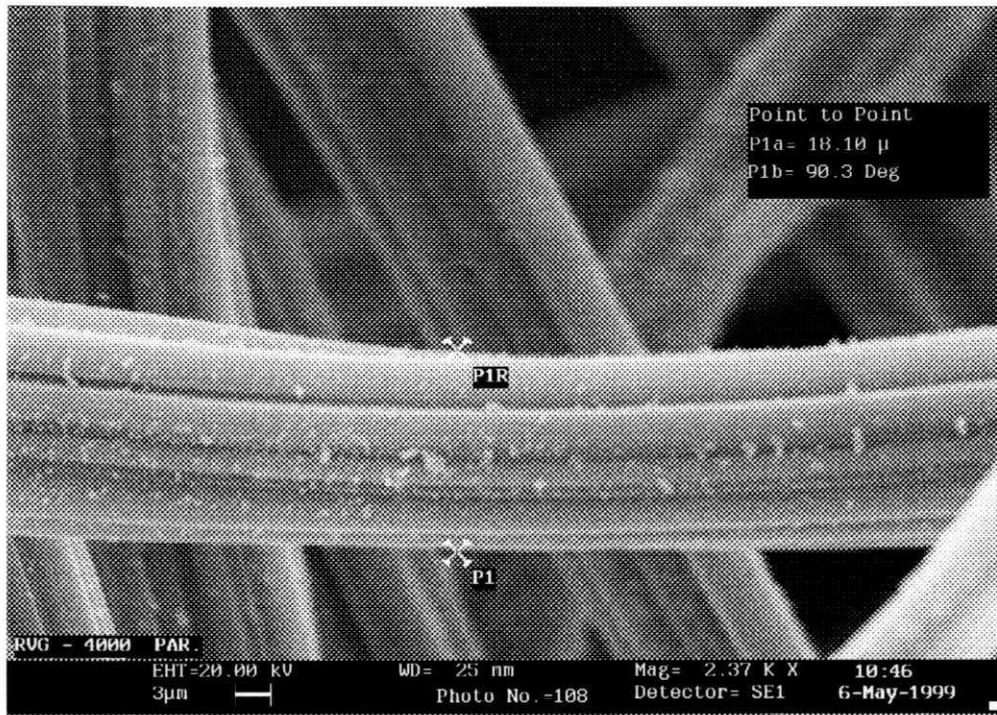


Figura 4.4 : Vista lateral de uma fibra de grafite RVG4000. 2370X.

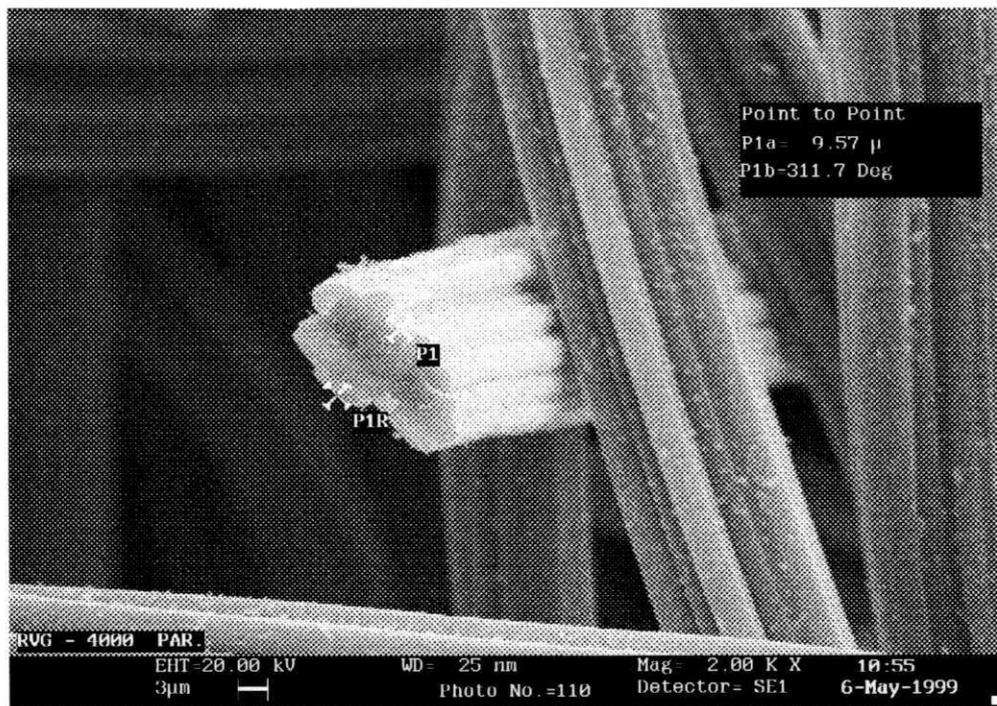
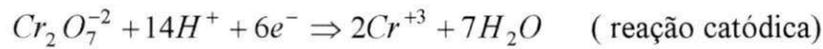


Figura 4.5 : Vista transversal (em corte) da fibra de grafite RVG 4000. 2000X

Capítulo 05 – Resultados e Discussões:

5.1 – Estudo Cinético.

Como já foi mencionado no item 4.1, o estudo cinético da reação de eletroredução do **Cr(VI)** em Cr(III) utilizando o **RVG 4000** como eletrodo de trabalho, foi realizado utilizando – se uma solução sintética de dicromato de potássio, contendo 14 ppm de $Cr_2O_7^{-2}$, e sulfato de sódio 0,05 N como eletrólito suporte, como mostra a reação.



5.1.1 – Influência da Hidrodinâmica sobre o Processo Reacional.

A Figura 5.1 abaixo representa a variação da densidade de corrente versus o sobrepotencial aplicado η em um potencial de equilíbrio de $E_0 = -0,03V$. Para uma solução de 14 ppm de $Cr_2O_7^{-2}$, tendo como eletrólito suporte o sulfato de sódio 0,05 N, para diferentes valores de rotação do eletrodo de trabalho (ver capítulo 04, item 4.1).

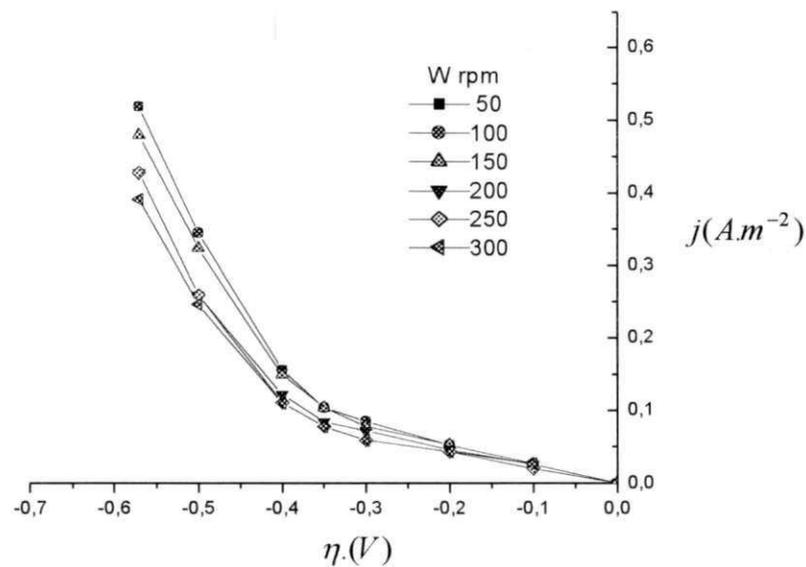


Figura 5.1: Variação da densidade de Corrente versus o Sobrepotencial aplicado, para rotações de (50 à 300) rpm, numa temperatura de $30^{\circ}C$, em $E_0 = -0,03V$.

As curvas obtidas na Figura 5.1, obedecem a Lei de **TAFEL**, na região próxima ao equilíbrio termodinâmico, ou seja, $-0,3 \geq \eta \geq 0,0$

$$J = j_o \cdot \exp \left[\alpha_c \frac{v_e \cdot F}{RT} \cdot \eta \right] \quad 5.1$$

Observa – se que independentemente da rotação utilizada para o eletrodo , as curvas apresentam praticamente o mesmo comportamento, ou seja, aumentando - se a transferência de massa por convecção/difusão a densidade de corrente reacional não é afetada. Estes dados nos leva a supor que o controle reacional é do tipo cinético ou até mesmo misto. Por outro lado sabe – se pela literatura que a migração dos íons até a interface eletrodo/eletrólito ocorre devido a força eletrostática, com a formação de um gradiente de potencial $\frac{\partial \eta}{\partial x}$, prevalecendo assim o sobrepotencial de ativação, que esta relacionado diretamente com a cinética reacional, (Coeuret e Stork, 1984),

5.1.2 – Determinação dos Parâmetros Cinéticos. (j_o, α e n).

Linearizando a Equação 5.1, podemos determinar os coeficientes (linear e angular) da Equação, para obtermos a corrente de troca j_o , e o coeficiente de transporte de carga α_c .

A Figura 5.2, mostra a variação da densidade de corrente de troca com o sobrepotencial aplicado η .

$$\ln|j| = \ln|j_o| - b_c \cdot \eta, \quad \text{onde} \quad b_c = -\alpha_c \cdot \frac{v_e \cdot F}{RT} \quad 5.2$$

Inclinação da Reta

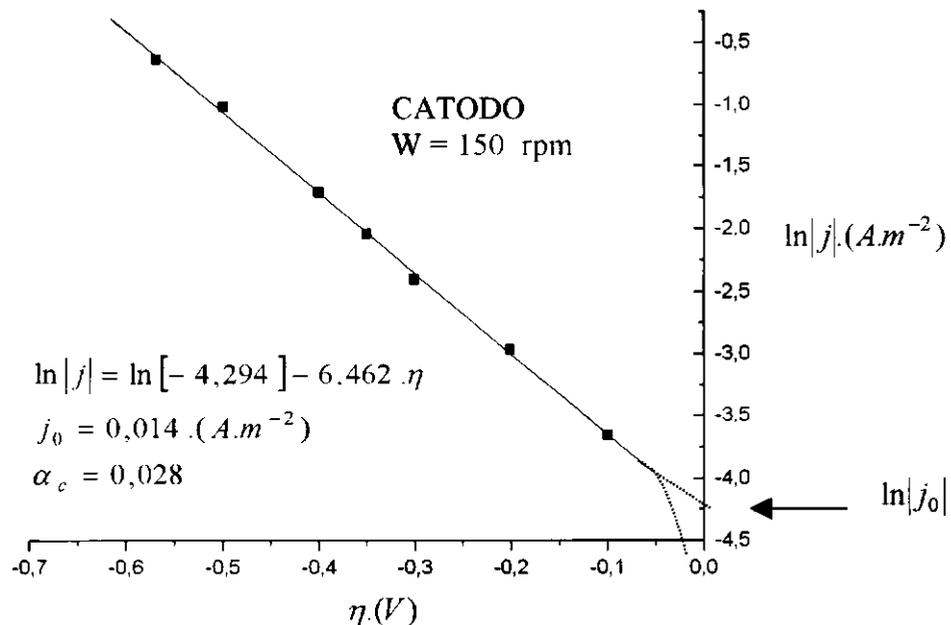


Figura 5.2 : Variação do logneperiano da densidade de corrente versus o sobrepotencial, utilizando uma solução eletrolítica contendo 14 ppm de Cr(VI) e Na₂SO₄ 0,05 N à 30^o C.

A densidade de corrente de troca j_0 é definida como sendo o parâmetro que determina a facilidade com que o elétron é transferido entre o eletrodo e a espécie iônica presente na interface eletrodo/eletrólito sob condições de equilíbrio termodinâmico. Quando a densidade de corrente de troca $j_0 \rightarrow 0$, temos uma superfície idealmente polarizada, necessitando de uma maior força eletromotriz (sobretensão), para que ocorra a reação. Por outro lado para $j_0 \rightarrow \infty$, temos uma superfície impolarizável, necessitando assim de um pequeno sobrepotencial para romper o equilíbrio termodinâmico. Como se pode observar pela Figura 5.2, a densidade de corrente de troca obtida é da ordem $[j_0 = 0,014 \text{ A.m}^{-2}]$, o que caracteriza uma reação irreversível. Os resultados mostram o valor de α (0 e 1) que corresponde à fração do sobrepotencial necessário para uma mudança na velocidade de transferência de elétrons entre o eletrodo e a espécie iônica (Walsh., 1993). No presente trabalho obtivemos ($\alpha_c = 0,028$) que é o coeficiente de transporte de carga apresentado pela Figura 5.2, mostrando um baixo coeficiente de transporte de carga entre o **RVG 4000** e o eletrólito (dicromato de

potássio + sulfato de sódio), confirmando o que nos mostra a teoria, ou seja, quanto menor for o α_c , maior será a sobretensão operacional, (Coeuret e Stork, 1984).

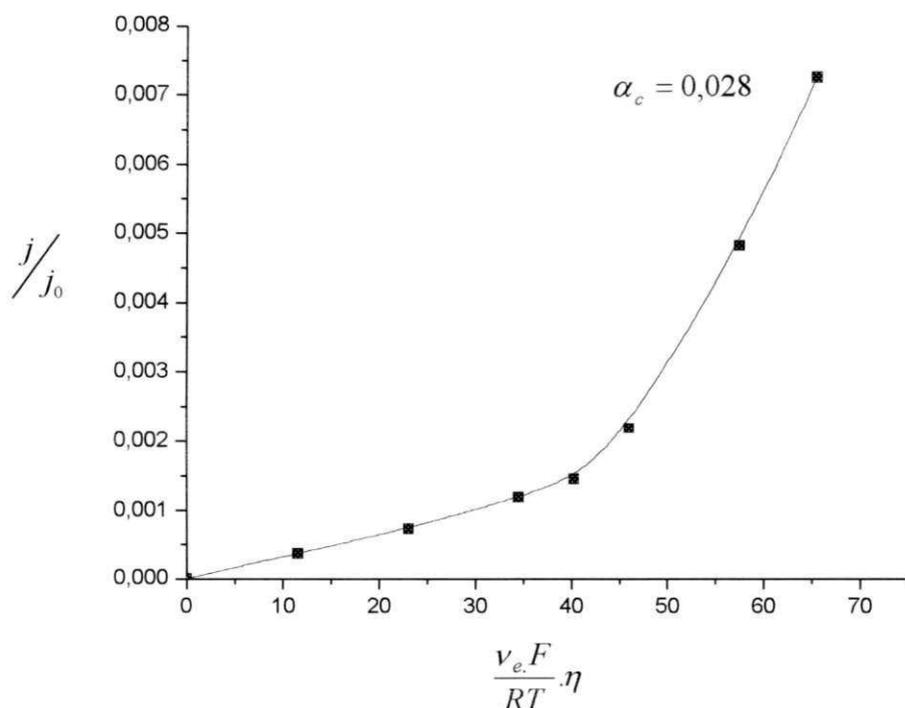


Figura 5.3: Variação da densidade de corrente normalizada pela densidade de corrente de troca, em função do parâmetro $\left[\frac{v_e \cdot F}{RT} \right] \cdot \eta$, para um α constante, e 14 ppm de Cr(VI), Na₂SO₄ (0,05 N) numa temperatura de 30^o C.

A partir da Figura 3.3 do Capítulo 03 podemos fazer algumas considerações em relação a Figura 5.3. O coeficiente de transporte de carga ($\alpha_c = 0,028$), corresponde a um valor bem abaixo da curva correspondente a $\alpha = 0,25$ na Figura 3.3, mostrando que a reação de eletroredução do **Cr(VI)** em Cr(III) é irreversível devido ao baixo transporte de carga iônica ($\alpha_c = 0,028$), confirmando ainda mais que o transporte de matéria é fortemente influenciado pelo processo de migração. Portanto há a necessidade de obtermos um grande sobrepotencial (η) para o rompimento do equilíbrio termodinâmico, ocasionando uma diferença eletrostática devido a formação de um gradiente de potencial $\frac{\partial \eta}{\partial x}$, entre o eletrodo de trabalho o **RVG 4000** e o eletrólito.

A ordem da reação n foi obtida através da taxa de reação $j/v_e.F$, versus a concentração do $[Cr_2O_7^{-2}]$ (ver capítulo 03 ,item 3.1.2) como mostra a Figura 5.4.

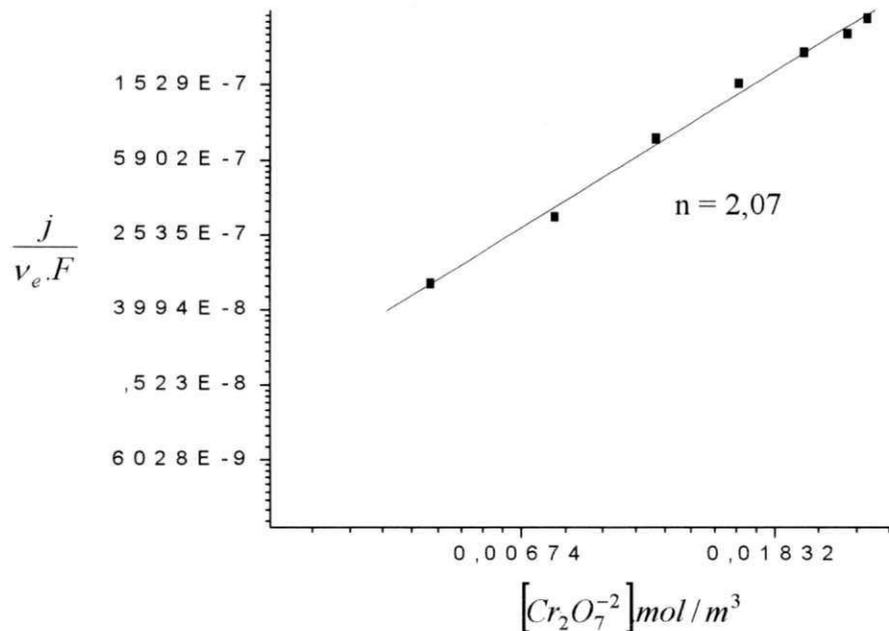


Figura 5.4: Variação da Taxa de reação versus a variação da concentração de Dicromato de Potássio Cr_6O_7 de $0,065 mol/m^3$ e $Q_V = 4,04 \times 10^{-6} m^3/s$.

A inclinação obtida na Figura 5.4 obedece a seguinte equação matemática já mencionada no Capítulo 03, Equação 3.6 e 3.7.

$$\ln \left| \frac{j}{v_e.F} \right| = \ln k + n \cdot \ln [Cr_2O_7^{-2}] \quad 5.3$$

onde $k = \vec{K}_0 \cdot [H^+]^n \cdot \exp \left[-\alpha_c \cdot \frac{v_e.F}{RT} \cdot E \right]$, e n a ordem individual para a reação do Dicromato de Potássio $[Cr_2O_7^{-2}]$.

O valor da ordem da reação obtido foi ($n = 2,07$) caracterizando a reação como de segunda ordem para a eletroredução do dicromato de potássio, sendo a densidade de corrente proporcional a concentração do dicromato de potássio.

As Figuras (5,5; 5.6 e 5,7) foram obtidas com diferentes concentrações e

vazões para a confirmação do valor da ordem da reação do dicromato de potássio.

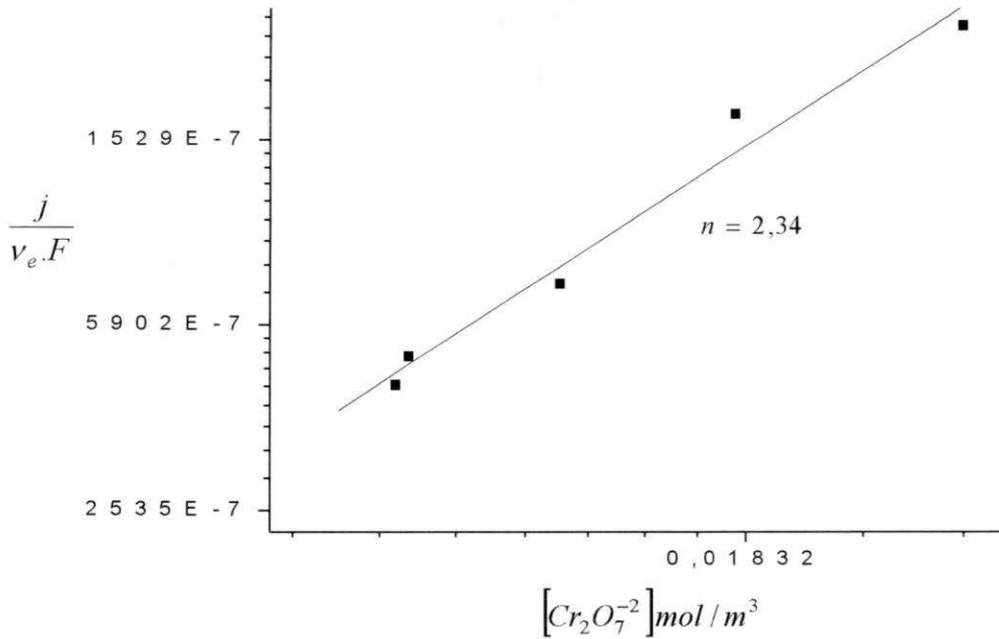


Figura 5.5: Variação da taxa de reação versus a variação da concentração de Dicromato de Potássio Cr_6O_7 de $0,065 \text{ mol/m}^3$ e $Q_V = 6.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$.

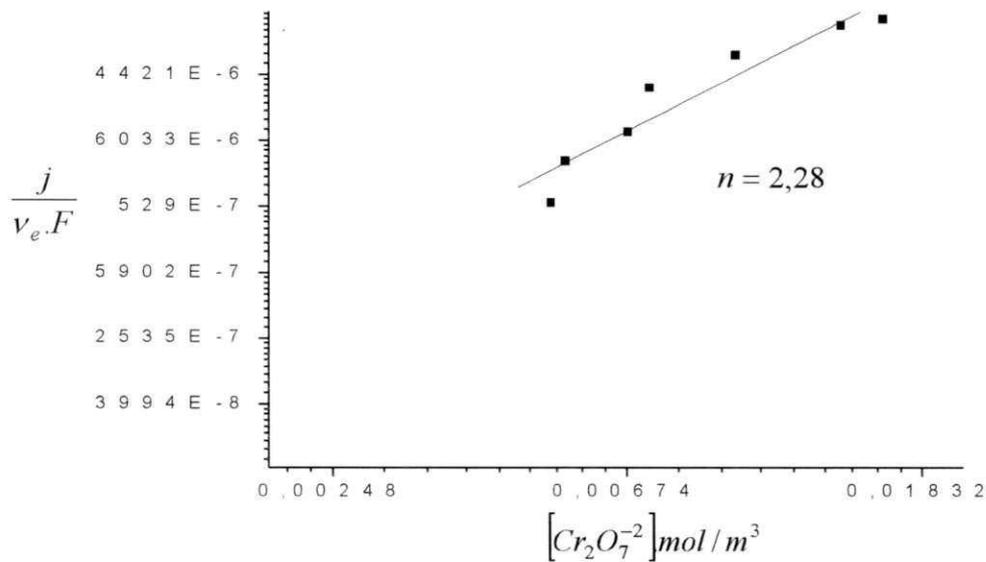


Figura 5.6: Variação da taxa de reação versus a variação da concentração de Dicromato de Potássio Cr_6O_7 de $0,065 \text{ mol/m}^3$ e $Q_V = 6.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$.

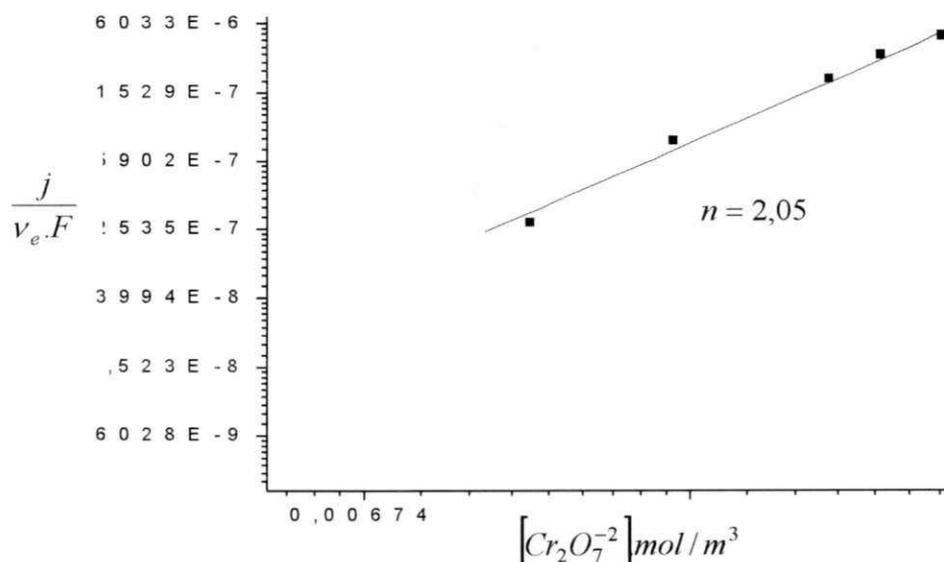


Figura 5.7: Variação da taxa de reação versus a variação da concentração de Dicromato de Potássio Cr_6O_7 de $0,065 mol/m^3$ e $Q_V = 4.04 \times 10^{-6} m^3/s$.

5.2 – Eletroredução do Cromo Hexavalente em Trivalente.

O estudo da eletroredução do dicromato foi realizada variando-se a concentração inicial de cromato (7,14 e 21 ppm), o fluxo de alimentação ($3,03; 4,4$ e $6,5$) $\times 10^{-6} m^3/s$ e o pH (3 e 4). Foram analisados e discutidos a variação da **intensidade de corrente**, **decaimento da concentração**, **pH** e **Taxa de Conversão**, em relação ao tempo de operação, como também a influência do **fluxo de alimentação** sobre o processo.

5.2.1 – Variação da Intensidade de Corrente com o Tempo

Os resultados da intensidade de corrente em relação ao tempo de operação tendo como parâmetros de avaliação a concentração inicial de dicromato para um pH e vazão volumétrica constantes, estão representados pelas Figuras 5.8, 5.9 e 5.10.

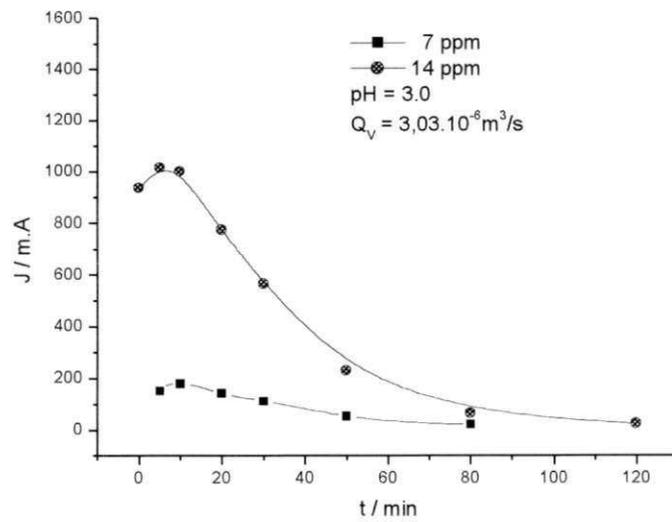


Figura 5.8: Variação da Intensidade de Corrente com o Tempo de operação, variando à concentração de Cr(VI) para um pH = 3 e $Q_V = 3,03 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$.

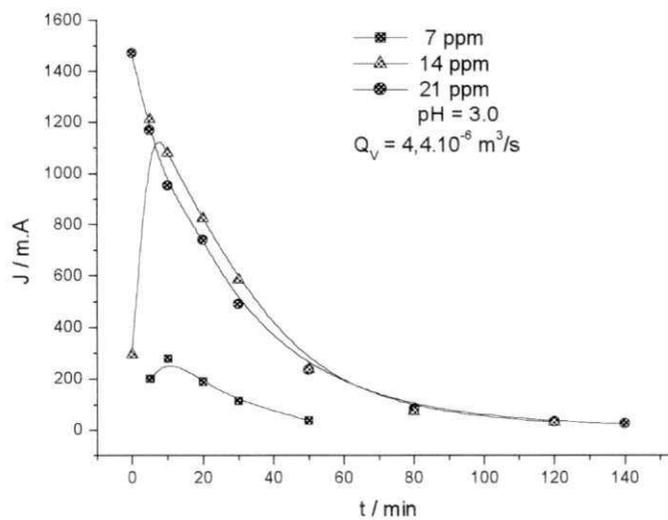


Figura 5.9: Variação da Intensidade de Corrente com o Tempo de operação, variando à concentração de Cr(VI) para um pH = 3 e $Q_V = 4,4 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$.

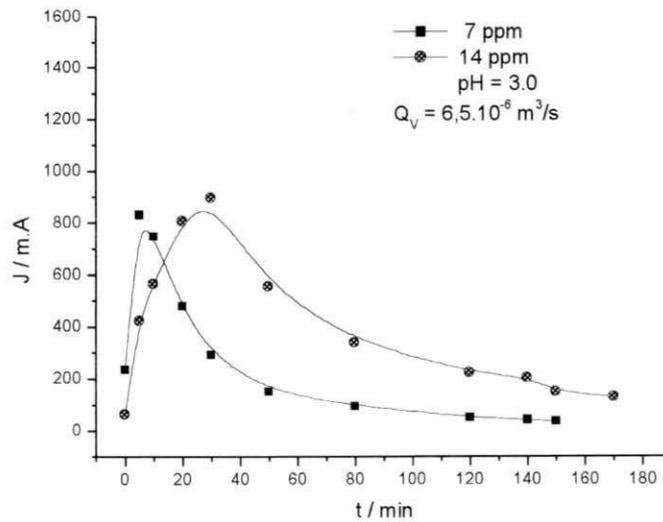


Figura 5.10: Variação da Intensidade de Corrente com o Tempo de operação, variando à concentração de $Cr(VI)$ para um $pH = 3$ e $Q_V = 6.6 \times 10^{-6} m^3/s$.

É possível explicar o perfil destas curvas através do decaimento da concentração de $Cr_2O_7^{2-}$ com o tempo. A variação da intensidade de corrente para sistemas eletroquímicos está diretamente relacionada à concentração na interface eletrólito/eletródo das espécies iônicas que serão reduzidas, em nosso caso, a densidade de íons $Cr_2O_7^{2-}$ nesta interface.

Esse comportamento é representado pela seguinte expressão literal:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de decaimento da concentração} \\ \text{da espécie iônica} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de transferência} \\ \text{de elétrons} \end{array} \right\}$$

Desta forma, podemos expressar esta equação através da relação :

$$\frac{-dC(t)}{dt} = \frac{J(t)}{v_e \cdot F \cdot V_C} \quad 5.3$$

onde::

- v_e = número de elétrons envolvidos na reação;
- F = constante de Faraday;
- V_C = volume do compartimento catódico;
- C = concentração do reagente;
- t = tempo;

Para se entender a variação da intensidade de corrente, apresentado nas Figuras 5.8, 5.9 e 5.10, é necessário alguns comentários.

- No início da reação, a concentração da espécie iônica na interface do eletrodo e a densidade de fluxo iônico, são máximos. Segundo a Lei de Fick.

$$N_A = \left| -D_A \frac{dC_A}{dy} \right|_{\text{interface do eletrodo}} \quad 5.4$$

Onde:

N_A = fluxo iônico (mol / s);

D_A = coeficiente de difusão molecular (m^2 / s);

Para a Intensidade de Corrente, esta relação com N_a , é dada por:

$$|J| = \nu_e F |N_a|_y \quad 5.5$$

O aumento da intensidade de corrente nos primeiros minutos da reação está relacionado ao consumo gradativo da concentração dos íons $Cr_2O_7^{-2}$ na interface eletrodo/solução até um valor máximo. Com o estabelecimento de um perfil de concentração na interface (camada limite), os íons $Cr_2O_7^{-2}$ que se encontram no seio da solução passam a ser transportados por convecção/difusão. Com a diminuição da concentração do $Cr_2O_7^{-2}$ ao longo do tempo de operação, a corrente reacional também diminui de maneira exponencial ao longo do tempo. Este tipo de comportamento foi observado por Ohlweiler (1981) em processo de eletrodeposição à potencial controlado.

5.2.2 – Variação da Concentração de Cr(VI) com o Tempo.

Como mencionado anteriormente, foram realizadas bateladas utilizando - se diferentes concentrações de $Cr_2O_7^{2-}$ na alimentação (7,0 ; 14,0 e 21,0 ppm), e diferentes fluxos de alimentação ($3,04$; $4,4$ e $6,5 \cdot 10^{-6} m^3/s$).

Os resultados obtidos para à variação da concentração de **Cr(VI)** em função do tempo de operação, tendo como parâmetro à ser analisado a concentração inicial do cromato para pH e fluxo de alimentação constantes, estão representados nas Figuras: 5.11, 5.12 e 5.13.

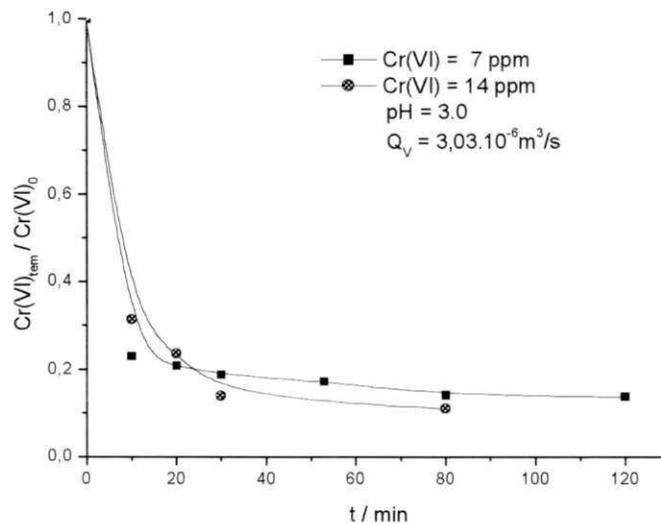


Figura 5.11: Variação da Concentração do cromato com o Tempo de operação, com $Q_V = 3,03 \cdot 10^{-6} m^3/s$, pH = 3 para concentrações iniciais de cromato de (7 e 14 ppm).

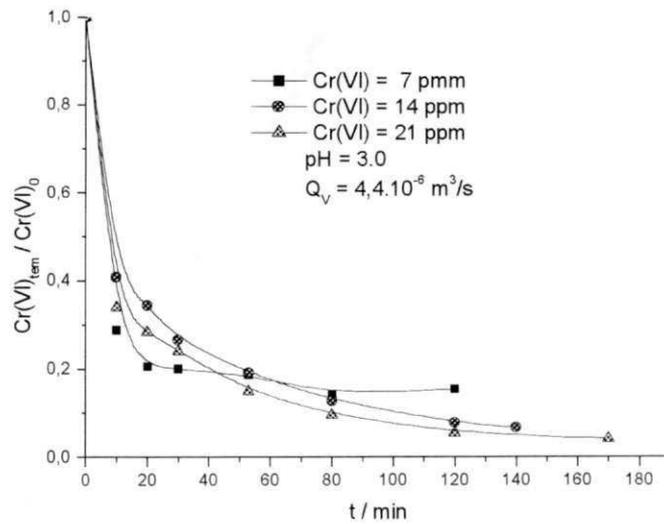


Figura 5.12: Variação da Concentração do cromato com o Tempo de operação, com $Q_V = 4,4 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$, pH = 3 para concentrações iniciais de cromato de (7, 14 e 21 ppm).

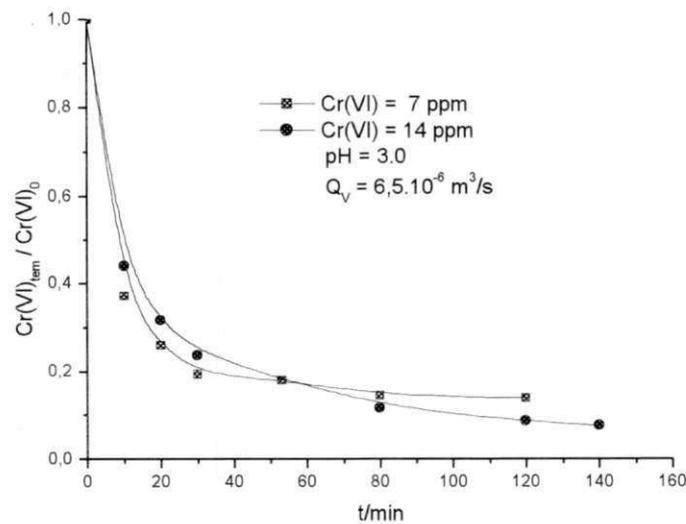


Figura 5.13: Variação da Concentração do cromato com o Tempo de operação, com $Q_V = 6,5 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$, pH = 3 para concentrações iniciais de cromato de (7 e 14).

Observa – se nestas Figuras um decaimento de maneira exponencial para todos os casos estudados.

Foi avaliado a influência da concentração inicial do **Cr(VI)** para um mesmo fluxo de alimentação. Se tomarmos a tangente ao longo das curvas representadas podemos observar que a variação da velocidade de redução da concentração do **Cr(VI)** em função do tempo, é praticamente independente da concentração inicial. Isto evidencia que o processo é regido por um controle cinético ou misto (cinético/difusional). A reta tangente a estas curvas pode ser representada pela equação cinética abaixo, de ordem $n = n_1 + n_2$

$$\frac{-dC}{dt} = \frac{j}{v_e \cdot F} = K [Cr_2O_7^{-2}]^{n_1} [H^+]^{n_2} \quad 5.6$$

onde:

K = constante de velocidade da reação;

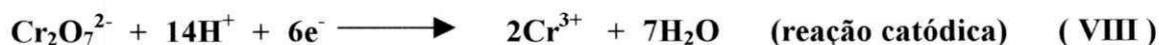
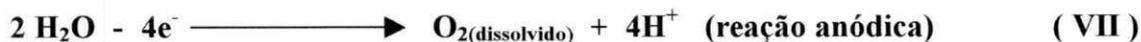
$[Cr_2O_7^{-2}]$ = concentração de dicromato (ppm);

$[H^+]$ = concentração de ácido.

podemos verificar que a velocidade de decaimento da concentração tende a igualar-se em aproximadamente 120 minutos de operação.

5.2.3 – Variação do pH e da Concentração em relação ao Tempo.

Para avaliarmos a variação do pH nas reações de eletroredução do **Cr(VI)** é necessário lembrarmos a reação de eletroredução do **Cr(VI)** à **Cr(III)** :



As Figuras 5.14 à 5.21, mostram simultaneamente a variação do pH e da concentração do **Cr(VI)** com o tempo de operação.

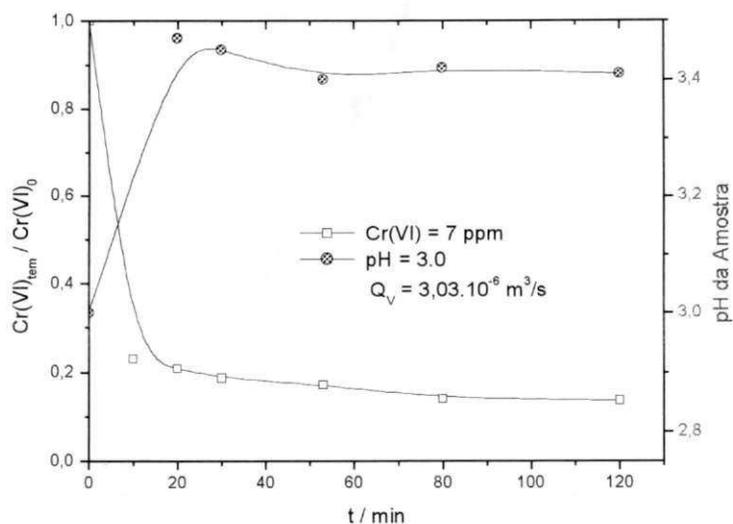


Figura 5.14: Variação do pH da solução e da concentração de Cr(VI), em relação ao tempo de operação. Com $\text{pH} = 3$, $[\text{Cr(VI)}] = 7 \text{ ppm}$ e $Q_v = 3,03 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$.

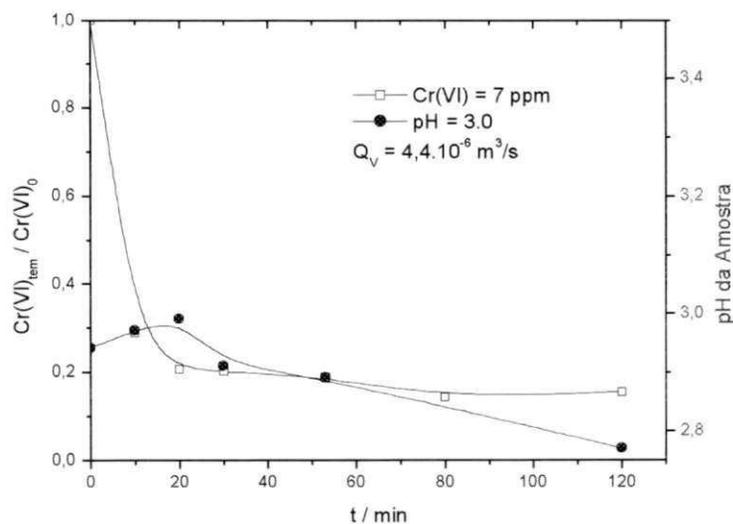


Figura 5.15: Variação do pH da solução e da concentração de Cr(VI), em relação ao tempo de operação. Com $\text{pH} = 3$, $[\text{Cr(VI)}] = 7 \text{ ppm}$ e $Q_v = 4,4 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$.

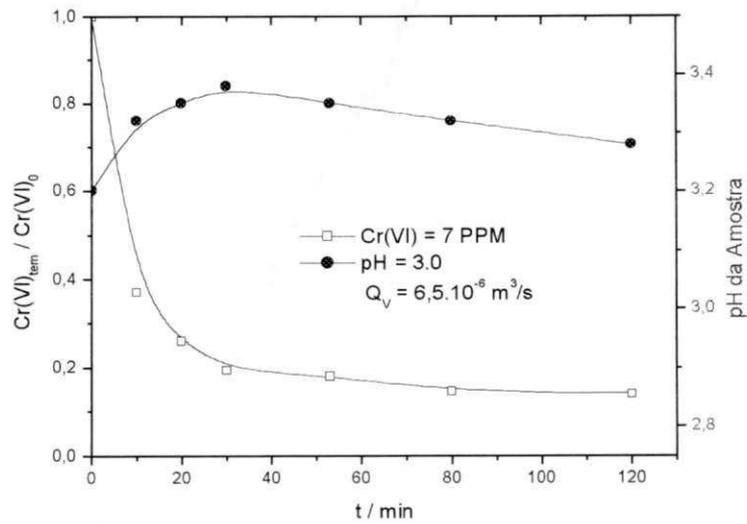


Figura 5.16: Variação do pH da solução e da concentração de Cr(VI), em relação ao tempo de operação. Com pH = 3, [Cr(VI)] = 7 ppm e $Q_V = 6,5 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$.

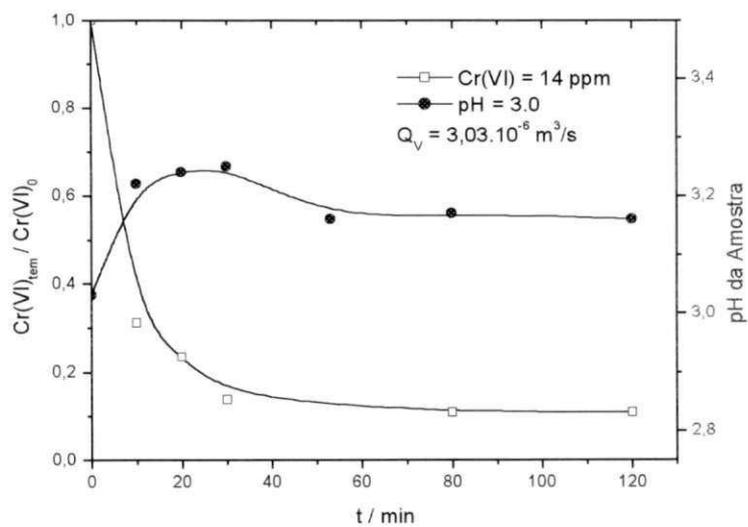


Figura 5.17: Variação do pH da solução e da concentração de Cr(VI), em relação ao tempo de operação. Com pH = 3, [Cr(VI)] = 14 ppm e $Q_V = 3,03 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$.

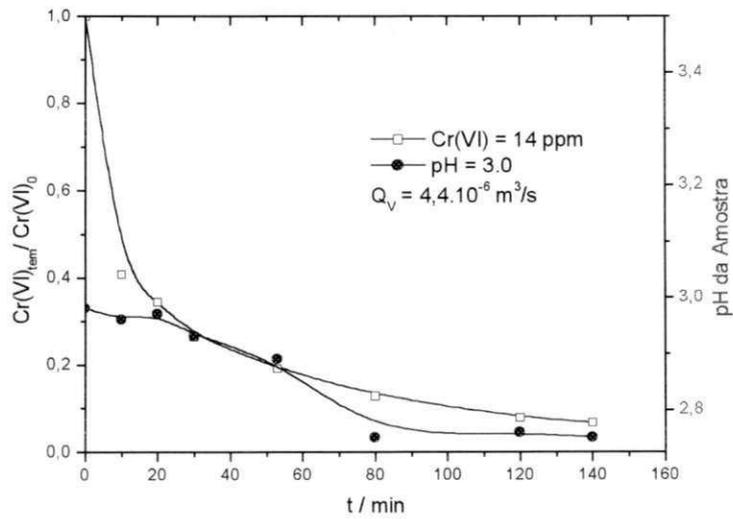


Figura 5.18: Variação do pH da solução e da concentração de Cr(VI), em relação ao tempo de operação. Com pH = 3, [Cr(VI)] = 14 ppm e $Q_V = 4,4 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$.

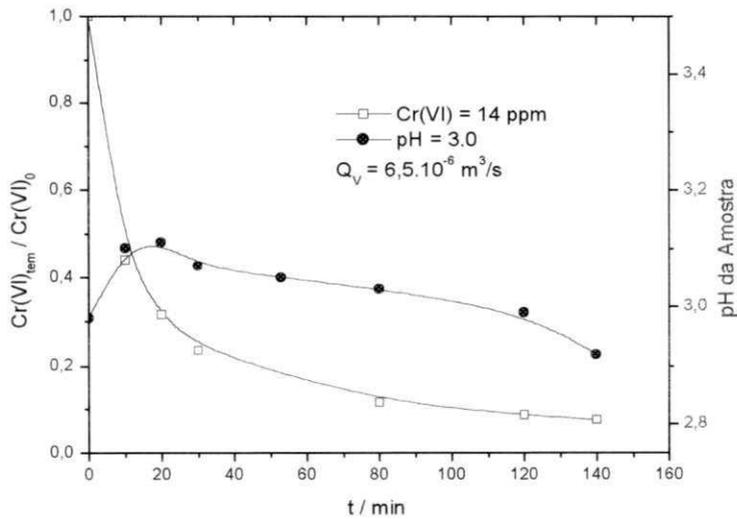


Figura 5.19: Variação do pH da solução e da concentração de Cr(VI), em relação ao tempo de operação. Com pH = 3, [Cr(VI)] = 14 ppm e $Q_V = 6,5 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$.

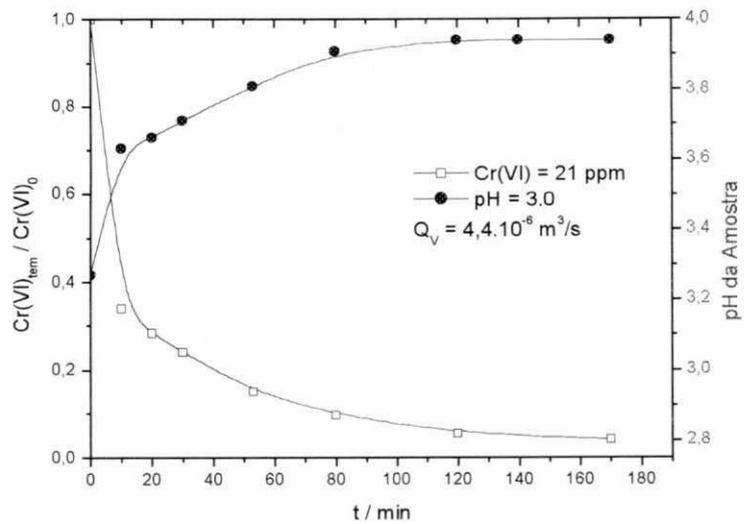


Figura 5.20: Variação do pH da solução e da concentração de Cr(VI), em relação ao tempo de operação. Com pH = 3, [Cr(VI)] = 21 ppm e $Q_V = 4,4 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$.

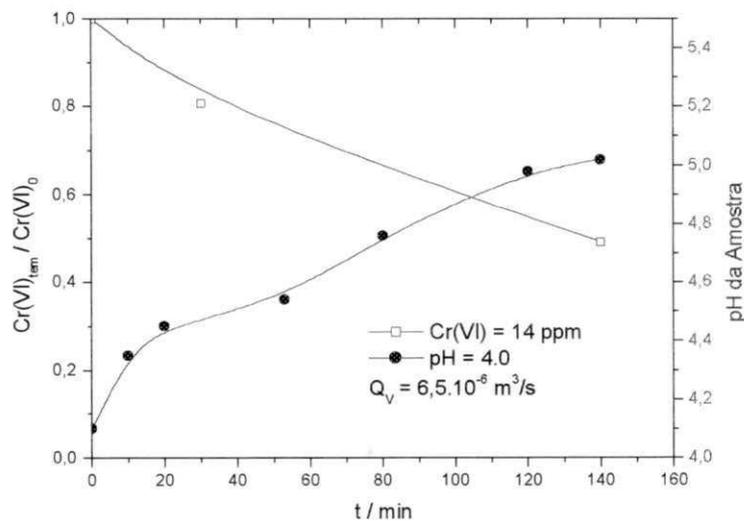
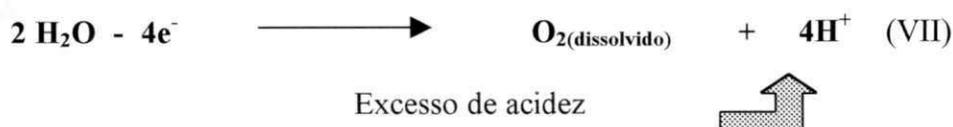


Figura 5.21: Variação do pH da solução e da concentração de Cr(VI), em relação ao tempo de operação. Com pH = 4, [Cr(VI)] = 14 ppm e $Q_V = 6,5 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$.

Pode-se observar pelas Figuras 5.14 – 5.21 que existe um comportamento semelhante nos primeiros 20 minutos de operação. Como foi discutido anteriormente, a velocidade de reação de eletroredução é máxima para intervalos de tempo iniciais. De acordo com a reação de eletroredução, se temos uma velocidade de redução do **Cr(VI)** máxima, a velocidade de consumo de íons H^+ é máximo e com isso o pH tende a aumentar ligeiramente. Após o intervalo de tempo, onde a reação é máxima (≈ 20 minutos), passam a existir comportamentos distintos para a variação do pH.

Para concentrações mais elevadas de **Cr(VI) 21 ppm**, o pH tende a se manter elevado devido ao maior consumo de íons H^+ ; (ver Figura 5.20).

Para concentrações de 7 e 14 ppm, e $pH = 3.0$, após alcançar o pH máximo, sua variação tende a cair com o tempo, devido ao excesso de acidez produzida durante o processo, através da seguinte reação anódica (ver Figuras 5,14; 5,15 e 5,17):



Por outro lado, para um pH inicial de 4.0 como mostra a Figura 5.21, o mesmo continuou aumentando, devido uma maior redução da molécula de água, tendo assim uma maior formação de OH^- (ver reação IX), não favorecendo assim a reação de redução do **Cr(VI)**, devido à baixa concentração de íons H^+ .

5.2.4 – Influência do Fluxo de Alimentação sobre a redução da concentração de Cr(VI) :

O reator utilizado neste estudo é do tipo pistão associado a um reservatório de alimentação que contém o eletrólito, como mostra a Figura 5.18.

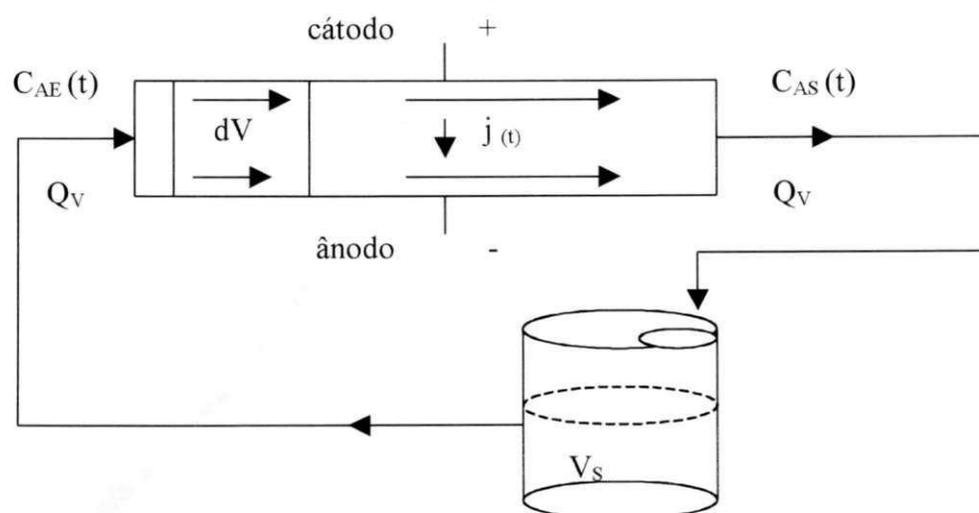


Figura 5.22 – Reator Eletroquímico do tipo pistão associado a uma cuba de estocagem do tipo mistura perfeita.

Nas Figuras 5.23 e 5.24 podemos observar a influência do fluxo de alimentação para uma mesma concentração de **Cr(VI)** na alimentação. Esta influência foi analisada através do **Tempo de Espacial, τ** , no reator, definido por:

$$\tau = \frac{V_C}{Q_v} \quad 5.7$$

onde:

V_C = volume do compartimento catódico;

Q_v = fluxo de alimentação.

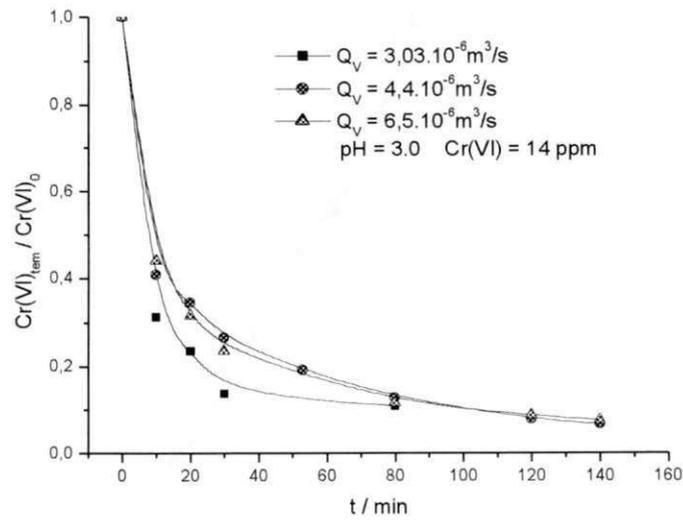


Figura 5.23: Variação da Concentração com o Tempo de operação, para pH = 3 e [Cr(VI)] = 14 ppm e diferentes vazões $(3.03, 4.4 \text{ e } 6.5) \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$.

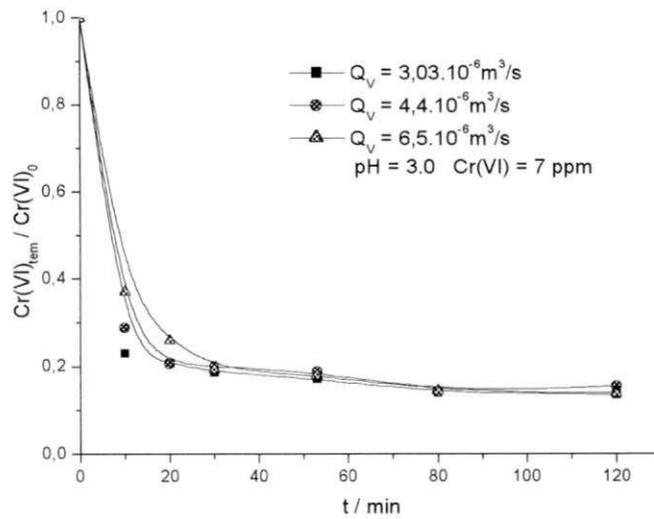


Figura 5.24: Variação da Concentração com o Tempo de operação, para pH = 3 e [Cr(VI)] = 7 ppm e diferentes vazões $(3.03, 4.4 \text{ e } 6.5) \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$.

A Figura 5.23, mostra que: para o fluxo de alimentação mais elevado, $Q_v = 6,5 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ ($\tau = 2,3 \text{ s}$) e concentração de **Cr(VI)** = 14 ppm, no tempo de 20 minutos, por exemplo, a concentração de **Cr(VI)** é 5,0 ppm, por outro lado, no mesmo tempo, para o fluxo $Q_v = 3,03 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ ($\tau = 5,0 \text{ s}$) o valor encontrado da concentração de **Cr(VI)** é 3,0 ppm. Podemos supor que apesar de se melhorar a transferência de massa por convecção/difusão com o aumento da velocidade de percolação do eletrólito, o processo não é favorecido, o que pode evidenciar um controle do processo pela cinética reacional ou por um processo misto.

Para valores mais baixos de concentração de **Cr(VI)** = 7,0 ppm, Figura 5.24, o comportamento foi igual ao de 14 ppm de **Cr(VI)**. Observa-se assim desta forma uma certa influência da vazão sobre o processo no intervalo de tempo entre (15 e 20) minutos de operação (ver Figuras 5.23 e 5.24).

5.2.5 – Variação da Taxa de Conversão de Cr(VI) com o Tempo.

A taxa de conversão total para concentração inicial de cromato (7, 14 e 21) ppm, e fluxos de alimentação de $(3,03; 4,4 \text{ e } 6,5) \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ e pH (3 e 4), foi calculada através da seguinte Equação:

$$X_A(t) = \frac{[Cr(VI)]_0 - [Cr(VI)]_{(tem)}}{[Cr(VI)]_0} \quad 5.8$$

Os resultados obtidos estão representados nas Figuras 5.25 à 5.28.

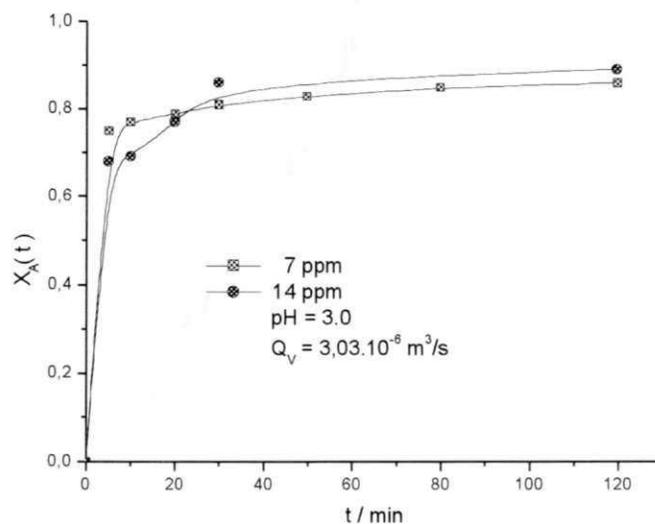


Figura 5.25: Variação da Taxa de conversão com o Tempo de operação, com $\text{pH} = 3$, $Q_V = 3.03 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ e concentração inicial de Cr(VI) = (7 e 14) ppm.

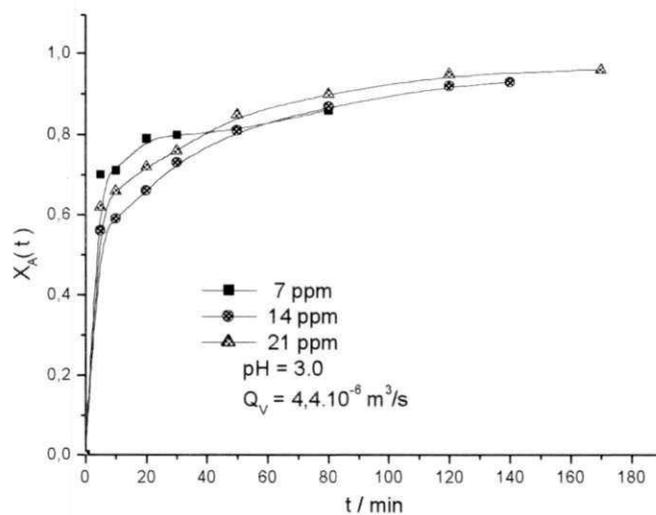


Figura 5.26: Variação da Taxa de conversão com o Tempo de operação, com $\text{pH} = 3$, $Q_V = 4.4 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ e concentração inicial de Cr(VI) = (7, 14 e 21) ppm.

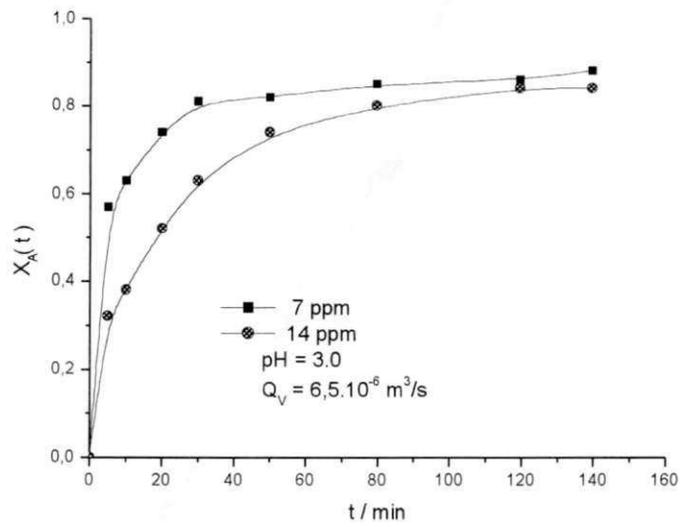


Figura 5.27: Variação da Taxa de conversão com o Tempo de operação, com pH = 3, $Q_V = 6,5 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ e concentração inicial de Cr(VI) = (7 e 14) ppm.

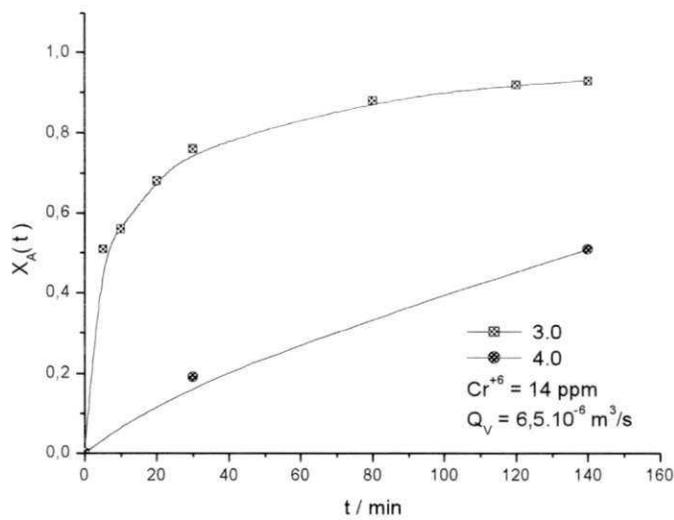


Figura 5.28: Variação da Taxa de conversão com o Tempo de operação, com pH = (3 e 4), $Q_V = 6,5 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ e concentração inicial de Cr(VI) = (14) ppm.

.Como se pode observar, as conversões totais alcançadas foram em torno de 90% que podem ser traduzidas como uma concentração final de cromato na ordem de (1,0 ppm), para um tempo final de operação de 120 minutos. Na experiência onde a concentração inicial de **Cr(VI)** foi maior do que 21 ppm, obteve-se valores de 96% de conversão (ver Figura 5.26), fornecendo concentrações finais da ordem de 0,9 –1,0 ppm de **Cr(VI)**, observou-se também que independente da concentração inicial de **Cr(VI)** as taxas alcançadas ao final de 120 minutos são praticamente de mesma ordem, não havendo assim dependência com concentração inicial de **Cr(VI)**. Por outro lado a redução do **Cr(VI)** para um valor mais elevado de pH, a reação não foi favorecida como mostra a Figura 5.28. Observou-se também que com o aumento do pH em torno de 35%, ou seja, de 3 para 4, a taxa de conversão foi reduzida de 90% para 51%, evidenciando assim uma total dependência do processo em relação ao pH ácido, como mostra a reação VIII.

Capítulo 06 - Conclusões:

O presente estudo, mostra ser possível o tratamento eletroquímico de soluções diluídas contendo **Cr(VI)** utilizando o eletrodo RVG 4000 feltro de grafite como eletrodo de trabalho. Como pode-se observar, as conversões alcançadas foram em torno de 90% que podem ser traduzidas como concentrações finais de cromo na ordem de (1,0 ppm). Este valor encontra-se fora do padrão tolerável para água potável que é de 0,05 ppm, mas encontra-se na faixa estabelecida pelo CONAMA para efluentes industriais, que é de 2,5 ppm de **Cromo total**, .

O estudo da transferência de massa da reação de eletroredução do Cr(VII) em Cr(III) foi caracterizado como sendo cinético ou misto, ou seja, a migração dos íons ocorrem devido a formação de um gradiente de potencial, não havendo nenhuma influencia do meio convectivo. Pelos parâmetros cinéticos obtidos observou-se uma característica do processo irreversível.

Para os fluxos de alimentação estudados, foi observado que no tempo de 120 minutos eles não apresentaram praticamente nenhuma influência sobre a taxa de conversão final, porém no intervalo de tempo entre os 15 e 20 minutos de operação a maior redução do **Cr(VI)** ocorreu no fluxo de alimentação mais baixo, isto também evidenciar que o processo não é regido por controle difusional / convectivo, por que mesmo melhorando a transferência de massa através do fluxo de alimentação, ao final de 120 minutos as taxas obtidas apresentam quase a mesma grandeza independentemente do fluxo de alimentação utilizado.

Observou-se ainda que o processo é extremamente dependente do pH. Por outro lado, fica claro a necessidade de se observar posteriormente, outros fluxos de alimentação para que a influência desta e de outras variáveis, como eficiência de corrente e consumo de energia sejam estudados.

6.1 - PERSPECTIVAS :

O Laboratório de Engenharia Eletroquímica, continuará dando desenvolvimento à Pesquisa para tratamento de efluentes contendo metais pesados. Para tanto, podemos citar alguns tópicos que representam as próximas etapas que serão objeto de estudo:

- Simulação do processo de Transferência de massa
- Dar continuidade as experiências, buscando atingir condições ótimas de operação do reator estudado.
- Continuar buscando uma parceria com a Indústria, de forma que o sistema possa ser testado no tratamento de seu efluente.
- Aplicação do sistema para tratamento de outros metais pesados como: Mercúrio, Cádmio, Níquel, entre outros;
- Desenvolvimento do scale-up do sistema , de forma que se possa projetar uma unidade mini-piloto.
- Fazer um estudo de custo de uma planta piloto, como também o consumo energético do processo.

07 – Bibliografia.

Abda M.; Gaura, Z & Oren, Y; Removal of chromium from aqueous by treatment with fibrous carbon electrodes: Column effects; *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 21, p.734 - 739, (1991).

Abdo M.S.E., and Sedahmed G. H., A New Tecnique for Removing Hexavalent Chromium from Waster Water and Energy Geration Via Galvanic Reduction With Scrap Iron . *Energy Convers. Mgmi* vol. 39, numero 9, paginas 943 – 951. 1998.

Benn F. R. , Mcauliffe. *Química e Poluição*, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A , Rio de Janeiro, (1981).

Bockris O M. John and Reddy K. N. Amulya , *Modern Electrochemistry*, Plenum Publishing Corporation volume 2, New York, (1976).

CATONÉ, L'actualité Chimique, janvier-février, (1992).

Coetret, F. *Introducción A La Ingeniera Electroquímica*, Editorial Reverté, S.A, Barcelona – Espanha, (1992).

Coetret, F. & Storck, A., *Elements de Genie Electrochimique*, Ed. Technique et Documentation (Lavoisier), Paris, (1984).

Dullien , Single Phase Flow Through Porous Media and Pore Structure; *The Chemical Engineering Journal*, vol. 10, p.1-34, (1975).

Fellenberg, G., *Introdução aos Problemas da Poluição Ambiental*, Edição da Universidade de São Paulo, p.89-102, São Paulo, (1980).

González J. G., Bonete P ., Montiel V., A. Aldaz and R ., Torregrosa – Macía ., Characterization of a Carbon Felt Electrode : Structural and Physical Properties , *Journal Materials Chemistry*, Alicante - Spain , (1998).

Gentil, V, *Corrosão*, Cap.18, p.297-299, 2ª edição, Editora Guanabara dois, RJ. (1987).

Golub D. & Oren, Y., Removal of chromium from aqueous by treatment with porous carbon electrodes: electrochemical Principles; *Journal of Applied Electrochemistry*, vol.19, p.311-316, (1989).

Iglia, R. A. D., Sousa, M. F. B. & Bertazzoli, R., Redução do Cr(VI) sobre Eletrodo de Carbono Vítreo, Anais do X Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, p.272-274, (1996).

Njau K.N. And Janssen L. J. J.; Electrochemical reduction of chromate ions from dilute artificial solutions in a GBC – Reactor ; *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 28 , p.343 – 349 (1999)

Mélo, N.L.F., Influência da Deformação Mecânica sobre a Condutividade Elétrica de Eletrodos à base de Carbono, dissertação de mestrado - CPG, UFPB, Campina Grande, (1999).

Ohlweiler, Otto Alcides, Fundamentos de Análise Instrumental. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. Rio de Janeiro – (1981).

Silva , A.P., Argondizo , A. & Gubulin, J. C., Otimização da Condição Operacional de um Eletrodo de Leito Fluidizado utilizando – se a Técnica Estatística da Análise de Cristas, Anais do XI Congres. Brasileiro de Engenharia Química, vol.II, p.968-973, Rio de Janeiro - (1994).

Sousa F. B., Tratamento de Efluentes Por Via Eletroquímica – Eletroredução do Cromo VI, Relatório Final, PIBIC, CNPq. UFPb – Campina Grande – Paraíba, (1999).

Voguel, A.I., *Química Analítica Qualitativa*, cap.3, p.281, Editora Mestre Jou, 5ª edição (1981).

Walsh F.C., *A First Course In Electrochemical Engineering*. The Electrochemical Consultancy - 1993.

Wisnbelt E.C.W, Janssen L. J.J.; Reduion of chromate in dilute soluion using hydrogen in a GBC-Cell, *Journal of Aplied Electrochemistry*, v. 24 , p. 1028 – 1036 (1994)

ANEXO

Tabela – Propriedades de alguns materiais usados como Eletrodos Tridimensionais (García González J. et al;1998)

Companhia	Material	Tipo	Diâmetro Médio do Poro	Área Específica a_e (m^{-1})	Método
Sorapec	Espuma de Niquel	G100	0.973	9000-40000	Ergun-BET
Dunlop	Espuma de Niquel	Retimet 45	0.87	4400	Eletroquímico
Le Carbone Lorraine	Feltro de Grafite	RVG2000	0.95	-	-
Le Carbone Lorraine	Espuma de RVC	G100	0.97	24000-60000	Analogia de Filamento - BET
SIGRI	Feltro de Carbono	Sigratherm GFD 5	0.94	21818	Analogia de Filamento
Le Carbone Lorraine	Feltro de Carbono	RVC 1000	-	31000	Analogia de Filamento
		RVC 2000	-	15000	
Fibres materials	Feltro de Carbono	CH (0.175)	0.86	11000	Analogia de Filamento
		CH (0.25)	0.90	8800	Analogia de Filamento
Le Carbone Lorraine	Feltro de Carbono	RVC 4002	0.984	22100-22700	Ergun
Le Carbone Lorraine	Feltro de Grafite (Presente Trabalho)	RVG 4000	0.96	18400	Kozeny-Carman/Kyan