

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**REDUÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE**  
**UTILIZANDO-SE FILMES DE POLÍMEROS**  
**CONDUTORES COMO MATERIAIS ELETRÓDICOS**

**Luís Augusto Martins Ruotolo**

**Tese de Doutorado apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química da Universidade  
Federal de São Carlos como parte dos  
requisitos necessários à obtenção do  
título de Doutor em Engenharia  
Química, área de concentração em  
Pesquisa e Desenvolvimento de  
Processos Químicos**

**São Carlos – SP**

**- 2003 -**

**REDUÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE  
UTILIZANDO-SE FILMES DE POLÍMEROS  
CONDUTORES COMO MATERIAIS  
ELETRÓDICOS**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

**R944rc**      **Ruotolo, Luís Augusto Martins.**  
**Redução de cromo hexavalente utilizando-se filmes de**  
**polímeros condutores como materiais eletródicos / Luís**  
**Augusto Martins Ruotolo. --- São Carlos: UFSCar, 2003.**  
**190 p.**

**Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,**  
**2003**

**1. Efluentes líquidos. 2. Polipirrol. 3. Polianilina. 4.**  
**Carbono vítreo reticulado. 5. Tratamento de efluentes. I.**  
**Título.**

**CDD: 628.43 (20<sup>a</sup>)**

O que tu sonhas  
empreender, comece.  
A audácia tem gênio, poder e  
magia.

Goethe

## **AGRADECIMENTOS**

À minha família pelo apoio e respeito às minhas escolhas e decisões e, simplesmente, por fazerem parte de mim.

Ao Prof. Gubulin, não só pela orientação no mestrado e no doutorado, mas também pelo seu exemplo humano. Obrigado professor, sua presença foi fundamental.

À professora e amiga Débora Gonçalves, do IFSC/USP, por disponibilizar o laboratório e os equipamentos para a realização de alguns testes primordiais. À Carla Eiras pela ajuda na realização destes experimentos.

Aos funcionários do DEQ/UFSCar, principalmente nas pessoas da Alcione e do Oscar. Valeu a ajuda e companheirismo.

Aos amigos, tanto aos que estão fisicamente próximos ou distantes: Aline, Romi e Riberti, Sarah, Laura, Miriam, Alexandre e Alessandra, Alessandra (Parapuã), Railda, , Alessandra Verones, Nilton, Nilsinho e Alessandra, Fabinho, Paulão, Erany, Laelson, Teresa, Catarina, Claudinha, Edi, Edinalda e Nivaldo, Freire, Cláudia, Pérola e Renato, Amilton, Márcia, Geórgia, Andréa, Piu, Raquel, Luciana, Gustavo; obrigado por dividirem comigo momentos alegres e tristes, conquistas e derrotas.

Por último, porém não menos importante, agradeço à FAPESP pela concessão da bolsa de doutorado e pelo auxílio financeiro.

## RESUMO

Neste trabalho estudou-se a utilização de eletrodos tridimensionais, no caso o carbono vítreo reticulado (CVR), modificado com filmes de polímero condutor para a eletroredução de Cr(VI) presente em soluções aquosas diluídas.

Numa primeira etapa foram testados os polímeros condutores polianilina (PANI) e polipirrol (PPY) sob condições de circuito aberto. Verificou-se que o polímero é instável nestas condições, sendo que se observou uma degradação parcial do filme de polipirrol e total para a polianilina. Diante do insucesso do processo de redução do Cr(VI) sob a condição de circuito aberto, foi proposta então uma nova metodologia denominada de proteção catódica do filme que obteve um enorme êxito com a polianilina, proporcionando altas taxas de reação e mantendo-se a estabilidade do filme polimérico. Porém, para o polipirrol o processo de proteção catódica se mostrou inadequado, visto que houve uma degradação bastante pronunciada do polímero. Diante do que foi colocado, optou-se então pelo uso da polianilina como material eletroativo a ser estudado.

O comportamento do processo foi avaliado em termos de sua eficiência de corrente, rendimento espaço-tempo e consumo energético em função da velocidade de escoamento, da corrente (ou densidade de corrente) elétrica aplicada, concentração de Cr(VI) na solução e espessura e porosidade do eletrodo de CVR. Também com a finalidade de se conhecer a atividade eletroquímica no interior do eletrodo poroso também foram medidos perfis de sobrepotencial na direção do campo elétrico.

Os resultados mostraram que eletrodos de pequena espessura otimizam a célula eletroquímica e que um aumento na velocidade de escoamento, e conseqüentemente no coeficiente de transporte de massa, proporciona um aumento da taxa de reação até determinado ponto em que o efeito de seu aumento torna-se praticamente irrelevante. O aumento da corrente elétrica aplicada proporciona um aumento do rendimento espaço-tempo até determinado ponto em que reações paralelas começam a surgir fazendo com que a eficiência de corrente diminua.

Quanto ao efeito da concentração de Cr(VI), verificou-se nas curvas de queda de concentração normalizada em função do tempo a existência de três regiões de controle distintas. Da concentração inicial até a concentração denominada de transição,  $C^*$ , o processo é controlado por ativação. É nessa região que se encontram as melhores eficiências de corrente, rendimento espaço-tempo e consumo energético. No final do processo o controle se dá pelo transporte de massa e na região intermediária, logo após  $C^*$ , há a região de controle misto.

Baseado nos valores de  $C^*$  em função da corrente elétrica e da velocidade de escoamento, foi proposta uma otimização do processo através do controle da corrente elétrica aplicada em função da concentração de Cr(VI) de maneira a manter-se sempre a eficiência de corrente em valores altos, minimizando assim o consumo energético.

Finalmente aplicou-se o processo eletroquímico otimizado empregando o eletrodo de CVR modificado com polianilina em um estudo de caso. A análise do processo foi feita em função do número de eletrodos empregado e do tempo operacional necessário para tratar o efluente. Da análise de custos concluiu-se que um reator com um pequeno número de eletrodos é conveniente e suficiente para tratar o resíduo diário da fábrica em vinte horas, proporcionando uma diminuição do custo de investimento e a conseqüente diminuição do tempo de retorno do investimento.

## ABSTRACT

In this work we studied a three-dimensional electrode (reticulated vitreous carbon, CVR), modified with conducting polymer films, for the electrochemical reduction of Cr(VI).

First of all, the conducting polymers polyaniline (PANI) and polypyrrole (PPY) were tested under open circuit conditions. Both polymers showed to be unstable under this condition. Polypyrrole was partially degraded while polyaniline was totally degraded, suggesting that the process under open circuit condition is not possible. We tested a new methodology called “cathodic protection” of the film, which had very good results for polyaniline, increasing the reaction rate and preserving the stability of the polymer film. Nevertheless, the reaction of Cr(VI) reduction using polypyrrole under cathodic protection condition was not successful because of the degradation of the polymer. Before these results we decided to use only polyaniline in further studies.

The process was evaluated in terms of its current efficiency, space-time yield and energy consumption as a function of flow velocity, electric current (or current density), Cr(VI) concentration and thickness and porosity of the CVR electrode. In order to know the electrochemical activity inside the porous electrode, overpotential profiles were also measured.

The results showed that thin thickness CVR/PANI electrodes optimize the electrochemical cell. An increase in flow velocity increases the mass transfer coefficient and the reaction rate up to a point after which an increase in flow velocity become insignificant because of hydrodynamic limitations. Increasing the electric current there is an increase in the space-time yield too, but after a value of current, its increase is not advantageous because the reaction of hydrogen takes place and consequently, the current efficiency of the process decreases.

The effect of the Cr(VI) depletion was evaluated in curves of normalized concentration of Cr(VI) versus time, where is possible to see three different regions controlling the process. From the initial concentration up to the so called transition concentration,  $C^*$ , the process is controlled by activation and in this region the reaction rate is constant and the best current efficiencies, space-time



yields and energy consumptions are found. At the end of the process, when the concentration is very low, the process is mass transfer controlled. In the intermediary region, just after  $C^*$ , there is a region under mixed control.

Based on the values of  $C^*$  as a function of the current and flow velocity, we proposed a process optimization. Controlling the applied current as a function of Cr(VI) in the electrolyte we got high values of current efficiency and space-time yields and low values of energy consumption.

We finish applying the optimized electrochemical process to treat an effluent containing Cr(VI) from a valve factory. The analysis of the process was done as a function of the number of electrodes employed and the operational time used to treat the waste. From the cost analysis we conclude that a reactor with few electrodes and an operational time of twenty hours is quite convenient in order to decrease the investment cost and reduce the investment return time.

## SUMÁRIO

	Pág.
RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	iii
ÍNDICE DE TABELAS.....	viii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
NOMENCLATURA.....	xvi
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1. Cromo: química, toxicidade e uso industrial.....	6
2.2. Formas de tratamento de efluentes líquidos contendo cromo.....	12
2.3. Polímeros condutores e sua aplicação para redução de Cr(VI).....	20
2.4. Polianilina: síntese, estrutura, propriedades e estabilidade.....	25
2.4.1. Síntese de polianilinas.....	28
2.4.1.1. Síntese química.....	28
2.4.1.2. Síntese eletroquímica.....	29
2.4.2. Atividade eletroquímica da PANI.....	31
2.4.3. Recobrimento de materiais com filmes de PANI.....	34
2.4.3.1. Recobrimento por síntese química.....	34
2.4.3.2. Recobrimento por síntese eletroquímica.....	35
2.4.4. Degradação da PANI.....	37
2.5. Redução de Cr(VI) utilizando filmes de polianilina.....	40
2.5.1. Eletrocatalise em polímeros condutores.....	41
2.5.2. Proteção catódica do filme de PANI para a redução de Cr(VI)..	44
2.6. Engenharia eletroquímica.....	46
2.6.1. Reatores eletroquímicos.....	46
2.6.2. Eletrodos tridimensionais.....	49

2.6.3. Cinética eletroquímica.....	52
2.6.4. Modelagem matemática do comportamento concentração - tempo para o processo eletroquímico de redução de íons metálicos.....	53
2.6.5. Distribuição de potencial elétrico em eletrodos porosos.....	59
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	62
3.1. Materiais.....	62
3.1.1. Equipamentos.....	62
3.1.2. Reagentes, soluções e eletrodos.....	68
3.2. Procedimentos experimentais.....	70
3.2.1. Síntese do polipirrol.....	71
3.2.2. Síntese da polianilina.....	71
3.2.3. Redução de Cr(VI) sob condições de circuito aberto.....	72
3.2.4. Redução de Cr(VI) sob condições de proteção catódica.....	73
3.2.5. Obtenção dos perfis de potencial.....	74
3.2.6. Obtenção do potencial de equilíbrio.....	76
3.2.7. Limpeza dos eletrodos.....	77
3.3. Métodos.....	78
3.3.1. Determinação de EC, CE e $Y_{e-t}$ .....	78
3.3.2. Planejamento de experimentos.....	78
3.3.2.1. Planejamento completo de três níveis.....	81
3.3.2.2. Planejamento Box-Behcken.....	83
3.3.2.3. Quadros de análise de variância e testes de significância.....	85
3.3.3. Ajuste das curvas experimentais de concentração de Cr(VI) em função do tempo e obtenção da concentração de transição ( $C^*$ ), de $EC^{at}$ e do coeficiente de transporte de massa ( $k_m$ ).....	87
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	90
4.1. Comparação do desempenho do polipirrol e da polianilina na redução de Cr(VI) sob condições de circuito aberto e proteção catódica.....	90

4.2. Influência da concentração de eletrólito suporte na reação de redução de Cr(VI).....	98
4.3. Influência da espessura de filme, velocidade de escoamento e potencial aplicado sobre a taxa de redução de Cr(VI) e a estabilidade da polianilina.....	100
4.4. Influência do potencial elétrico aplicado sobre a taxa de reação e a estabilidade do filme de polianilina.....	108
4.5. Influência da velocidade de escoamento, densidade de corrente elétrica, concentração de Cr(VI), espessura e porosidade do eletrodo sobre a eficiência de corrente, consumo energético e rendimento espaço-tempo.....	112
4.6. Estudo paramétrico da influência da velocidade de escoamento e corrente elétrica aplicada na redução de Cr(VI). Determinação das concentrações de transição, $C^*$ , e do coeficiente de transporte de massa, $k_m$ .....	126
4.7. Influência da velocidade de escoamento e da corrente elétrica sobre o processo de redução de Cr(VI). Comparação do processo utilizando eletrodos de CVR e CVR recoberto com PANI.....	138
4.8. Perfis de sobrepotencial.....	141
4.9. Otimização do processo através do controle da corrente elétrica aplicada.....	148
4.10. Estudo de caso.....	152
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	159
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	163
APÊNDICE A.....	176
APÊNDICE B.....	182

## ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
01 – Polímeros condutores mais conhecidos e suas fórmulas químicas.....	21
02 – Propriedades do CVR.....	70
03 – Codificação do planejamento fatorial $3^3$ .....	82
04 – Valores assumidos pelas variáveis codificadas.....	82
05 – Codificação do planejamento Box-Behnken para cinco variáveis.....	84
06 – Valores assumidos pelas variáveis no planejamento Box-Behnken.....	84
07 – Taxas de reação e grau de degradação obtidos para cada condição experimental de $v$ , $E$ e $i_p$ .....	104
08 – Resultados do planejamento experimental Box-Behnken.....	114
09 – Valores de $EC^{at}$ , $Y_{e-t}^{at}$ , $CE^{at}$ , $C^*$ e $t^*$ em função da corrente elétrica e da velocidade de escoamento.....	130
10 – Valores de $k_m$ em função da velocidade de escoamento.....	130
11 – Valores de $EC^{at}$ , $Y_{e-t}^{at}$ , $CE^{at}$ , $C^*$ e $t^*$ em função da corrente elétrica e da velocidade de escoamento para o eletrodo de CVR.....	140
12 – Eficiência de corrente, rendimento espaço-tempo e consumo energético para cada trecho de corrente aplicada mostrada na Figura 92.....	151
13 – Dados de processo em função do número de eletrodos empregados para a redução do Cr(VI).....	155
14 – Custo de capital em função do número de eletrodos utilizados.....	156
15 – Custo operacional do processo em função do número de eletrodos utilizados.....	157
A1 – ANOVA para a taxa de reação – Equação 62.....	176
A2 – ANOVA para a eficiência de corrente – Equação 64.....	177
A3 – ANOVA para o rendimento espaço-tempo – Equação 65.....	178
A4 – ANOVA para o consumo energético – Equação 66.....	178

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
01 - Modelo “adsorção-redução” do Cr(VI) no interior da célula.....	10
02 - Usos industriais do cromo.....	11
03 - Modelo esquemático da remediação eletroquímica do Cr(VI).....	18
04 - Esquema de limpeza de efluentes tóxicos usando polipirrol.....	23
05 - a) leucoesmeraldina; b) esmeraldina; c) pernigranilina.....	26
06 - Esquema do processo de dopagem/desdopagem da PANI.....	27
07 - Micrografias da PANI: a) dopada e b) não dopada obtidas em 0,5 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	27
08 - Espessura de filme em função da densidade de corrente do primeiro pico anódico.....	31
09 - Voltamograma cíclico típico da polianilina (sal de esmeraldina), com a indicação das cores observadas nas diferentes regiões de potencial.....	32
10 - Processos redox dos vários estados de oxidação da polianilina.....	33
11 - Voltamogramas cíclicos da PANI. Velocidade de varredura de 100 mV/s. a) solução de HClO <sub>4</sub> ; b) solução de de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	40
12 - Classificação de reatores eletroquímicos em função da geometria do eletrodo e da fluidodinâmica.....	47
13 - Eletrodos (a) bidimensional e (b) tridimensional.....	50
14 - Configurações de fluxos de corrente e eletrólito: a) eletrodo de fluxos paralelos; b) eletrodo de fluxos perpendiculares.....	51
15 - Curva de corrente em função do potencial.....	52
16 - Representação esquemática do sistema com recirculação contínua e reator de fluxo pistonado.....	54
17 - Representação da distribuição de potencial num eletrodo poroso.....	60
18 - Distribuição de sobrepotencial no interior do eletrodo poroso mostrando a influência da porosidade do leito.....	61
19 - Sistema utilizado nos experimentos iniciais.....	63
20 - Reator utilizado nos experimentos iniciais.....	63

21	- Reator de síntese de polianilina para eletrodos de CVR com dimensões de 1,27 x 4,0 x 7,0 cm.....	65
22	- Representação esquemática do sistema utilizado para obtenção de dados de redução de Cr(VI) e de potenciais.....	65
23	- Reator eletroquímico utilizado para a redução de Cr(VI) e medida de perfis de potencial.....	67
24	- Perfil de potencial típico obtido por cronopotenciometria.....	76
25	- Típico experimento cronopotenciométrico para determinação do potencial de equilíbrio.....	77
26	- a) concentração em função do tempo; b) eficiência de corrente em função do tempo.....	89
27	- Voltamogramas de síntese do polipirrol, a partir de soluções aquosas de pirrol 0,1 M e K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M.....	91
28	- Voltamogramas de síntese da polianilina, a partir de soluções aquosas de anilina 0,1 M e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,0 M.....	91
29	- Queda de concentração normalizada de Cr(VI) em função do tempo. C <sub>0</sub> = 40 ppm, v = 13,0 x 10 <sup>-3</sup> m s <sup>-1</sup> , CVR: 60 ppi, 7,0 x 1,0 x 3,0 cm.....	92
30	- Respostas eletroquímicas para o filme de polipirrol antes e após a reação com Cr(VI). Solução aquosa de K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M.....	93
31	- Respostas eletroquímicas para o filme de polianilina antes e após a reação com Cr(VI). Solução aquosa de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,0 M.....	93
32	- Queda de concentração normalizada de Cr(VI) em função do tempo, para os filmes de polipirrol e polianilina, tendo-se como parâmetro o potencial aplicado. C <sub>0</sub> = 40 ppm, v = 13,0 x 10 <sup>-3</sup> m s <sup>-1</sup> . ..	95
33	- Respostas eletroquímicas para o filme de polipirrol antes e após a reação com Cr(VI). E = -0,05 V.....	96
34	- Respostas eletroquímicas para o filme de polianilina antes e após a reação com Cr(VI). E = 0,0 V.....	96
35	- Queda de concentração normalizada de Cr(VI) em função do tempo para processos sob condições de circuito aberto para o polipirrol e de proteção catódica para a polianilina. C <sub>0</sub> = 40 ppm, v = 13,0 x 10 <sup>-3</sup> m s <sup>-1</sup> .....	97
36	- Queda de concentração normalizada de Cr(VI) em função do tempo, tendo como parâmetro a concentração de eletrólito suporte. C <sub>0</sub> = 100 ppm, v = 2,0 x 10 <sup>-3</sup> m s <sup>-1</sup> , E = +0,2 V.....	98

37	- Queda de tensão elétrica no reator em função do tempo, tendo como parâmetro a concentração de eletrólito suporte.....	99
38	- Respostas eletroquímicas do filme de PANI antes e após a reação com Cr(VI) tendo como parâmetro a concentração de ácido no eletrólito.....	100
39	- Voltamograma típico da síntese de polianilina. Para o 58º ciclo, $i_p = 1,06 \text{ mA cm}^{-2}$ .....	101
40	- Respostas eletroquímicas típicas do filme de polianilina antes e após a reação com Cr(VI). $v = 3,3 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ , $i_p = 1,06 \text{ mA cm}^{-2}$ , $E = 0,2 \text{ V}$ .....	102
41	- Corrente elétrica e queda de concentração normalizada em função do tempo. $v = 3,3 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ , $i_p = 1,06 \text{ mA cm}^{-2}$ , $E = 0,2 \text{ V}$ .....	103
42	- Taxa de reação em função de $E^c$ e $i_p^c$ . $v^c = 0$ .....	105
43	- Taxa de reação em função de $E^c$ e $v^c$ . $i_p^c = 0$ .....	105
44	- Taxa de reação em função de $v^c$ e $i_p^c$ . $E^c = 0$ .....	106
45	- Queda de concentração normalizada de Cr(VI) em função do tempo, para CVR e CVR /PANI tendo como parâmetro o potencial aplicado.....	109
46	- Queda de concentração normalizada de Cr(VI) em função do tempo para o eletrodo de CVR/PANI tendo como parâmetro o potencial aplicado.....	110
47	- Respostas eletroquímicas do filme de polianilina antes e após a reação com Cr(VI). $E = -0,6 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ .....	110
48	- Respostas eletroquímicas do filme de polianilina antes e após a reação com Cr(VI). $E = 0,6 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ .....	111
49	- Respostas eletroquímicas do filme de polianilina antes e após a reação com Cr(VI). $E = 0,8 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ .....	111
50	- EC em função de $i^c$ e $L^c$ . $v^c = 0$ , $\epsilon^c = 0$ , $C^c = 0$ .....	116
51	- EC em função de $i^c$ e $\epsilon^c$ . $v^c = 0$ , $L^c = 0$ , $C^c = 0$ .....	116
52	- EC em função de $i^c$ e $C^c$ . $v^c = 0$ , $L^c = 0$ , $\epsilon^c = 0$ .....	117
53	- EC em função de $L^c$ e $\epsilon^c$ . $v^c = 0$ , $i^c = 0$ , $C^c = 0$ .....	117
54	- EC em função de $L^c$ e $C^c$ . $v^c = 0$ , $i^c = 0$ , $\epsilon^c = 0$ .....	118
55	- $Y_{e-t}$ em função de $i^c$ e $L^c$ . $v^c = 0$ , $\epsilon^c = 0$ , $C^c = 0$ .....	120



56	- $Y_{e-t}$ em função de $i^c$ e $\epsilon^c$ . $v^c = 0, L^c = -1, C^c = 0$ .....	120
57	- $Y_{e-t}$ em função de $i^c$ e $\epsilon^c$ . $v^c = 0, L^c = 0, C^c = 0$ .....	121
58	- $Y_{e-t}$ em função de $i^c$ e $\epsilon^c$ . $v^c = 0, L^c = +1, C^c = 0$ .....	121
59	- $Y_{e-t}$ em função de $i^c$ e $C^c$ . $v^c = 0, L^c = 0, \epsilon^c = 0$ .....	122
60	- $Y_{e-t}$ em função de $L^c$ e $\epsilon^c$ . $v^c = 0, i^c = 0, C^c = 0$ .....	122
61	- CE em função de $i^c$ e $L^c$ . $v^c = 0, \epsilon^c = 0, C^c = 0$ .....	123
62	- CE em função de $i^c$ e $\epsilon^c$ . $v^c = 0, L^c = 0, C^c = 0$ .....	124
63	- CE em função de $i^c$ e $C^c$ . $v^c = 0, i^c = 0, \epsilon^c = 0$ .....	124
64	- Queda de concentração normalizada em função do tempo, tendo como parâmetro a corrente aplicada. $v = 0,33 \text{ m s}^{-1}$ .....	127
65	- Queda de concentração normalizada em função do tempo, tendo como parâmetro a corrente aplicada. $v = 0,09 \text{ m s}^{-1}$ .....	128
66	- Queda de concentração normalizada em função do tempo, tendo como parâmetro a velocidade de escoamento. $I = 4,60 \text{ A}$ .....	128
67	- Queda de concentração normalizada em função do tempo, tendo como parâmetro a velocidade de escoamento. $I = 1,60 \text{ A}$ .....	129
68	- $k_m$ em função da velocidade de escoamento para o eletrodo PANI/CVR de 60 ppi.....	131
69	- Eficiência de corrente em função da concentração de Cr(VI), tendo como parâmetro a corrente elétrica aplicada. $v = 0,09 \text{ m s}^{-1}$ .....	132
70	- Eficiência de corrente em função da concentração de Cr(VI), tendo como parâmetro a corrente elétrica aplicada. $v = 0,33 \text{ m s}^{-1}$ .....	132
71	- Eficiência de corrente em função da concentração de Cr(VI), tendo como parâmetro a velocidade de escoamento. $I = 1,60 \text{ A}$ .....	133
72	- Eficiência de corrente em função da concentração de Cr(VI), tendo como parâmetro a velocidade de escoamento. $I = 4,60 \text{ A}$ .....	133
73	- Consumo energético em função da concentração de Cr(VI), tendo como parâmetro a corrente aplicada. $v = 0,09 \text{ m s}^{-1}$ .....	136
74	- Consumo energético em função da concentração de Cr(VI), tendo como parâmetro a corrente aplicada. $v = 0,33 \text{ m s}^{-1}$ .....	136
75	- Consumo energético em função da concentração de Cr(VI), tendo como parâmetro a velocidade de escoamento. $I = 1,60 \text{ A}$ .....	137

76	- Consumo energético em função da concentração de Cr(VI), tendo como parâmetro a velocidade de escoamento. $I = 4,60 \text{ A}$ .....	137
77	- Queda de concentração normalizada de Cr(VI) em função do tempo, para o eletrodo de CVR.....	139
78	- Comparação entre as curvas de queda de concentração normalizada de Cr(VI) em função do tempo, para os eletrodos de CVR e CVR/PANI.....	139
79	- Perfis de sobrepotencial para o eletrodo CVR modificado com polianilina, tendo como parâmetro a concentração de Cr(VI). $I = 3,10 \text{ A}$ ; $v = 0,21 \text{ m s}^{-1}$ .....	143
80	- Perfis de sobrepotencial para o eletrodo CVR modificado com polianilina tendo, como parâmetro a corrente aplicada. $C = 100 \text{ ppm}$ , $v = 0,33 \text{ m s}^{-1}$ .....	143
81	- Perfis de sobrepotencial para o eletrodo CVR modificado com polianilina, tendo como parâmetro a corrente aplicada. $C = 10 \text{ ppm}$ , $v = 0,33 \text{ m s}^{-1}$ .....	144
82	- Perfis de sobrepotencial para o eletrodo CVR modificado com polianilina, tendo como parâmetro a corrente aplicada. $C = 100 \text{ ppm}$ , $v = 0,09 \text{ m s}^{-1}$ .....	144
83	- Perfis de sobrepotencial para o eletrodo CVR modificado com polianilina, tendo como parâmetro a corrente aplicada. $C = 10 \text{ ppm}$ , $v = 0,09 \text{ m s}^{-1}$ .....	145
84	- Perfis de sobrepotencial para o eletrodo CVR, tendo como parâmetro a corrente aplicada. $I = 3,10 \text{ A}$ , $v = 0,21 \text{ m s}^{-1}$ .....	145
85	- Perfis de sobrepotencial para o eletrodo de CVR, tendo como parâmetro a corrente aplicada. $C = 100 \text{ ppm}$ , $v = 0,33 \text{ m s}^{-1}$ .....	146
86	- Perfis de sobrepotencial para o eletrodo de CVR, tendo como parâmetro a corrente aplicada. $C = 10 \text{ ppm}$ , $v = 0,33 \text{ m s}^{-1}$ .....	146
87	- Perfis de sobrepotencial para o eletrodo de CVR, tendo como parâmetro a corrente aplicada. $C = 100 \text{ ppm}$ , $v = 0,09 \text{ m s}^{-1}$ .....	147
88	- Perfis de sobrepotencial para o eletrodo de CVR, tendo como parâmetro a corrente aplicada. $C = 10 \text{ ppm}$ , $v = 0,09 \text{ m s}^{-1}$ .....	147
89	- Concentração de transição em função da velocidade de escoamento, tendo como parâmetro a corrente aplicada.....	149
90	- Concentração de transição em função da corrente aplicada, tendo como parâmetro a velocidade de escoamento.....	149

91	- Curva operacional para o controle da corrente elétrica aplicada em função da concentração de Cr(VI) .....	150
92	- Queda de concentração normalizada de Cr(VI) em função do tempo para o experimento conduzido sob condições otimizadas.....	151
93	- Diagrama esquemático do processo proposto para o tratamento de efluentes da indústria de válvulas Shrader.....	153
94	- Perda de carga em função da velocidade de escoamento.....	154
A1	- Valores observados versus valores preditos pela Equação 63 para a taxa de reação.....	176
A2	- Resíduos versus valores observados de taxa de reação.....	177
A3	- Valores observados versus valores preditos pela Equação 64 para eficiência de corrente.....	179
A4	- Resíduos em função dos valores observados para a eficiência de corrente.....	179
A5	- Valores observados versus valores preditos pela Equação 65 para o rendimento espaço-tempo.....	180
A6	- Resíduos em função dos valores observados para o rendimento espaço-tempo.....	180
A7	- Valores observados versus valores preditos pela Equação 66 para o consumo energético.....	181
A8	- Resíduos em função dos valores observados para o consumo energético.....	181
B1	- Queda de concentração normalizada em função do tempo, tendo como parâmetro a corrente aplicada. $v = 0,27 \text{ m s}^{-1}$ .....	182
B2	- Queda de concentração normalizada em função do tempo, tendo como parâmetro a corrente aplicada. $v = 0,21 \text{ m s}^{-1}$ .....	182
B3	- Queda de concentração normalizada em função do tempo, tendo como parâmetro a corrente aplicada. $v = 0,15 \text{ m s}^{-1}$ .....	183
B4	- Queda de concentração normalizada em função do tempo, tendo como parâmetro a velocidade de escoamento. $I = 3,85 \text{ A}$ .....	183
B5	- Queda de concentração normalizada em função do tempo, tendo como parâmetro a velocidade de escoamento. $I = 3,10 \text{ A}$ .....	184
B6	- Queda de concentração normalizada em função do tempo, tendo como parâmetro a velocidade de escoamento. $I = 2,35 \text{ A}$ .....	184

B7	- Eficiência de corrente em função da concentração de Cr(VI), tendo como parâmetro a corrente elétrica aplicada. $v = 0,15 \text{ m s}^{-1}$ .....	185
B8	- Eficiência de corrente em função da concentração de Cr(VI), tendo como parâmetro a corrente elétrica aplicada. $v = 0,21 \text{ m s}^{-1}$ .....	185
B9	- Eficiência de corrente em função da concentração de Cr(VI), tendo como parâmetro a corrente elétrica aplicada. $v = 0,27 \text{ m s}^{-1}$ .....	186
B10	- Eficiência de corrente em função da concentração de Cr(VI), tendo como parâmetro a velocidade de escoamento. $I = 2,35 \text{ A}$ .....	186
B11	- Eficiência de corrente em função da concentração de Cr(VI), tendo como parâmetro a velocidade de escoamento. $I = 3,10 \text{ A}$ .....	187
B12	- Eficiência de corrente em função da concentração de Cr(VI), tendo como parâmetro a velocidade de escoamento. $I = 3,85 \text{ A}$ .....	187
B13	- Consumo energético em função da concentração de Cr(VI), tendo como parâmetro a corrente elétrica. $v = 0,15 \text{ m s}^{-1}$ .....	188
B14	- Consumo energético em função da concentração de Cr(VI), tendo como parâmetro a corrente elétrica. $v = 0,21 \text{ m s}^{-1}$ .....	188
B15	- Consumo energético em função da concentração de Cr(VI), tendo como parâmetro a corrente elétrica. $v = 0,27 \text{ m s}^{-1}$ .....	189
B16	- Consumo energético em função da concentração de Cr(VI), tendo como parâmetro a velocidade de escoamento. $I = 2,35 \text{ A}$ .....	189
B17	- Consumo energético em função da concentração de Cr(VI), tendo como parâmetro a velocidade de escoamento. $I = 3,10 \text{ A}$ .....	190
B18	- Consumo energético em função da concentração de Cr(VI), tendo como parâmetro a velocidade de escoamento. $I = 3,85 \text{ A}$ .....	190

## NOMENCLATURA

- $a_e$  – área superficial específica ( $m^{-1}$ );
- $A$  – área superficial do eletrodo ( $m^2$ );
- $c$  (sobrescrito) – variável codificada;
- $C$  – concentração de Cr(VI) (ppm);
- $C/C_0$  - queda de concentração normalizada de Cr(VI) (adimensional);
- $C_0$  – concentração inicial de Cr(VI) (ppm);
- $C^*$  - concentração de transição entre controle ativado e controle misto (ppm);
- $C^{**}$  - concentração de transição entre controle misto e controle por transferência de massa (ppm);
- $C_R$  – concentração do íon no reator (ppm);
- $C_T$  – concentração do íon no tanque (ppm);
- $C_{TS}$  – concentração do íon na saída do tanque (ppm);
- $C_{TE}$  – concentração do íon na entrada do tanque (ppm);
- $CC$  – custo de capital (R\$);
- $CE$  – consumo energético ( $kWh\ kg^{-1}$ );
- $CE_{eletrodo}$  – consumo de energia no processo eletrolítico (kWh);
- $CE_{bomba}$  – consumo de energia no processo de bombeamento (kWh);
- $CE_{total}$  – consumo total de energia no processo (kWh);
- $CV$  – carbono vítreo;
- $CVR$  – carbono vítreo reticulado;
- $dm/dt$  - variação de massa no intervalo de tempo  $dt$  ( $g\ s^{-1}$ );
- $D$  – coeficiente de difusão ( $m^2\ s^{-1}$ );
- $E$  – potencial elétrico (V);
- $E^0$  – potencial padrão (V);
- $E_{eq.}$  – potencial de equilíbrio (V);
- $EB$  – economia gerada em uma batelada (R\$);
- $EC$  – eficiência de corrente (%);
- $EC^{at}$  – eficiência de corrente no intervalo de controle por ativação (%);

- F – constante de Faraday ( $96487 \text{ A s mol}^{-1}$ );
- F (Eq. 60) – estatística F de Fisher;
- H – perda de carga (m.c.a.);
- $H_E$  – perda de carga devido ao eletrodo (m.c.a.);
- $H_R$  – perda de carga no reator e distribuidor (m.c.a.);
- $i$  – densidade de corrente elétrica ( $\text{A m}^{-2}$ );
- $i$  (Eq. 70) – taxa de juros;
- $i_0$  – densidade de corrente elétrica de troca ( $\text{A m}^{-2}$ );
- $i^*$  - densidade de corrente elétrica correspondente à cinética adequada ( $\text{A m}^{-2}$ );
- $i_{lim}$  – densidade de corrente elétrica limite ( $\text{A m}^{-2}$ );
- $i_m$  - densidade de corrente elétrica na fase sólida ( $\text{A m}^{-2}$ );
- $i_p$  – densidade de corrente elétrica de pico ( $\text{A m}^{-2}$ );
- $i_{pa}$  – densidade de corrente elétrica de pico no voltamograma obtido antes da reação com Cr(VI) ( $\text{A m}^{-2}$ );
- $i_{pd}$  – densidade de corrente elétrica de pico no voltamograma obtido após a reação com Cr(VI) ( $\text{A m}^{-2}$ );
- $i_s$  – densidade de corrente elétrica na fase líquida ( $\text{A m}^{-2}$ );
- I – corrente elétrica (A);
- $I_{lim}$  – corrente elétrica limite (A);
- k – número de fatores num planejamento de experimentos;
- k (subíndice) – espécie química de interesse;
- $k_m$  – coeficiente de transporte de massa ( $\text{m s}^{-1}$ );
- L – espessura do eletrodo (cm);
- m.c.a. – metros de coluna d'água (unidade de perda de carga);
- M – massa molar ( $\text{g mol}^{-1}$ );
- n – número de experimentos;
- N – número de eletrodos;
- p – número de parâmetros do modelo ajustado;
- PANI – polianilina;
- PPY – polipirrol;
- Q – vazão de eletrólito ( $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$ );
- r – taxa de reação por unidade de área ( $\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ );

- R – taxa de reação por unidade de volume ( $\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$ );
- R (Eq. 33) – constante universal dos gases;
- $R^2$  – coeficiente de correlação múltipla ao quadrado da equação ajustada;
- SQE – soma dos quadrados dos resíduos;
- SQR – soma dos quadrados devido à regressão;
- SQT – soma dos quadrados total;
- t – tempo (s);
- $t_{\text{op}}$  – tempo de operação (horas);
- $t^*$  - tempo correspondente à transição entre controle ativado e controle misto (s);
- $t^{**}$  - tempo correspondente à transição entre controle misto e controle por transporte de massa (s);
- T – temperatura (K);
- TRI – tempo de retorno do investimento (anos);
- v – velocidade de escoamento ( $\text{m s}^{-1}$ );
- V – volume de eletrólito ( $\text{m}^3$ );
- $V_R$  - volume do reator ( $\text{m}^3$ );
- x – direção no sentido da espessura do eletrodo (m);
- x (Eq. 51 e 5) – variável dependente de interesse;
- X – matriz formada pelas variáveis dependentes;
- y – variável independente para o experimento n;
- $\bar{y}$  - valor médio da variável independente para n experimentos;
- Y – matriz coluna formada pelos valores das respostas independentes para cada experimento;
- $Y_{e-t}$  – rendimento espaço-tempo ( $\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$ );
- z – número de elétrons envolvidos na reação de redução;
- z – direção no sentido do comprimento do eletrodo (m);
- Z – comprimento do reator (m);

## SÍMBOLOS GREGOS

$\alpha$  - coeficiente de transferência de carga (adimensional);

$\delta$  - espessura da camada limite hidrodinâmica (m);

$\varepsilon$  - porosidade do eletrodo (volume de vazios / volume total) (adimensional);

$\varepsilon$  (Eq. 51-53) – matriz dos erros aleatórios;

$\in$  - porosidade do eletrodo em ppi (poros por polegada) (adimensional);

$\phi_m$  – potencial elétrico da fase sólida (V);

$\phi_s$  – potencial elétrico da fase líquida (V);

$\eta$  - sobrepotencial elétrico (V);

$\lambda$  - comprimento de onda (nm);

$\mu$  - mobilidade iônica;

$\sigma_m$  – condutividade elétrica da fase sólida ( $\text{ohm}^{-1} \text{m}^{-1}$ );

$\sigma_s$  – condutividade elétrica da fase líquida ( $\text{ohm}^{-1} \text{m}^{-1}$ );

$\tau$  - tempo de residência ( $\text{s}^{-1}$ );

$\xi_i$  - valor real da variável não codificada (em sua dimensão original);

$\xi(0)$  - valor da variável não codificada que corresponde à variável codificada 0;

$\xi(1)$  - valor da variável não codificada que corresponde à variável codificada 1;

$\Delta U$  – queda de tensão elétrica no reator (V);



## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

Atualmente há uma grande preocupação acerca dos riscos e perigos para os seres humanos e meio ambiente que podem ser ocasionados por efluentes industriais e outros resíduos gerados pelas atividades da vida moderna. Diante desta preocupação, muitos governos têm estabelecido severas leis que impõem limites legais para o descarte de materiais tóxicos, tais como o monóxido de carbono expelido por automóveis, íons metálicos provenientes de plantas químicas e compostos orgânicos gerados por diversos tipos de indústrias. Para que a legislação possa ser cumprida se faz necessário o desenvolvimento de tecnologias que garantam atingir os limites legais estabelecidos de forma rápida e com baixo custo operacional.

O uso da Eletroquímica ou Engenharia Eletroquímica como uma alternativa para o tratamento de efluentes industriais líquidos e gasosos é relativamente recente e surgiu como uma alternativa promissora a muitos processos de tratamento convencionalmente utilizados. A grande vantagem da técnica eletroquímica consiste no fato de que, na maioria dos casos, o único reagente consumido na reação é o elétron e, dependendo do processo, não há geração de subprodutos, fazendo com que a tecnologia eletroquímica se enquadre num seleto grupo de tecnologias cada vez mais requisitadas, as chamadas “tecnologias limpas”.

Uma das vertentes da Engenharia Eletroquímica com muito estudo e inclusive com aplicação industrial efetiva trata do emprego de eletrodos porosos para o tratamento de efluentes contendo íons metálicos presentes em baixas concentrações, gerados tipicamente por indústrias de galvanoplastia e extração de minérios, dentre outras. Existem muitos trabalhos que se dedicaram ao estudo da eletrodeposição de vários metais (cobre, chumbo, níquel, zinco, cádmio e mercúrio) sobre eletrodos porosos (carbono vítreo reticulado, esponjas metálicas, partículas de grafite e cobre, tecido de grafite, etc.) e muitos deles obtiveram

sucesso, atingindo altas eficiências de corrente aliadas a um baixo consumo energético (*Pletcher e Walsh, 1990*).

Entretanto, quando se trata do cromo, devido às suas características químicas e eletroquímicas particulares, a eletrólise direta, a partir de cromo hexavalente, esbarra em problemas de baixa eficiência de corrente, resultado da baixa seletividade ocasionada pela aplicação de altos potenciais de eletrodo em que reações paralelas tornam-se bastante significativas e cujas conseqüências práticas se refletem no tempo de tratamento do efluente e, principalmente, no alto consumo energético.

Portanto, o desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento de efluentes contendo cromo, principalmente no seu estado de oxidação hexavalente, é de vital importância devido à sua alta toxicidade e também à diversidade de fontes geradoras deste íon, das quais pode-se citar as indústrias de cromeação, eletrônica, metalúrgica, madeira e couro, dentre outras. Além dos motivos anteriores, cabe ressaltar que a legislação brasileira também estabelece limites rigorosos para emissão deste íon em cursos d'água ou mesmo em redes de esgoto.

O cromo, a despeito de seus vários estados de oxidação, está presente na natureza comumente em apenas dois estados de oxidação, Cr(III) e Cr(VI). As propriedades do Cr(III) e do Cr(VI) têm sido relatadas quanto à sua toxicidade aguda e crônica, à sua toxicidade dermatológica e sistêmica, à sua toxicocinética, citotoxicidade, genotoxicidade e à sua ação cancerígena (*Senthurchelvan et al., 1996*). De maneira geral, quando administrados por via oral, os compostos de cromo hexavalente aparecem como sendo de 10 a 100 vezes mais tóxicos que os seus similares contendo Cr(III).

O Cr(VI) é notoriamente móvel na natureza enquanto que o Cr(III) é prontamente precipitado ou adsorvido por uma variedade de superfícies orgânicas e inorgânicas, em pH próximo ao neutro. Portanto, a redução do cromo para o estado trivalente é imprescindível e serve para imobilizá-lo, facilitando posteriormente seu tratamento (*Wei et al., 1993*). Para o Cr(III) existem muitas tecnologias disponíveis, dentre as quais pode-se destacar sua captação por resina catiônica (*Petruzzelli et al., 1995*), precipitação na forma de Cr(OH)<sub>3</sub> (*Tan et al.,*

1991), que é altamente insolúvel, ou então a utilização de outra tecnologia limpa que é a eletrodialise (Rodrigues et al., 2001).

Para o tratamento de Cr(VI), produtos químicos redutores, tais como FeSO<sub>4</sub> ou metabissulfito de ferro, são frequentemente utilizados. Contudo, estes produtos químicos são consumidos no processo e contribuem também para o aumento da lama residual gerada na etapa de precipitação do Cr(III) na forma de hidróxidos. Adicionalmente, problemas com a manipulação e estocagem de grandes volumes de resíduos sólidos são gerados.

Recentemente novas técnicas de tratamento de efluentes contendo Cr(VI) têm sido desenvolvidas, dentre as quais destacam-se os processos empregando polímeros condutores que atuam como doadores espontâneos de elétrons, passando do estado reduzido ao oxidado (Wei et al, 1993.; Senthurchelvan et al., 1996; Rajeshwar et al., 1994), ou então como eletrocatalisadores (Malinauskas, 1999).

A despeito das várias aplicações encontradas para polímeros condutores, o primeiro trabalho que relata o uso destes para o tratamento de efluentes data de 1993. Wei et al. (1993) utilizaram o polipirrol (PPY) em seu estado reduzido e sob condições de circuito aberto para a redução de Cr(VI). O polímero após totalmente oxidado era então reduzido novamente (reciclado), aplicando-se um potencial catódico visando sua utilização em ciclos sucessivos.

A polianilina foi escolhida como material eletroativo estudado na maior parte deste trabalho devido à sua maior estabilidade e capacidade de redução de Cr(VI), observada a partir de experimentos em que se comparou a polianilina e o polipirrol. A polianilina também apresenta características qualificadoras como a sua facilidade de síntese e eletrossíntese na forma de filmes finos em meios aquosos, fácil interconversão entre os estados reduzido e oxidado e baixo custo do monômero anilina.

Numa primeira etapa deste trabalho estudou-se o processo de redução de Cr(VI) sob condições de circuito aberto. Entretanto, devido às características fortemente oxidantes do Cr(VI), o polímero condutor sofre um processo irreversível de degradação que inviabilizou o seu uso sob estas condições, uma vez que sua estabilidade e reciclabilidade eram afetadas. Face à inviabilidade de

se trabalhar com um processo sob condições de circuito aberto, optou-se então por aplicar um potencial ou uma corrente ao eletrodo, ou seja, efetuou-se uma proteção catódica do filme polimérico a fim de que fossem evitados potenciais extremamente anódicos em que a degradação do polímero condutor ocorre.

Os eletrodos foram preparados pela oxidação eletroquímica do monômero pirrol ou anilina sobre substrato de carbono vítreo (plano e reticulado). O processo de redução de Cr(VI) pelo eletrodo recoberto com polianilina e em condições de circuito fechado mostrou-se surpreendentemente promissor, uma vez que altas taxas de reação foram observadas e o principal empecilho à viabilidade do processo foi superada, ou seja, a degradação do polímero foi evitada. Diante disto, as principais variáveis que se acreditava influenciar significativamente o processo foram estudadas: corrente e/ou potencial aplicado, velocidade de escoamento, espessura do filme de polianilina, concentração de eletrólito suporte, porosidade e espessura do eletrodo de carbono vítreo reticulado (CVR) na direção do campo elétrico e concentração de Cr(VI) no eletrólito. As respostas obtidas para uma efetiva análise do processo foram a eficiência de corrente, o rendimento espaço-tempo e o consumo energético. Para a avaliação da estabilidade da polianilina foram obtidos voltamogramas do filme antes e após a reação com Cr(VI). Também com a finalidade de se estudar a atividade eletroquímica no interior do eletrodo poroso, foram obtidos experimentalmente os perfis de sobrepotencial em diversas posições ao longo da direção do campo elétrico. Esses perfis foram obtidos em diferentes condições de corrente aplicada, velocidade de escoamento e concentração de Cr(VI). Para efeito de comparação também foram realizados estudos empregando o eletrodo de CVR sem o recobrimento com polímero condutor.

No capítulo posterior é apresentada uma ampla revisão bibliográfica que disserta sobre a química, toxicidade e formas de tratamento de efluentes contendo cromo, sobre polímeros condutores, em especial a polianilina e suas reações, inclusive as reações de degradação, e também sobre a classe de reatores empregados no desenvolvimento deste trabalho, ou seja, reatores que empregam eletrodos porosos. O texto foi construído de maneira que se possa entender o

sistema com o qual se está trabalhando e as diversas variáveis que podem influenciar significativamente o processo.

No capítulo 3 estão descritos os materiais e equipamentos utilizados, os procedimentos experimentais empregados e finalmente a metodologia de tratamento dos dados experimentais utilizada.

Os resultados e as discussões são apresentados no capítulo 4 e em seguida, no capítulo 5, são colocadas as conclusões acerca dos resultados obtidos, assim como sugestões para futuros trabalhos.

## CAPÍTULO 2

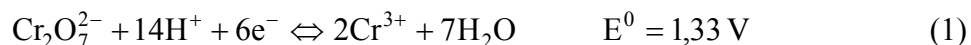
### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

É apresentado neste capítulo um apanhado geral sobre as características químicas e toxicológicas do cromo hexavalente e os processos atualmente empregados para sua redução. As características dos polímeros condutores, seus processos de síntese, habilidade de redução do Cr(VI) e de eletrocatalise são abordados, em especial a polianilina, com o objetivo de uma maior compreensão dos fatores que podem influenciar no processo em estudo. Finalmente é feita uma abordagem sobre a Engenharia Eletroquímica e os reatores eletroquímicos empregados principalmente para a redução de íons metálicos presentes em soluções diluídas.

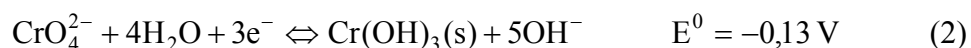
#### 2.1. Cromo: química, toxidade e uso industrial

O cromo está onipresente na atmosfera, biosfera, hidrosfera e na crosta terrestre, podendo ser encontrado em diferentes estados de oxidação que variam de  $-2$  até  $+6$  (Seiler *et al.*, 1988). Apesar da existência desses diferentes estados de oxidação, somente cromo III e cromo VI ocorrem comumente, pois são mais estáveis no meio ambiente. A interconversão de Cr(III) e Cr(VI) é controlada por vários fatores, incluindo a concentração de íons cromo e agentes oxidantes e redutores, a presença de potenciais eletroquímicos que favorecem reações de oxidação e redução, temperatura, luz, adsorventes, reações ácido-base, agentes complexantes e reações de precipitação (Kimbrough *et al.*, 1999).

Cromo VI existe na forma de cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) ou trióxido de cromo ( $\text{CrO}_3$ ). Os compostos de Cr(VI) são fortemente oxidantes sob condições ácidas ( $\text{pH} = 0$ ) (Seiler *et al.*, 1988),



e muito menos oxidantes em condições básicas (pH = 14) onde ele existe como cromato (*Seiler et al., 1988*):



Com relação ao cromo trivalente, somente um composto de cromo III ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) é um óxido.

A presença de oxigênio é uma questão central para os processos redox do cromo. As reações redox entre uma dada espécie de cromo e outro agente químico são governadas por agentes capazes de doar ou aceitar elétrons e agindo, portanto, como fontes ou sumidouros para oxigênio. Para o cromo ser oxidado é necessário que ele receba elétrons do oxigênio, enquanto a redução é acompanhada pela doação de elétrons. Num senso restrito, o termo comumente usado, cromo hexavalente, não é estritamente correto porque  $\text{Cr}^{6+}$  não existe como um cátion livre como no caso de  $\text{Cr}^{3+}$ . De fato, como todas as espécies de cromo VI são óxidos, elas atuam como um ânion bivalente ao invés de cátion hexavalente (*Kimbrough et al., 1999*).

Como exemplificado nas reações (1) e (2), o pH exerce um papel fundamental sobre a química redox do cromo. Em baixos valores de pH, cromatos existem como ácido crômico ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) e  $\text{HCrO}_4^-$ . Quando a concentração de  $\text{CrO}_4^{2-}$  é alta, o cromato dimeriza para formar espécies dicromato ( $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ou  $\text{HCr}_2\text{O}_7^-$ ). Estas espécies são agentes fortemente oxidantes e são, portanto, rapidamente reduzidas na presença de agentes redutores em baixos valores de pH. Em altos valores de pH, cromatos existem na forma de  $\text{CrO}_4^{2-}$ , que é um pobre agente oxidante. O cromo III é mais facilmente oxidado em condição de pH alto (*Tandon e Ke-An., 1984; Shen-Yang et al., 1986; Kimbrough et al., 1999*).

O cromo também apresenta reações de precipitação-redução, às quais são governadas pela solubilidade do composto de cromo e pela cinética de dissolução. A solubilidade em água das diferentes espécies de Cr(III) e Cr(VI) varia em várias

ordens de magnitude. Contudo, a maioria das espécies de Cr(III) solúveis em água não ocorre naturalmente e são instáveis no meio ambiente. A reação principal de Cr(III) em água é a formação de hidróxidos com diferentes solubilidades. Em contraste, o cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) e o dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) são solúveis em água em qualquer pH. Contudo, cromato pode existir como um sal insolúvel para uma variedade de cátions bivalentes (*Kimbrough et al., 1999*).

Outro processo importante a ser avaliado é a capacidade de adsorção e dessorção do cromo sobre diferentes substratos, orgânicos ou inorgânicos. A adsorção se refere à remoção de um soluto de uma fase aquosa para a superfície de um sólido. Os íons cromo são atraídos para superfícies que apresentam cargas elétricas devido a imperfeições ou substituições nas arestas cristalinas ou então devido a reações de dissociação química na superfície do sólido. Por exemplo, íons cromato podem se adsorver a sólidos minerais que têm grupos hidroxila sobre sua superfície. Similarmente,  $\text{Cr}^{3+}$  pode se ligar a sólidos que têm cargas negativas expostas, tais como silicatos. Área superficial, pH e densidade de sítios ativos estão entre as variáveis que influenciam o equilíbrio de adsorção (*Kimbrough et al., 1999*).

Como constatação final acerca da química do cromo cabe ressaltar que o Cr(VI) é notoriamente móvel na natureza por ser fracamente adsorvido sobre superfícies inorgânicas, enquanto o Cr(III) é facilmente precipitado ou adsorvido sobre uma variedade de superfícies orgânicas e inorgânicas próximo a pH's neutros. Portanto, a redução de cromo do estado hexavalente para o trivalente serve para imobilizá-lo, tornando assim possível a remoção completa do cromo presente em efluentes aquosos (*Senthurchelvan et al., 1996*).

A principal força motriz para realizar-se a conversão de cromo hexavalente para trivalente antes do seu descarte reside no fato de que compostos de cromo hexavalente aparecem como sendo de 10 a 100 vezes mais tóxicos do que compostos de Cr(III) quando ambos são administrados por via oral (*Senthurchelvan et al., 1996*). Esta peculiaridade é única entre os elementos tóxicos regulados para descarte no meio ambiente; portanto, efluentes contendo cromo (VI) e (III) são regulamentados de maneiras diferentes, baseando-se nas suas diferentes toxicidades. Todos os outros elementos tóxicos, tais como



chumbo, cádmio e arsênio, são regulamentados baseando-se apenas em suas concentrações totais, sem referência ao seu estado de oxidação.

O cromo trivalente é reconhecido atualmente como um elemento essencial no metabolismo de carboidratos e lipídeos, sendo que sua função está relacionada como o mecanismo de ação da insulina. A quantidade recomendada de cromo a ser consumida diariamente é de 50-200  $\mu\text{g}$  e a falta desse elemento na alimentação pode causar sérias complicações na saúde, como diabetes e problemas cardiovasculares (Ferreira, 2002). Ao contrário do íon trivalente, o cromo no estado de oxidação VI é conhecido como um poderoso irritante epitelial que pode causar lesões e dermatites e é confirmadamente um cancerígeno para os humanos. Adicionalmente, Cr(VI) também é tóxico para muitas plantas, animais aquáticos e bactérias (Kimbrough et al., 1999).

Existem quatro rotas de exposição de interesse para o cromo, a absorção dermal, ingestão, inalação e ingestão secundária. O cromo pode atuar diretamente sobre a área de contato ou então quando absorvido pelos tecidos humanos. Uma das diferenças críticas entre espécies contendo Cr(VI) e Cr(III) é que aquele pode ser um forte oxidante, enquanto este não o é. A segunda diferença importante é que o cromato passa através da membrana celular várias ordens de magnitude mais rápido do que o Cr(III) (Kimbrough et al., 1999).

Quanto a genotoxicidade e mutagenicidade, compostos de Cr(VI) e Cr(III) têm sido testados em culturas celulares e bactérias *in vivo* e os resultados dos testes foram positivos para o Cr(VI), enquanto que os compostos de Cr(III) se mostraram essencialmente inativos. O modelo absorção-redução mostrado na Figura 1 é usado para esclarecer os mecanismos da ação toxicológica do cromo dentro da célula. No pH fisiológico, o Cr(VI) se encontra nas formas  $\text{HCrO}_4^-$  e  $\text{CrO}_4^{2-}$ , as quais se assemelham estruturalmente aos íons  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$  e por isso são absorvidas para dentro da célula através dos canais iônicos. Por outro lado, a absorção de complexos de Cr(III) é muito mais lenta, entretanto o potencial mutagênico de alguns de seus complexos não pode ser desconsiderado. Uma vez que atravessou a membrana celular, o Cr(VI) passa por um processo de redução do qual podem participar vários agentes redutores presentes no meio celular (glutathiona, ascorbato, cisteína, íon peróxido, flavoenzimas e açúcares). O Cr(VI)

pode ser convertido aos estados de oxidação V, IV e III, os quais podem causar danos ao DNA que são divididos em quatro grupos: formação de adutos Cr-DNA, ligações Cr-DNA-proteínas de diferentes formas, clivagem do DNA e oxidação do DNA (Ferreira, 2002). Portanto, o Cr(VI) não é genotóxico por si próprio; a genotoxicidade do cromo é mediada pela redução intracelular do Cr(VI) para Cr(III), que é a forma genotóxica do cromo.

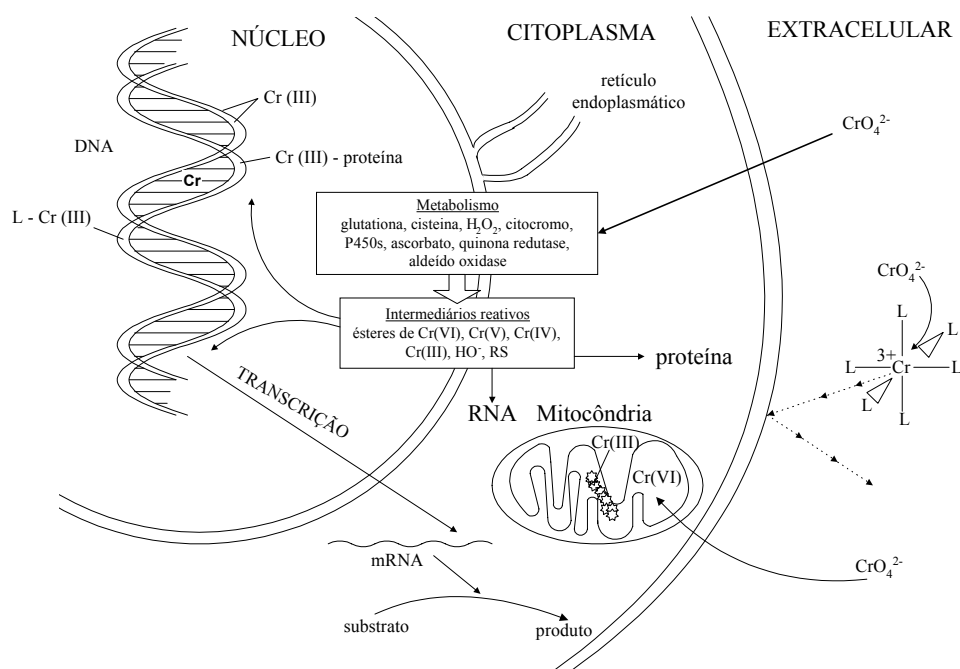


Figura 1. Modelo “adsorção-redução” do Cr(VI) no interior da célula (Katz e Salem, 1994).

A letalidade do cromo é estimada, em uma dose oral, entre 1g e 3 g de cromo (VI). A exposição sistêmica ao cromo pode ocasionar principalmente danos ao rim e ao fígado de animais e humanos (Seiler et al., 1988).

Além dos aspectos toxicológicos e da necessidade de cumprimento da legislação que estabelece limites de emissão de compostos de cromo, o fato de que este metal é amplamente utilizado pelas indústrias vem ainda reforçar a

necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento de efluentes contendo cromo.

A maior parte do cromo produzido é utilizado na sua forma metálica para a produção de aço. Produtos químicos a base de cromo (VI) correspondem a aproximadamente 10 a 15% do cromo utilizado, sendo que o dicromato e o óxido ou ácido crômico estão entre os compostos de cromo mais importantes economicamente. As aplicações encontram-se principalmente em galvanoplastias (que utilizam  $H_2Cr_2O_7$ ), indústrias para produção de tintas e corantes e no tratamento de couro. Outros processos industriais que utilizam cromo podem ainda ser citados, tais como o processo de produção de circuitos impressos, o processo de preservação da madeira e em indústrias de alvejantes e detergentes. A Figura 2 resume os principais usos do cromo.

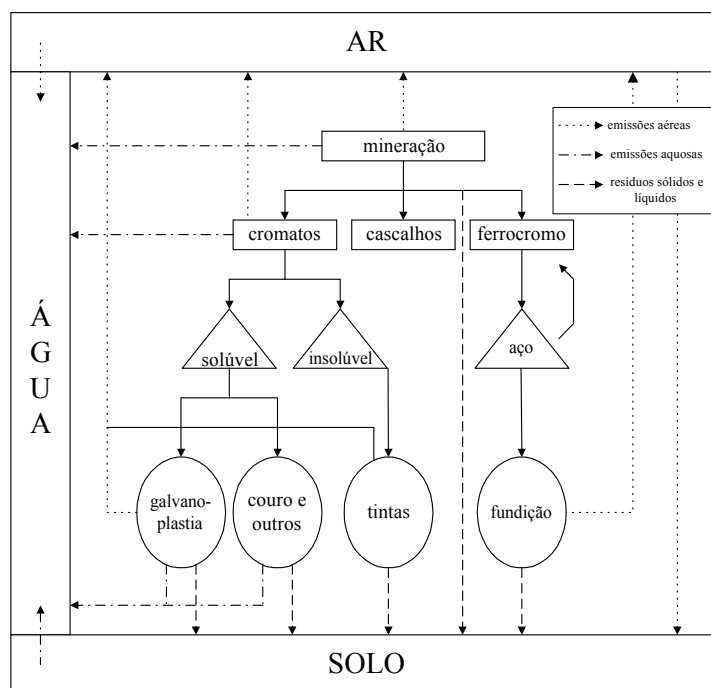


Figura 2. Usos industriais do cromo (Kimbrough et al., 1999).

Como pode ser observado na Figura 2, a grande importância ambiental de processos que se propõem a tratar o cromo presente em meios aquosos deriva da grande variedade de fontes geradoras de efluentes contendo Cr(VI)

## 2.2. Formas de tratamento de efluentes líquidos contendo cromo

Diante dos aspectos legais, toxicológicos e estruturais que se relacionam com o descarte de efluentes contendo cromo, foi feito então um breve levantamento bibliográfico acerca dos métodos que estão sendo atualmente empregados para o tratamento destes efluentes. Também outras tecnologias que estão em fase experimental são abordadas, entre elas uma das mais recentes, que trata justamente da redução de Cr(VI) empregando polímeros condutores, a qual é objeto de estudo neste trabalho.

Dados reais relatando as características do despejo de uma indústria de galvanoplastia foram relatados por *Botelho (1967)* e estão reproduzidos abaixo, considerando-se uma jornada de oito horas de trabalho:

- volume diário: 26.500 litros;
- pH médio: 1,8;
- concentração de cromo hexavalente: máxima: 83 mg/L;  
mínima: 42 mg/L.

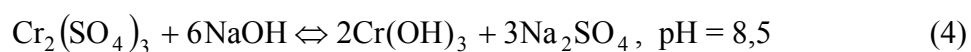
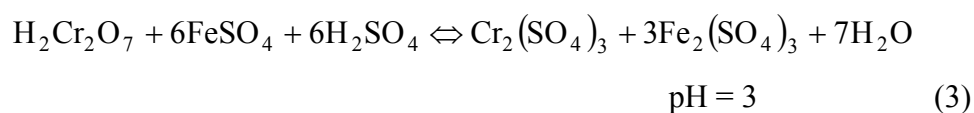
A concentração de cromo hexavalente presente no efluente está bastante acima dos limites impostos pelos órgãos governamentais que regulamentam a emissão de Cr(VI). No caso do estado de São Paulo, por exemplo, a CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental ) estabelece, em decreto aprovado em 1997, os seguintes limites de concentração para o descarte de efluentes industriais contendo cromo:

- descarte em mananciais e corpos d'água:
  - pH: entre 5,0 e 9,0;
  - cromo hexavalente: 0,1 mg/L;
  - cromo trivalente: 2 mg/L.
- descarte em rede de esgoto:
  - pH: entre 6,0 e 10,0;
  - cromo hexavalente: 1,5 mg/L;
  - cromo total: 5,0 mg/L.

Diante disto, fica claro que o emprego de técnicas para o tratamento do cromo se faz necessário, pois o não cumprimento dos limites estabelecidos para o

descarte incorre em pesadas multas, além do prejuízo que poderá causar para à saúde humana e ao meio ambiente.

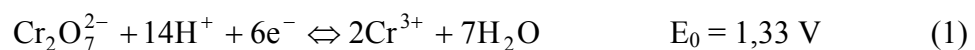
*Botelho (1967)* relata também o tipo de tratamento, o qual é até hoje o mais amplamente empregado pelas indústrias de galvanoplastia para o tratamento do cromo. O processo consiste basicamente na redução do cromo hexavalente por um agente químico redutor, no caso citado por *Botelho (1967)*, tratava-se do bissulfito de sódio (são utilizados 3 g de bissulfito para um grama de cromo hexavalente). Por ser um forte oxidante, a reação do cromo hexavalente com o bissulfito é espontânea, bastando garantir um pH igual ou inferior a 3. O cromo se reduz à sua forma trivalente, bem menos tóxica e em seguida a acidez é eliminada e o cromo trivalente precipitado através da adição de cal em pH's próximos ao neutro (*Katz e Salem, 1994*). O principal inconveniente desta técnica reside no fato de que produtos químicos são consumidos no processo. Atualmente é mais empregado o sulfato de ferro como agente redutor, o qual além de ser consumido na reação de redução também contribuirá para o aumento da quantidade de lama residual. As reações envolvidas no processo de redução-precipitação são (*Reussard et al., 1992*):



Visando tornar a tecnologia de tratamento de cromo menos dependente de produtos químicos e procurando gerar a menor quantidade possível de resíduos permanentes, surgem novas propostas de processos; dentre eles destacam-se os métodos eletroquímicos, cujo principal reagente é o elétron. Esses processos se enquadram dentro de uma categoria de tecnologias de tratamento de efluentes cada vez mais desejadas, principalmente por não gerarem resíduos sólidos permanentes, as chamadas “tecnologias limpas”.

É sabido que a eletrodeposição de cromo industrialmente é um processo muito lento e ineficiente, especialmente para baixas concentrações. Portanto, a

situação ideal a se proceder, que seria a redução eletroquímica direta do Cr(VI) ao seu estado metálico, no qual este também poderia ser reaproveitado, é, infelizmente, praticamente inviável devido às condições necessárias para se proceder à eletrodeposição. *Hoare (1979, 1983)* apresenta um modelo de eletrodeposição de cromo que prevê que o cromo metálico não pode ser eletrodepositado diretamente de cromo (III) porque este íon forma um complexo aquoso,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , cuja esfera de coordenação está tão compactada que o Cr(III) não pode ser descarregado. *Hu e Bautista (1997)* afirmam também que, em geral, a taxa de oxidação ou redução é muito mais rápida do que o transporte, sendo então a transferência de massa dentro ou próxima ao filme hidrodinâmico um fator importante que afeta a taxa de deposição. Uma vez que o cromo hexavalente presente em águas residuárias ocorre em baixas concentrações e condições insuficientes para que ocorra sua eletrodeposição, o processo de tratamento de efluentes através da redução direta do cromo à sua forma metálica torna-se impraticável. As Equações 1, 5, 6, 7 e 8 representam o processo de eletrodeposição do cromo num processo hidrometalúrgico de produção deste metal e ilustram o que foi dito acima (*Hu e Bautista, 1997*).



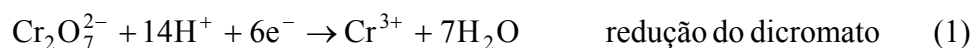
De fato, em uma tentativa de depositar cromo metálico sobre carbono vítreo reticulado a partir de soluções diluídas de Cr(VI), *Di Iglia (1997)* não

conseguiu nenhuma eletrodeposição e, dentro da faixa de potenciais aplicados em seu estudo, nem mesmo a redução de Cr(VI) a Cr(III) foi observada.

Alguns autores estudaram o emprego da eletrólise direta para a redução de Cr(VI) a Cr(III) para o tratamento de efluentes; contudo, devido à cinética lenta de transferência de elétrons e também problemas relacionados à seletividade da reação fizeram com que esta proposta não se tornasse viável para processos em larga escala. Como exemplo da ineficiência do processo pode-se relatar que a quantidade de Cr(VI) removido sobre carbono vítreo reticulado foi de apenas 51% após dez passos (Golub e Oren, 1989). A baixa seletividade apresentada na reação de Cr(VI) provém da necessidade de se aplicar potenciais catódicos muito negativos, fazendo com que a reação de desprendimento de hidrogênio apareça como um forte competidor e cause uma baixa eficiência de corrente considerando a reação de redução de cromo hexavalente (Shluger e Sitnikova, 1997).

Abda et al. (1991) utilizaram um reator eletroquímico que emprega um eletrodo de fibra de carbono para um processo contínuo de redução de Cr(VI). Este reator baseia-se na geração *in situ* de gradientes de pH que permitem, simultaneamente, a rápida redução do cromo hexavalente para trivalente e sua precipitação na forma de hidróxido. As reações que ocorrem neste reator são as seguintes:

- reações catódicas:



- reação anódica:



A completa remoção de Cr(VI) no cátodo é um processo que depende do pH, o qual por sua vez é função do processo de precipitação do cromo trivalente e também do mecanismo de eletrorredução do cromo hexavalente mostrado na Equação 8. Analisando a Equação 8 fica evidente que a taxa de redução do cromo hexavalente aumenta quando o pH diminui.

O principal inconveniente apresentado pela técnica proposta por *Abda et al. (1991)*, se constitui no entupimento do leito devido ao depósito de  $\text{Cr(OH)}_3$  que se acumula no interior do eletrodo poroso.

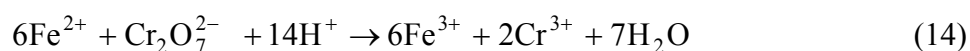
*Reussard et al. (1992)* também desenvolveram um reator empregando um leito de partículas de grafite para redução do Cr(VI) a Cr(III) e sua precipitação como  $\text{Cr(OH)}_3$  por eletrólise. Este reator consistia de um eletrodo ao qual era periodicamente aplicado um pulso de eletrólito, promovendo-se assim a movimentação do leito de partículas. As principais vantagens desta técnica são proporcionadas pela movimentação das partículas que impedem o entupimento do eletrodo e aumentam o coeficiente de transporte de massa. As principais desvantagens são: 1) a existência de perfis de potencial que são inerentes a eletrodos particulados e que podem gerar zonas com diferentes atividades eletroquímicas e 2) a baixa conversão a cada passo (5-15%) na célula eletroquímica. Porém, a otimização de parâmetros operacionais, da geometria e dos materiais de eletrodo podem vir a minimizar estes problemas. É necessário também um bom sistema de coleta do produto precipitado para que este não se acumule em outras partes do sistema vindo a prejudicar o processo.

*Njau e Janssen (1999)* e *Zwart (1999)* desenvolveram e utilizaram um reator GBC (“gas diffusion electrode packed bed cell”) para a eletrorredução do Cr(VI) a Cr(III). Este reator combina um cátodo poroso e um eletrodo de difusão de gás para reduzir os íons cromato sem a necessidade de uma fonte externa de energia elétrica. A energia necessária para a redução do cromo era fornecida pela reação galvânica de oxidação do hidrogênio que ocorria no eletrodo de difusão de gás. Este reator se mostrou eficiente para redução do cromo hexavalente em concentrações muito baixas (20 ppm). Foram testados vários tipos de cátodos, dos quais mostraram-se adequados o grafite, carvão ativado e feltro de grafite, enquanto o titânio e o CVR tenderam a passivar em contato com



a solução. Algumas desvantagens do reator consistem no custo do eletrodo de difusão de gás e também em certas dificuldades operacionais do processo.

Também o uso de uma reação galvânica para redução de Cr(VI) em soluções aquosas foi estudado por *Goeringer et al.* (2000), utilizando cobre metálico. O efeito da variação do pH foi examinado por espectrofotometria UV-vis *in situ*, por cronoamperometria e voltametria cíclica, que revelaram ser a reação galvânica de pseudoprimeira ordem com relação à concentração de Cr(VI), controlada por difusão com relação ao transporte do íon Cr(VI) à superfície do cobre e fortemente dependente do pH da solução. Apesar da cinética rápida de redução do dicromato, este tipo de processo traz outro problema, uma vez que íons  $\text{Cu}^{2+}$  passam para a solução à medida que o cromo vai sendo reduzido. Nesta mesma linha de atuação, *Abdo e Sedahmed* (1998) utilizaram o  $\text{Fe}^{2+}$  proveniente da sucata de ferro. As reações no ânodo (ferro) e na solução são, respectivamente (*Martínez et al.*, 2000):



O uso de um par redox como mediador da redução do Cr(VI), como é o caso do par  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  (Figura 3b), surgiu como alternativa para amenizar as dificuldades de redução eletroquímica direta do Cr(VI) a Cr(III) (Figura 3a) e diante das grandes inovações nas tecnologias de separação por membranas o uso deste processo indireto também pode vir a ser uma alternativa viável (*Senthurchelvan et al.*, 1996).

Dentre as técnicas mais recentes desenvolvidas para o tratamento de efluentes contendo cromo hexavalente destaca-se o processo que emprega polímeros condutores, os quais podem atuar como mediadores doando elétrons para a redução do cromo (VI). O polímero pode ser posteriormente restaurado à sua forma reduzida para utilização em um processo cíclico ou então pode atuar como eletrocatalisador, não participando diretamente do processo mas fazendo com que a barreira de energia para a transferência de elétrons diminua e o

processo de redução do Cr(VI) ocorra em potenciais menos catódicos (Figura 3c) e com cinética mais rápida.

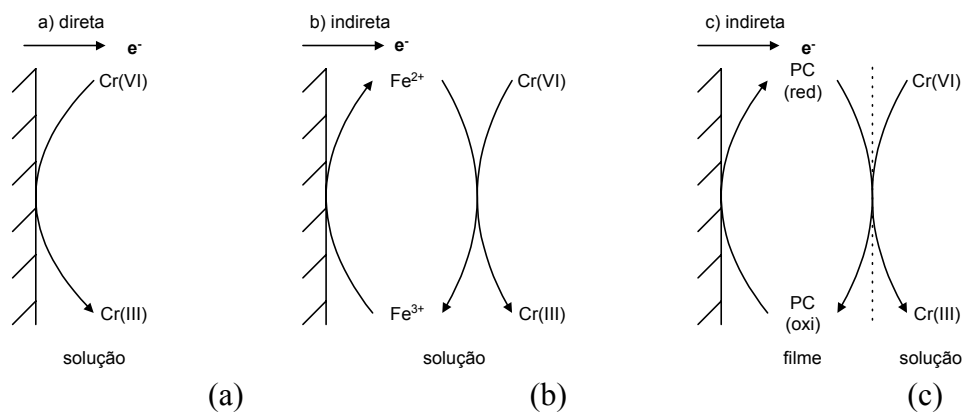


Figura 3. Modelo esquemático da remediação eletroquímica do Cr(VI): (a) eletrólise direta; (b) eletrólise indireta utilizando o mediador redox  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  na solução; (c) processo utilizando um filme de polímero condutor (PC) imobilizado sobre um substrato.

Por se tratar do objeto de estudo desta tese de doutorado, o emprego de polímeros condutores para a redução de Cr(VI) será tratado mais detalhadamente no próximo item deste capítulo.

Processos de redução fotocatalítica do Cr(VI) vêm sendo estudados há alguns anos por *Lin et al.* (1993). O material fotocatalisador utilizado é o dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) e o efeito do pH do meio aquoso é a variável de interesse pois a fotocorrosão do  $TiO_2$  em meio básico tem se mostrado termodinamicamente menos favorável. Estudos conduzidos utilizando soluções de cromato em pH 10 foram realizados num processo de uma etapa em que há a redução do cromo hexavalente sobre  $TiO_2$  e a subsequente imobilização do cromo na forma de  $Cr(OH)_3$ . Os grandes obstáculos à implementação de processos fotoeletroquímicos consistem basicamente na corrosão do material e também na dificuldade de ampliação de escala.

A adsorção de Cr(VI) também tem sido estudada por diversos autores. *Pérez-Candela et al.* (1995) utilizaram carvão ativado para remover Cr(VI) e observaram que o pH tem um papel importante no processo de adsorção. O pH =

2 mostrou-se mais apropriado para o processo. A diminuição do pH diminui a eficiência de remoção, sendo que em pH's menores que 1 ocorre a redução do Cr(VI) para Cr(III) na superfície do adsorvente. Aumentando-se o pH de 4 para 7,5 observa-se uma diminuição da eficiência de remoção de Cr(VI) (Han et al., 2000). O pré-tratamento do carvão ativado com agentes redutores e a remoção de oxigênio dissolvido da solução não exercem influência sobre a capacidade e a cinética de remoção do Cr(VI) (Han et al., 2000), porém Park e Kim (2001) verificaram que o tratamento anódico da superfície do carvão ativado com HCl produz um aumento de grupos funcionais ácidos que, apesar de diminuir a área superficial específica e o volume de microporos, parece contribuir para um aumento da taxa de adsorção e do coeficiente de difusão. Existem também alguns estudos de biossorção de cromo utilizando algas marinhas que relatam também a capacidade destes materiais em adsorver Cr(VI) (Amorim et al., 2002).

Uma vez que muitos dos processos citados se dedicam à redução do Cr(VI) a Cr(III) resta, portanto, citar algumas tecnologias que podem ser empregadas para o tratamento posterior da solução contendo cromo trivalente. Apesar de ser menos tóxico e sua concentração de descarte ser maior do que a do Cr(VI), o Cr(III) também deve ser submetido a um tratamento para sua remoção antes do descarte final do efluente em mananciais d'água ou em redes de esgoto. A grande vantagem de se reduzir o Cr(VI) a Cr(III) reside justamente no fato de que este último passa a ser facilmente tratável por meios convencionais, empregando-se produtos químicos que promovem sua precipitação na forma de óxidos ou hidróxidos ou então utilizando tecnologias mais sofisticadas, como a troca iônica e a eletrodialise, entre outras.

A troca iônica consiste num processo espontâneo em que cátions (geralmente cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos) ou ânions presentes na superfície de sólidos (naturais ou resinas sintéticas) são “trocados” por outros cátions ou ânions presentes em solução, os quais se tem interesse em remover. Ao final do processo, o material retido na superfície do sólido é removido utilizando-se uma solução adequada à dessorção e obtém-se então o íon em uma solução concentrada. Petruzzelli et al. (1995) desenvolveram um processo de troca iônica para remoção de Cr(III) utilizando uma resina carboxílica macroporosa e

obtiveram resultados tão promissores que justificaram a construção de uma planta piloto totalmente automatizada para o tratamento de 10 m<sup>3</sup>/dia. A viabilidade deste processo e os benefícios em termos de custo foram demonstrados.

Estudos da troca iônica de cromo em zeólitas NaY foram realizadas por *Barros et al. (2002)*, que verificaram que a reação de troca pode ser muito afetada pela presença de cátions competidores. Essa competição dos cátions por sítios ativos de troca também afeta a quantidade de cromo retida pela zeólita.

A eletrodialise também se constitui numa alternativa interessante para separação e concentração das soluções de Cr(III). Consiste na utilização de membranas com permeabilidades seletivas a cátions ou ânions que podem estar ou não dispostas em um campo elétrico. Estudos realizados sobre a aplicação da eletrodialise para a separação de Cr(III) podem ser encontrados nos trabalhos de *Scott e Ibhaddon (1993)* e *Rodrigues et al. (2001)*.

Para finalizar esta sessão, é interessante citar que em algumas aplicações que utilizam Cr(VI), como por exemplo a cromatização de superfícies para promover uma melhor aderência de recobrimentos poliméricos, a restituição do Cr(VI) no banho de galvanoplastia através da oxidação do Cr(III) gerado no próprio processo pode ser mais interessante do que a substituição total do banho e o consequente processo de tratamento do efluente do banho exaurido. *Van Andel e Janssen (2002)* mostraram ser possível a eletroxidação do Cr(III) a Cr(VI) dos banhos de galvanoplastia utilizando eletrodos de diamante dopados com boro. Apesar do sucesso deste processo, sua viabilidade econômica no entanto ainda não foi atingida devido ao alto custo do ânodo de diamante (12.700 Euros / m<sup>2</sup>).

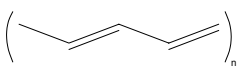
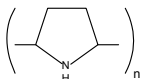
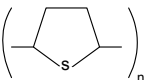
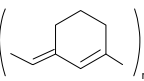
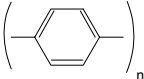
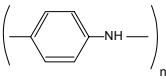
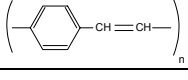
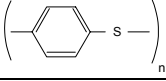
### **2.3. Polímeros condutores e sua aplicação para redução de Cr(VI)**

A descoberta de polímeros condutores elétricos intrínsecos tem atraído a atenção de inúmeros grupos de pesquisa nos últimos 20 anos devido à sua capacidade de combinar as propriedades de resistência mecânica, estabilidade química e processabilidade de polímeros convencionais com o comportamento elétrico de metais e semicondutores, fazendo com que estes materiais se

enquadrem na categoria dos chamados “metais sintéticos”. Isto faz com que esta linha de pesquisa seja uma área intensamente interdisciplinar, onde é primordial uma forte cooperação entre pesquisadores de diversas áreas (Química, Física e Engenharia) para o desenvolvimento de polímeros condutores visando aplicações tecnológicas (Mattoso, 1993).

O primeiro polímero condutor foi obtido em 1977 pela exposição do poliacetileno na forma isolante ( $\sigma = 10^{-5}$  S/cm) a agentes dopantes, oxidantes ou redutores, tornando-o condutor elétrico intrínseco ( $\sigma = 10^2$  S/cm). Mas, apesar do poliacetileno ter alcançado o maior valor de condutividade, igualando-se à do cobre em algumas situações, devido à instabilidade térmica e ambiental e à impossibilidade de processamento do mesmo, outros polímeros condutores, tais como politiofeno, polipirrol, e polianilina (Tabela 1) têm sido investigados com o objetivo de superar estas dificuldades (Mattoso, 1993).

Tabela 1. Polímeros condutores mais conhecidos e suas fórmulas químicas.

	Poliacetileno
	Polipirrol
	Politiofeno
	Poli(1,6-heptadiina)
	Poli(p-fenileno)
	Polianilina
	Poli(fenileno vinileno)
	Poli(sulfeto de p-fenileno)

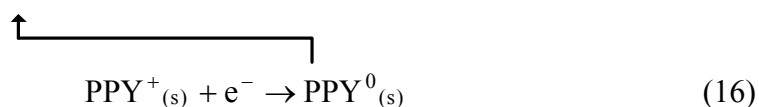
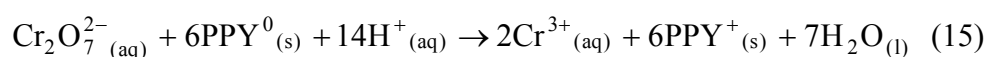
Como pode ser observado na Tabela 1, a oxidação química ou eletroquímica de muitas moléculas aromáticas resulta em polímeros

eletronicamente condutores. Um critério importante na seleção de polímeros potencialmente condutores é a facilidade com que o sistema pode ser oxidado ou reduzido. Isto leva à escolha de polímeros com insaturações conjugadas que possuam baixo potencial de oxidação. Os elétrons de caráter  $\pi$  podem ser facilmente removidos ou adicionados para formar um íon polimérico, sem a destruição das ligações necessárias para a estabilidade da macromolécula.

Um grande impulso foi dado nos últimos anos na aplicação tecnológica destes materiais em baterias recarregáveis, dispositivos eletrônicos, sensores químicos e térmicos, biosensores, janelas inteligentes, diodos emissores de luz, eliminação de carga estática em microeletrônica, proteção contra corrosão, recobrimento de materiais, etc. (*Roth e Graupner, 1993; Mattoso, 1996*).

Dentre as mais recentes aplicações dos polímeros condutores destaca-se a sua utilização em processos de tratamento de efluentes, em especial o Cr(VI). Os polímeros condutores têm a capacidade de transferir elétrons espontaneamente para o cromo hexavalente, reduzindo-o para sua forma menos tóxica (trivalente) a partir de sua forma reduzida e na condição de filmes finos. Pioneiros na utilização de polímeros condutores para redução de cromo hexavalente, *Wei et al. (1993)* utilizaram em seus estudos o polímero condutor polipirrol (PPY) depositado sobre uma placa de platina. Deste primeiro estudo foram obtidos os comportamentos termodinâmicos, cinéticos e mecanísticos do processo. Subseqüentemente estes autores estenderam o estudo para o uso de compósitos polipirrol-carvão ativado (*Wampler et al., 1995, 1996*).

O procedimento básico do processo, patenteado em 1994 (*Rajeshwar et al.*), está esquematizado na Figura 3c. Para o caso específico do polipirrol a reação eletroquímica é a seguinte:



A Equação 15 ocorre espontaneamente, ou seja, a transferência de elétrons do filme de polipirrol para o Cr(VI) é termodinamicamente favorável. A força

motriz termodinâmica para a reação 15 pode ser computada a partir dos potenciais padrão ( $E^0$ ) das espécies participantes. Tomando um valor de  $E^0$  de  $\sim 0,20$  V para a reação redox do polipirrol (determinado por voltametria cíclica) e o correspondente valor de 1,16 para o par  $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ , então o processo representado na Equação 15 tem uma energia livre padrão de  $-787$  kJ/mol (*Wei et al., 1993*).

Nas reações 15 e 16,  $\text{PPY}^0$  e  $\text{PPY}^+$  denotam os estados reduzido e oxidado do polipirrol (PPY), respectivamente. O sistema mediador redox  $\text{PPY}^0/\text{PPY}^+$  está imobilizado sobre a superfície de um eletrodo (Figura 3c) e é através deste que o PPY é reciclado (novamente reduzido) através da aplicação de uma corrente elétrica, sendo portanto regenerado para o uso em um novo ciclo. Ao contrário do processo baseado no par redox  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  (Figura 3b), problemas associados com a separação e recuperação dos íons do efluente tratado são evitados. Uma representação esquemática do processo é apresentada na Figura 4 (*Wei et al., 1993; Senthurchelvan et al., 1996*).

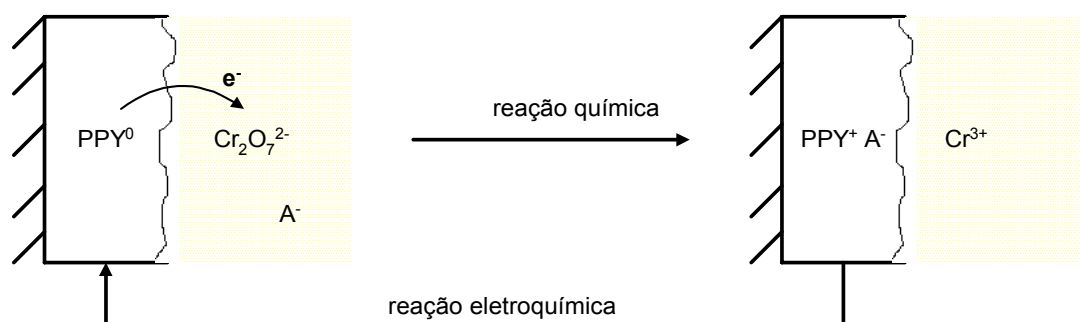


Figura 4. Esquema de limpeza de efluentes tóxicos usando polipirrol (PPY).

O Cr(VI) em meio ácido (por exemplo em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) é convertido a Cr(III) em um esquema envolvendo duas etapas: dopagem do polímero e compensação da carga por incorporação de ânions  $\text{A}^-$  ( $\text{A}^- = \text{HSO}_4^-$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ). Após a oxidação do PPY este pode ser novamente regenerado ( $\text{PPY}^+$  a  $\text{PPY}^0$ ) por redução eletroquímica (*Wei et al., 1993*).

Visando a aplicação prática em reatores eletroquímicos, *Castagno et al. (1997)* fizeram a deposição eletroquímica de polipirrol em eletrodos de carbono vítreo reticulado e observaram que a taxa de conversão de Cr(VI) a Cr(III)

depende das condições de eletropolimerização do polipirrol, do transporte de massa e das características físicas do substrato.

Inicialmente, o uso de polipirrol por *Senthurchelvan et al. (1996)* foi motivado pela excelente estabilidade em meios ácidos e básicos fortes. Contudo, meios contendo Cr(VI) são altamente corrosivos; portanto a estabilidade do polímero condutor neste meio deve ser considerada a fim de se viabilizar sua efetiva aplicação num processo industrial.

*Alatorre et al. (1998)* estudaram o efeito da velocidade de varredura do potencial durante a eletrossíntese do PPY em dois diferentes substratos (feltro de grafite – EFG e carbono vítreo reticulado - CVR) sobre a redução de Cr(VI). Os depósitos de PPY sobre feltro de grafite mostraram maior eficiência e ciclabilidade para a redução do Cr(VI) do que os sobre CVR, o que pode ser atribuído à maior quantidade de polímero depositado sobre o EFG. Os autores verificaram também que no sexto e último ciclo de redução, a percentagem de cromo (VI) reduzido era praticamente nula, fato este que é atribuído à possível degradação do polímero.

*Rodríguez et al. (2000)* estudaram as condições de eletropolimerização do pirrol sobre CVR e a influência do número de ciclos sobre a conversão de Cr(VI) a Cr(III). Verificaram um grande decréscimo da percentagem de Cr(VI) reduzido logo após os primeiros ciclos. Este decréscimo era função das condições de eletropolimerização empregadas, sendo que a perda de capacidade redutora do PPY era menor para filmes mais espessos e em meios de eletrossíntese de KI, KBr e KNO<sub>3</sub>. Os autores sugerem para explicar a queda da capacidade redutora do polipirrol justamente a sua integridade e estabilidade física, concluindo que o efeito benéfico proporcionado pela manipulação das condições de eletropolimerização incide principalmente no aumento da resistência do polipirrol à degradação.

Outras aplicações do polipirrol seguindo a técnica descrita anteriormente relatam sua utilização para a remoção de cobre (*Piatnicki et al., 2002*), recuperação de ouro (*Price et al., 2001*) e outros metais preciosos (*Kang et al., 1995*).



Dentre os polímeros condutores, a polianilina (PANI) e os polímeros derivados da anilina destacam-se pela grande atenção que têm recebido nos últimos anos devido à sua estabilidade química em condições ambientais, processabilidade, facilidade de polimerização e dopagem, baixo custo e suas propriedades únicas. Estas vantagens viabilizam várias aplicações tecnológicas que já vêm sendo desenvolvidas, inclusive industrialmente.

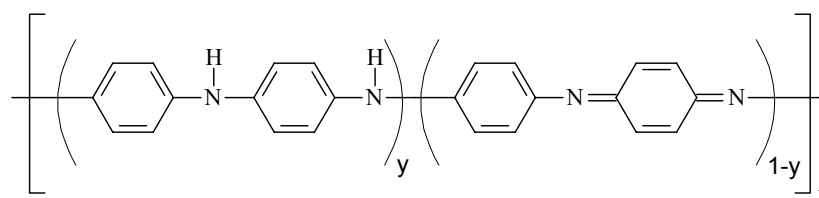
Diante dos resultados obtidos em testes de cinética eletroquímica (capítulo 4), a polianilina foi escolhida como objeto de estudo neste trabalho porque, além das vantagens já supracitadas, ela apresentou-se mais estável quando comparada ao polipirrol.

O próximo item deste capítulo disserta sobre as características químicas e eletroquímicas da polianilina com a finalidade de proporcionar um maior entendimento do material com o qual se trabalhou nesta pesquisa.

#### 2.4. Polianilina: síntese, estrutura, propriedades e estabilidade

A polianilina tem sido descrita em muitos artigos durante os últimos 100 anos (*Green e Woodhead, 1910, 1912*), porém sua descoberta como um polímero condutor é relativamente recente (*MacDiarmid et al., 1987*).

As polianilinas representam uma classe de polímeros cuja composição química na forma de base (não dopada) é dada por uma fórmula geral do tipo:



composta por  $y$  e  $(1-y)$  unidades repetitivas das espécies reduzidas e oxidadas, respectivamente. O valor de  $y$  pode variar continuamente entre 1 para o polímero completamente reduzido (contendo somente nitrogênios amina) e zero, no caso do polímero completamente oxidado (contendo somente nitrogênios imina). Os diferentes graus de oxidação de polianilina são designados pelos termos leucoesmeraldina, protoesmeraldina, esmeraldina, nigranilina e pernigranilina,

quando  $y$  for igual a 1, 0,75, 0,5, 0,25 e 0, respectivamente (Mattoso, 1996). Os três estados mais estáveis da polianilina estão mostrados na Figura 5.

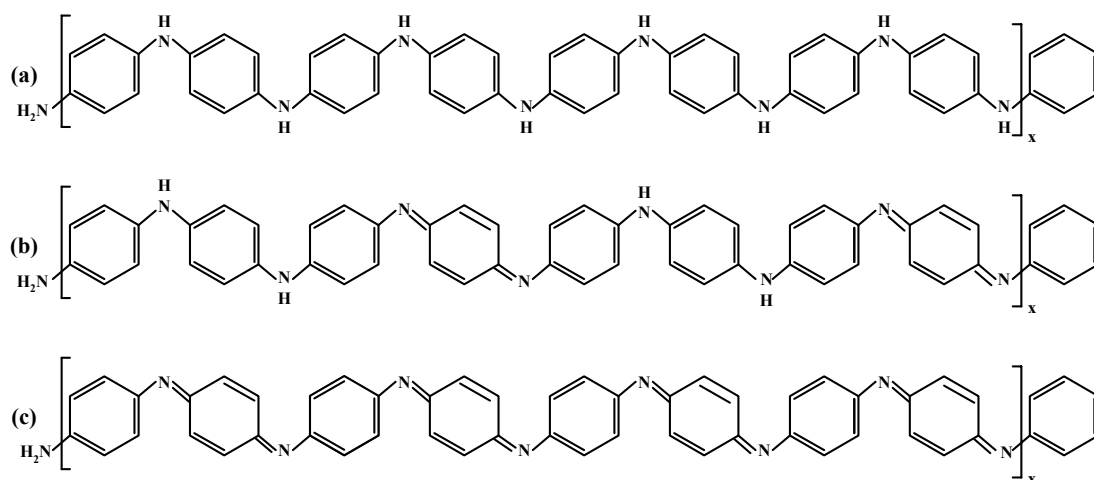


Figura 5. a) Leucoesmeraldina; b) esmeraldina; c) pernigranilina.

Enquanto em muitos outros polímeros condutores a condutividade é uma função do estado de oxidação, isto é, do número de elétrons de caráter  $\pi$  que podem ser adicionados ou removidos da estrutura do polímero neutro, a polianilina foi o primeiro caso em que a condutividade dependia de duas variáveis - o estado de oxidação do polímero e o grau de protonação dos átomos de nitrogênio da estrutura.

A condução elétrica na polianilina envolve um novo conceito em polímeros condutores. A polianilina forma uma nova classe de polímeros condutores por poder ser facilmente dopada por protonação. A protonação da base esmeraldina – EB (azul) em solução aquosa de HCl 1,0 M (pH  $\sim$  0) produz um aumento da condutividade de 10 ordens de grandeza, levando à formação do sal hidrocloreto de esmeraldina – ES (verde - forma dopada), cuja condutividade não se altera durante longos períodos de exposição ao ar. A desprotonação ocorre reversivelmente por tratamento semelhante com solução aquosa básica (NH<sub>4</sub>OH 0,1 M). A base esmeraldina pode ser dopada com um ácido protônico não oxidante, diferindo de todos os outros polímeros condutores, por não ocorrer

mudança no número de elétrons associados à cadeia polimérica. O processo de dopagem/desdopagem está demonstrado na Figura 6 (Ray *et al.*, 1989).

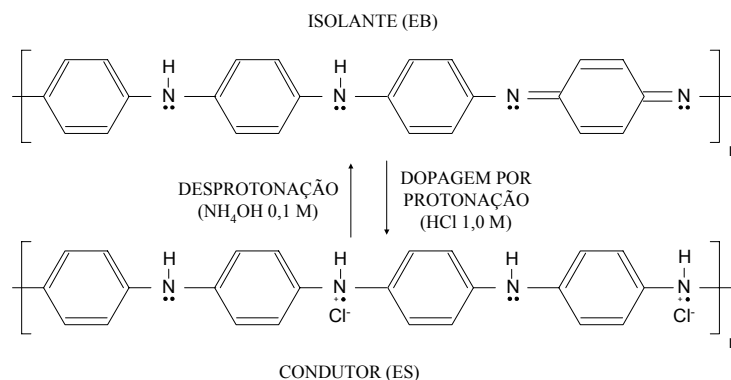


Figura 6. Esquema do processo de dopagem/desdopagem da PANI (Ray *et al.*, 1989).

O tipo de dopante utilizado (inorgânico, orgânico ou poliácido) influencia decisivamente nas estruturas e propriedades das polianilinas (solubilidade, cristalinidade, condutividade elétrica, resistência mecânica, etc). Quanto à morfologia, a Figura 7 mostra micrografias (obtidas por MEV - microscopia eletrônica de varredura) de filmes de PANI dopados e não dopados.

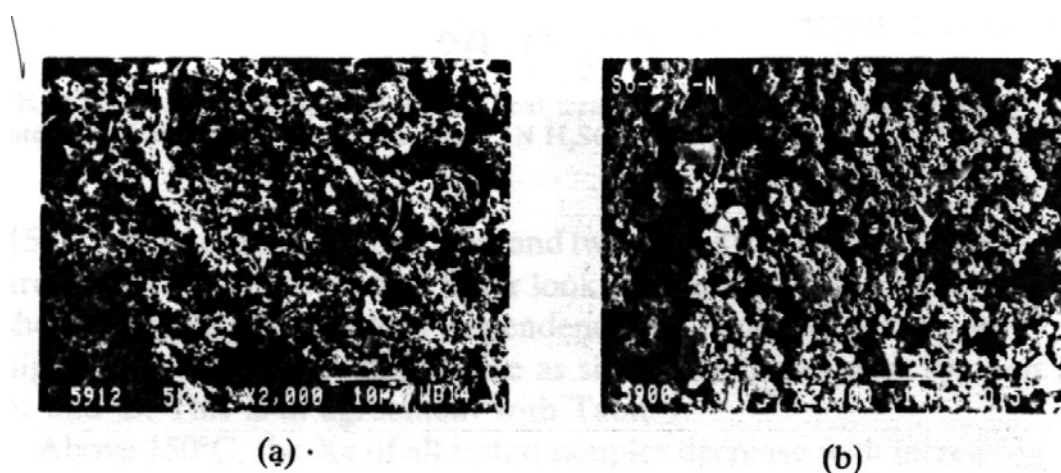


Figura 7. Micrografias da PANI (a) dopada e (b) não dopada obtida em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M (Fosong *et al.*, 1988).

Observa-se que enquanto a PANI não dopada possui uma superfície contínua com grandes grãos, a PANI não dopada é composta por pequenos grãos separados por lacunas (Fosong *et al.*, 1988). O meio de polimerização influencia fortemente a morfologia dos filmes de polianilina. No caso do meio de ácido sulfúrico, mostrado na Figura 7, são obtidos filmes bastante porosos com estrutura granular (Nishio *et al.*, 1995).

### 2.4.1. Síntese de polianilinas

A polianilina na forma de sal de esmeraldina pode ser sintetizada química ou eletroquimicamente por polimerização oxidativa da anilina em soluções aquosas ácidas. A síntese química fornece a polianilina na forma de pó, enquanto que a síntese eletroquímica fornece filmes coesivos que possuem uma topografia satisfatoriamente lisa (Huang *et al.*, 1986).

A síntese química convencional, realizada utilizando-se um oxidante químico adequado, tem a grande vantagem de produzir um polímero de alto peso molecular e de elevada pureza, que pode ser obtido diretamente no estado dopado, em grandes quantidades, na forma de um pó verde (Mattoso, 1996).

Por outro lado, a síntese eletroquímica da PANI, realizada sobre eletrodos de diferentes materiais inertes, possui algumas vantagens sobre a síntese química: não necessita de agente oxidante e catalisador; é de fácil caracterização *in situ* por técnicas espectroscópicas e o polímero é obtido diretamente na forma de filmes finos. No entanto, para o estudo das propriedades físicas e aplicações tecnológicas, a síntese química tem sido mais indicada (Mattoso, 1996).

#### 2.4.1.1. Síntese química

A síntese química da polianilina pode ser conduzida utilizando-se uma variedade de agentes oxidantes, tais como  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KClO}_3$ , diferentes meios ácidos inorgânicos ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,

HClO<sub>4</sub>, HPF<sub>6</sub>, poliácidos como poli(vinil sulfônico) – PVS e poli(estireno sulfônico) – PSS) e ácidos funcionalizados como, canforssulfônico – CSA e dodecilbenzeno sulfônico – DBSA. Porém, o sistema mais comum utilizado emprega como oxidante o peroxidissulfato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) em soluções aquosas de HCl com pH entre 0 e 2. A concentração de monômero utilizada varia de 0,01 M a 2 M. A razão molar de agente oxidante por monômero na síntese varia, em geral, entre 2 e 1. Contudo, Geniès et al. (*apud Mattoso, 1996*) propuseram que pode ocorrer degradação do polímero se uma quantidade muito grande de oxidante for usada, o que explicaria a dificuldade de se obter bons resultados na análise química elementar e também alta solubilidade.

*Tan et al. (1991)* fizeram um estudo comparativo do efeito das condições de síntese sobre as características da polianilina. Foram pesquisados quatro diferentes oxidantes ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, KIO<sub>3</sub> e Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) e diferentes meios de síntese (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) com diferentes concentrações. Os polímeros obtidos foram comparados por análise elementar, termogravimetria, infravermelho, espectroscopia de fotoelétron (XPS) e através de medidas de condutividade. O polímero com as melhores características foi obtido utilizando-se meio de HCl e o efeito da concentração deste ácido se manifesta na condutividade elétrica do polímero, pois foi observado que para altas concentrações, uma fração considerável do cloreto incorporado está ligado covalentemente à estrutura do polímero, o que influencia severamente a condutividade deste.

Devido à facilidade e versatilidade dos métodos de síntese da polianilina e seus derivados, esta pode ser preparada para apresentar características específicas, dependendo do dopante e/ou das condições de síntese utilizadas.

#### **2.4.1.2. Síntese eletroquímica**

As condições de síntese eletroquímica também influenciam as características estruturais e morfológicas do filme formado, bem como as suas propriedades (*Brandl e Holze, 1997*).

A polimerização eletroquímica ocorre pela oxidação anódica da anilina sobre um eletrodo de metal inerte, como platina ou ouro, vidro condutor ou outros materiais como o carbono vítreo. Os métodos de eletropolimerização mais utilizados são os de corrente e potencial controlados, sendo que nesta última técnica o potencial pode permanecer fixo, em geral com um valor entre 0,7 V (vs. ECS) e 1,2 V (vs. ECS), ou ciclado (voltametria cíclica), entre potenciais de -0,2 V (vs. ECS) e 1,2 V (vs. ECS) com uma velocidade de varredura de potencial de 10 mV/s a 100 mV/s. O eletrólito é uma solução ácida (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, HBF<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>COOH, PVS, CSA) que influi decisivamente nas propriedades do polímero, tais como peso molecular, morfologia, condutividade, solubilidade, etc. A concentração do eletrólito influencia, por exemplo, a taxa de eletrodeposição e o peso molecular, enquanto que o tipo de ânion influencia a morfologia e a solubilidade da polianilina (*Mattoso, 1996*).

Voltamogramas cíclicos de filmes preparados pela ciclagem de potencial entre -0,2 V (vs. ECS) e 0,8 V (vs. ECS) ou por polimerização potencioestática oxidativa a 0,9 V (vs. ECS) revelam processos redox associados com produtos de degradação do polímero. Por outro lado, voltamogramas cíclicos de filmes preparados a menores potenciais de oxidação (por exemplo 0,65 V vs. ECS) exibem produtos de degradação somente quando são submetidos a altos potenciais (maiores que 0,7 V vs. ECS) (*Huang et al., 1986*).

A espessura do filme formado na síntese eletroquímica pode ser estimada através da carga anódica, catódica ou então através da altura do primeiro pico anódico (ver Figura 8). *Stilwell e Park (1988)* mostraram que a espessura do filme é uma função linear da quantidade de carga fornecida e da corrente de pico. O resultado obtido pelos autores está reproduzido na Figura 8, onde é possível observar que um aumento da densidade de corrente de pico resulta num crescimento aproximadamente linear da espessura do filme de polianilina.

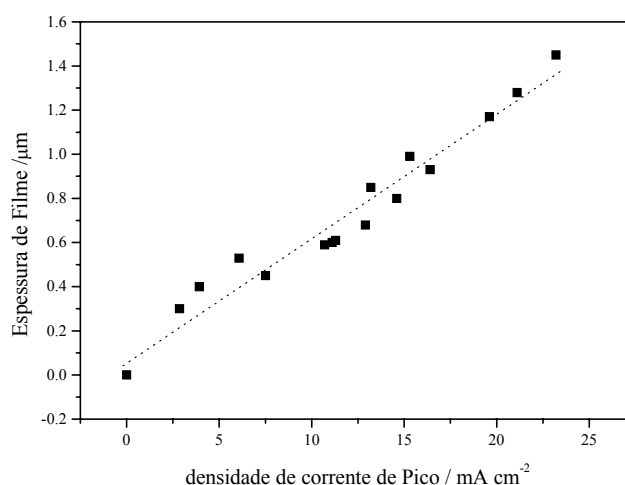


Figura 8. Espessura de filme em função da densidade de corrente do primeiro pico anódico (pico P1 da Figura 9) (*Stilwell e Park, 1988*).

#### 2.4.2. Atividade eletroquímica da PANI

Muitos estudos têm sido realizados para investigar o comportamento eletroquímico da polianilina e seus derivados em função dos seus estados de oxidação e de sua protonação. Este tipo de estudo se faz, em geral, pela voltametria cíclica do filme depositado no eletrodo em solução eletrolítica sem o monômero.

O voltamograma cíclico característico da polianilina na forma de sal de esmeraldina em HCl 1,0 M (pH = -0,2) está representado na Figura 9, assim como a variação aproximada de cor em função do potencial.

A resposta eletroquímica mostrada na Figura 9 é idêntica para a polianilina sintetizada química ou eletroquimicamente, apresentando dois pares de processos redox (P1 e P2) na faixa de -0,2 (vs. ECS) a 1,0 V (vs. ECS). O sentido físico dos picos são os seguintes (*Huang et al., 1986*):

Pico P1 em pH's entre 1 e 4: representa as reações de oxidação que para esta faixa de pH são essencialmente independentes do mesmo; portanto, prótons não estão envolvidos na reação de oxidação e acredita-se que o processo envolve a conversão da leucoesmeraldina (amarelo) para a forma protonada da

protoesmeraldina (verde claro). A segunda reação de oxidação ocorre durante a segunda metade do pico P1, resultando na forma protonada da esmeraldina (verde escuro). O pico P1' corresponde às reações de reduções reversas às supracitadas.

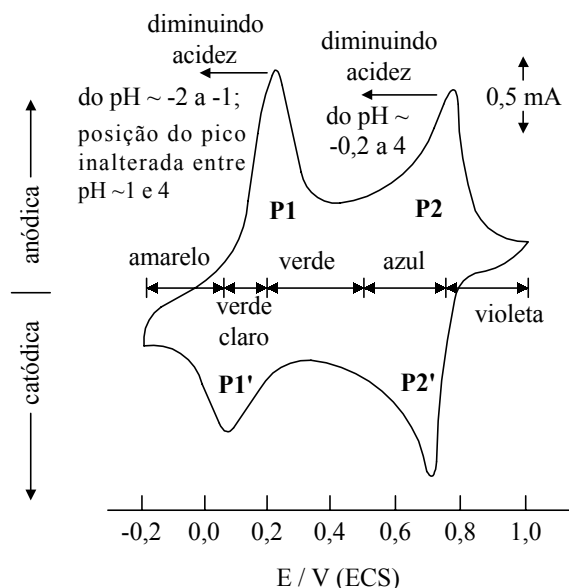


Figura 9. Voltamograma cíclico típico da polianilina (sal de esmeraldina), com a indicação das cores observadas nas diferentes regiões de potencial (*versus* ECS,  $v = 50$  mV/s). As mudanças nos potenciais de pico em função do pH do eletrólito também estão indicadas (Huang *et al.*, 1986).

Reações de oxidação para o pico P1 em pH's entre  $-0,2$  e  $-2,12$ : os picos P1 e P1' movem-se para menores valores de potencial, o que indica que igual número de prótons e elétrons estão sendo perdidos durante o processo de oxidação. Nestas soluções mais ácidas acredita-se que os átomos de nitrogênio amina presentes na leucoesmeraldina estejam completamente ou parcialmente protonados.

Reações de oxidação para o pico P1 em pH's entre  $-0,2$  e 1: nesta faixa intermediária de pH os processos citados anteriormente para as faixas de pH entre 1 e 4 e  $-0,2$  e  $-2,12$  estão ocorrendo todos simultaneamente, em diferentes extensões.

É importante observar que nenhuma reação de degradação irreversível associada ao processo redox do pico P1 ocorre quando a ciclagem de potencial está no intervalo entre  $-0,2$  V e  $0,5$  V (vs. ECS) e a faixa de pH é de  $-2,12$  e 4.



Reações de oxidação associadas ao pico P2 em pH's entre -0,2 e 4: nesta faixa de pH o potencial do pico P2 e também o correspondente pico de redução P2' movem-se mais lentamente para menores valores de potencial, revelando assim que o número de prótons envolvidos é duas vezes o número de elétrons. Observa-se também que a polianilina é oxidada mais facilmente em soluções menos ácidas e que alguma degradação irreversível relacionada ao pico P2 ocorre após vários ciclos, especialmente em soluções mais ácidas. O pico P2 corresponde à oxidação da esmeraldina (verde) para a forma pernigranilina (violeta).

Reações de oxidação para o pico P2 em pH's entre -0,2 e -2,12: a ciclagem entre -0,2 (vs. ECS) e 1,0 V (vs. ECS) nesta faixa de pH causa uma rápida diminuição da intensidade dos picos P2 e P2', indicando decomposição irreversível, provavelmente hidrólise do material mais fortemente oxidado.

A variação de cor observada para a PANI durante a voltametria cíclica refere-se às formas protonadas, sendo que o grau de protonação decresce com o aumento do estado de oxidação do polímero. A Figura 10 mostra um esquema geral representando os processos redox e de protonação da polianilina.

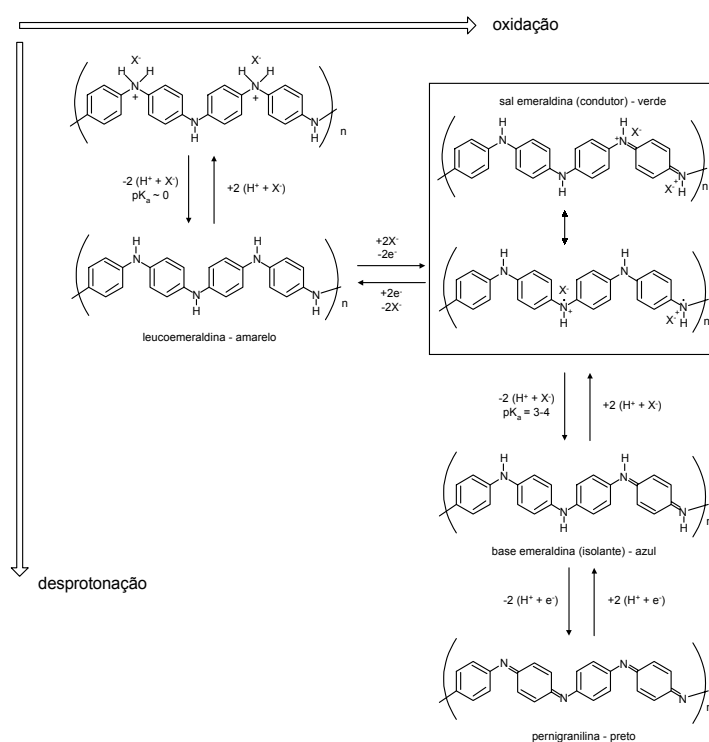


Figura 10. Processos redox dos vários estados de oxidação da polianilina (Mortiner, 1999).

### **2.4.3. Recobrimento de materiais com filmes de PANI**

O recobrimento de diversos materiais com filmes de PANI pode ser feito de duas maneiras: química ou eletroquimicamente.

A deposição química consiste simplesmente em se mergulhar o material a ser recoberto numa solução contendo o monômero em meio aquoso ácido. Em seguida o agente oxidante é adicionado e, à medida que a PANI vai sendo formada, uma parte dela adere ao substrato formando então filmes finos. O sucesso do recobrimento dependerá principalmente das características do substrato e também das condições de síntese empregadas.

Na síntese eletroquímica, é imprescindível que se utilize como substrato materiais inertes condutores, tais como platina, ouro ou materiais carbonáceos inertes. A espessura do filme formado pode ser mais facilmente controlada no recobrimento eletroquímico e a síntese pode ser realizada através dos modos galvanostático, potencioestático ou por voltametria cíclica.

#### **2.4.3.1. Recobrimento por síntese química**

Os principais materiais que vêm sendo recobertos com polímeros condutores empregando a síntese química são os polímeros convencionais. Neste caso, a principal finalidade é agregar uma nova propriedade, como é o caso de tecidos sintéticos recobertos com polianilina para produzir um material que dissipa carga estática. Outra finalidade consiste na preparação da superfície para a realização de um outro processo, como é o caso da metalização de polímeros.

Um dos principais problemas que surge no recobrimento de polímeros convencionais com polímeros condutores é o de adesão. O aumento da adesão pode ser conseguido através de um pré-tratamento do substrato por iniciadores que suportam a polimerização com o monômero conjugado.

A preparação de filmes de polianilina pode ser bastante facilitada utilizando-se a técnica de “casting” ou evaporação, a qual consiste basicamente em dissolver o polímero condutor obtido por síntese química num solvente

adequado, aplicar a solução obtida sobre o substrato desejado e então proceder a evaporação do solvente. A grande dificuldade desta técnica reside no fato de que a PANI é insolúvel na maioria dos compostos orgânicos comuns e em soluções aquosas, independentemente do método de síntese. *Mohilner et al. (apud Geniès et al., 1990)* mostraram que o polímero é facilmente dissolvido em piridina e DMF. Adicionalmente, outros autores descobriram que a PANI é levemente solúvel em soluções muito ácidas (*Geniès et al. 1990*). A síntese de polianilinas solúveis é de grande interesse, pois a formação de um material solúvel é essencial para facilitar o processamento pós-síntese. Existem dois métodos possíveis para preparar polímeros solúveis: i) formação do polímero na forma de sal, usando um dopante aniônico que favoreça a dissolução, ou a ii) pré-funcionalização do monômero precursor com um grupo químico adequado (*Geniès et al., 1990*).

#### **2.4.3.2. Recobrimento por síntese eletroquímica**

O recobrimento eletroquímico de metais só é possível para materiais nobres, como a platina e o ouro, o que o torna interessante principalmente para estudos de caráter científico e não tecnológico, uma vez que o custo destes materiais para aplicações em grande escala torna-os inviáveis. Outros metais não são passíveis de serem utilizados por não se manterem inertes durante o processo oxidativo da PANI, ou seja, o metal se oxida preferencialmente ao monômero.

Diante disto, os materiais que se apresentam mais interessantes para um eventual recobrimento eletroquímico são os de origem carbonácea, dentre os quais pode-se citar o grafite, o negro de fumo e o carbono vítreo, entre outros. *Andreev (1999)* estudou o efeito da eletropolimerização da anilina sobre platina, carbono vítreo e DSA<sup>®</sup> de Ti/RuO<sub>2</sub> tendo concluído que o material do substrato não afeta a regularidade básica da síntese, da degradação ou dopagem do filme de polianilina. Ainda segundo o autor, algumas distinções quantitativas das propriedades do filme polimérico foram causadas provavelmente pelas diferentes resistências das interfaces polímero/substrato.

Quando se trata de um eletrodo plano ou um eletrodo poroso na forma de esponja ou tecido, como é o caso, por exemplo, do carbono vítreo reticulado e do feltro de grafite, o processo de síntese eletroquímica ocorre simplesmente mergulhando o substrato na solução contendo o monômero e então fornecendo eletricidade através de contatos elétricos adequados. Contudo, quando se trata de partículas, novas variáveis devem ser consideradas, uma vez que o potencial da fase sólida não pode ser considerado constante ao longo do campo elétrico aplicado.

A síntese sobre partículas vem sendo estudada com o objetivo principal de proporcionar uma grande área específica, ou seja, uma grande área superficial num pequeno volume de material. A condição de grande área específica é de primordial interesse em muitas aplicações, não só eletroquímicas, mas também em muitas outras reações heterogêneas e em processos de transferência de massa, pois implicam na diminuição do tempo de processamento e na diminuição de custo de equipamentos e reatores.

A síntese eletroquímica de PANI sobre partículas de grafite foi comparada quando realizada em reatores de leito estático e leito fluidizado por *Selgeke et al.* (1990). O efeito de parâmetros como tempo de reação, tensão elétrica aplicada, vazão de anólito e concentração de monômero foi avaliado com relação à taxa de polimerização, à espessura do filme e à morfologia superficial. Em situações de leito estático, os autores verificaram que altas concentrações de anilina causavam uma barreira difusional formada devido ao efeito de “salting out”. Quando o período de reação é longo o suficiente, um filme não condutivo eventualmente recobria o eletrodo e fazia com que a polimerização fosse interrompida, fato também observado quando altos valores de tensão elétrica eram aplicados.

As limitações acima descritas não são encontradas para o leito fluidizado devido ao fato de que a maior parte da PANI formada no leito de partículas é removida pelo fluxo de anólito. A quantidade de corrente utilizada para a polimerização da anilina no leito fluidizado é, contudo, igual à utilizada no leito estático, o que implica que a quantidade de PANI que está sendo produzida no leito fluidizado é a mesma que a produzida no leito estático; no entanto, a maior parte da PANI não é coletada na forma de um depósito de filme.

*Pouzet et al. (1991)* utilizaram um reator de leito pulsante para a preparação de polipirrol depositado sobre partículas de grafite. Numa primeira etapa, os autores examinaram a deposição do polipirrol sobre um eletrodo de leito fixo percolado pela solução de pirrol e verificaram que a queda de potencial dentro do leito proporciona uma zona ativa limitada. Na segunda etapa do trabalho, os autores utilizaram um sistema em que a solução contendo o monômero é pulsada, levando a uma fluidização periódica do leito de partículas, produzindo assim um filme de polipirrol mais aderente, fino e uniforme dentro da superfície do leito (*Pouzet et al., 1993*).

Outro material também utilizado como substrato para síntese eletroquímica foi o negro de fumo, que quando comparado com as partículas de grafite anteriormente citadas (diâmetros da ordem de 0,5  $\mu\text{m}$  a 3  $\mu\text{m}$ ) pode ser considerado praticamente um pó muito fino (20 nm a 40 nm), sendo portanto a eletrossíntese realizada em dispersões aquosas do negro de fumo na solução contendo o monômero. Por esta técnica, *Wample et al. (1995 e 1996)* obtiveram um compósito de polipirrol e negro de fumo e posteriormente o utilizaram num processo de redução de cromo hexavalente. Na mesma linha, porém visando aplicações em baterias, *Del Río et al. (1999)* utilizaram a polianilina para a preparação de compósitos com negro de fumo.

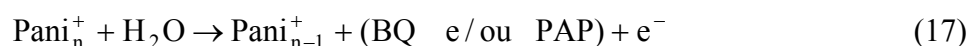
#### **2.4.4. Degradação da PANI**

Diversos trabalhos têm relatado estudos sobre a degradação de polímeros condutores devido à suma importância do entendimento deste processo a fim de que eventuais aplicações tecnológicas possam ser viabilizadas. Adiante se discorrerá sobre as reações de degradação da polianilina visando sua compreensão. Desta forma pretende-se evitar que o problema de degradação da PANI esteja presente no processo de redução de Cr(VI).

Apesar de ser comumente reconhecida como o material mais estável dentro da classe de polímeros condutores, a PANI apresenta uma rápida degradação hidrolítica quando exposta a potenciais mais positivos do que 0,6 V

vs. Ag/AgCl em meio aquoso de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M. Foi observado também que, para baixos valores de potenciais (entre 0,3 V vs. Ag/AgCl e 0,6 V vs. Ag/AgCl), a degradação do filme de PANI também ocorre, porém com uma cinética bastante inferior à observada para altos valores de potencial (*Mazeikienė e Malinauskas, 2001*).

A degradação hidrolítica da PANI apresenta como principal produto solúvel da degradação a p-benzoquinona (BQ), que surge quando a PANI é superoxidada. A presença da BQ tem sido verificada por espectroscopia de absorção UV-Vis (*Malinauskas e Holze, 1999*) e acredita-se ser a reação da seguinte forma:



onde PAP é p-aminofenol ou outros oligômeros. A degradação hidrolítica também faz com que a espessura do depósito polimérico necessariamente diminua devido à natureza consumidora da reação de hidrólise (*Stilwell e Park, 1988 e 1989; Pasquali et al., 1993; Cui et al., 1993*). A estabilidade da PANI em água também foi estudada e se constatou que quando esta é mantida brevemente em água destilada apresenta degradação pela ocorrência da hidrólise, evidenciada pelo aparecimento de um pico anódico em ~ 0,5 V vs. ECS. Oxigênio dissolvido em água e outras impurezas contidas no filme polimérico podem favorecer a desprotonação e, conseqüentemente, uma rápida degradação (*Pasquali et al., 1993*).

Resultados obtidos por *Cui et al. (1993)* sugerem que a reação de hidrólise é limitada somente à superfície do filme polimérico. A incorporação parcial de produtos solúveis da reação de hidrólise causa uma mudança morfológica na estrutura da PANI, acarretando assim um impedimento da difusão do eletrólito para o interior do filme polimérico e fazendo com que a degradação da PANI diminua, ou seja, o acesso limitado do eletrólito ao interior do polímero faz com que a degradação seja suprimida. A análise de micrografias (MEV) da PANI antes e após a degradação revela que as fibrilas do polímero degradado são curtas

e mais intensamente entrelaçadas, além de apresentarem irregularidades na forma de agregados grandes e largos.

A PANI depositada como um filme compacto com estruturas fibrilares sobrepostas pode ser obtida por voltametria cíclica utilizando soluções de  $\text{HClO}_4$ . A camada compacta formada é resistente à degradação. Contudo, estudos realizados utilizando eletrólitos de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mostram que o filme obtido apresenta morfologia granular e com alta porosidade, proporcionando assim uma estrutura mais aberta que permite o acesso dos constituintes da solução ao interior do polímero, fato que é vantajoso para a eletrocatalise, mas que pode favorecer a degradação do polímero (*Zhang et al., 1995*).

A Figura 11 mostra os voltamogramas cíclicos para a PANI eletrossintetizada em eletrólitos de  $\text{HClO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ambos os eletrólitos eram soluções de concentração 1 M contendo anilina 0,2 M.

De acordo com a literatura, os picos de oxidação A e C correspondem, respectivamente, à oxidação da leucoesmeraldina para esmeraldina e posteriormente de esmeraldina para pernigranilina. Os picos intermediários B/B' têm sido atribuídos aos produtos de degradação da PANI, tais como as espécies solúveis benzoquinona e hidroquinona (HQ) e/ou fragmentos insolúveis contendo grupos funcionais quinóides nas suas extremidades.

Uma diferença óbvia entre os voltamogramas nos dois eletrólitos mostrados na Figura 11 é a multiplicidade de pares redox que aparecem entre as duas reações redox da PANI (picos A e C). De maneira similar ao segundo pico anódico B no voltamograma da PANI em  $\text{HClO}_4$ , os dois picos de oxidação B1 e B2 estão intimamente associados com os produtos de degradação do polímero, o que é confirmado pelo aumento de suas intensidades quando o polímero é bastante oxidado. Os picos B1 e B1' são geralmente correlacionados com o par BQ/HQ e os picos B2 e B2' às reações redox de p-aminofenol (PAP) e benzoquinonelina (QI) (*Zhang et al., 1995*).

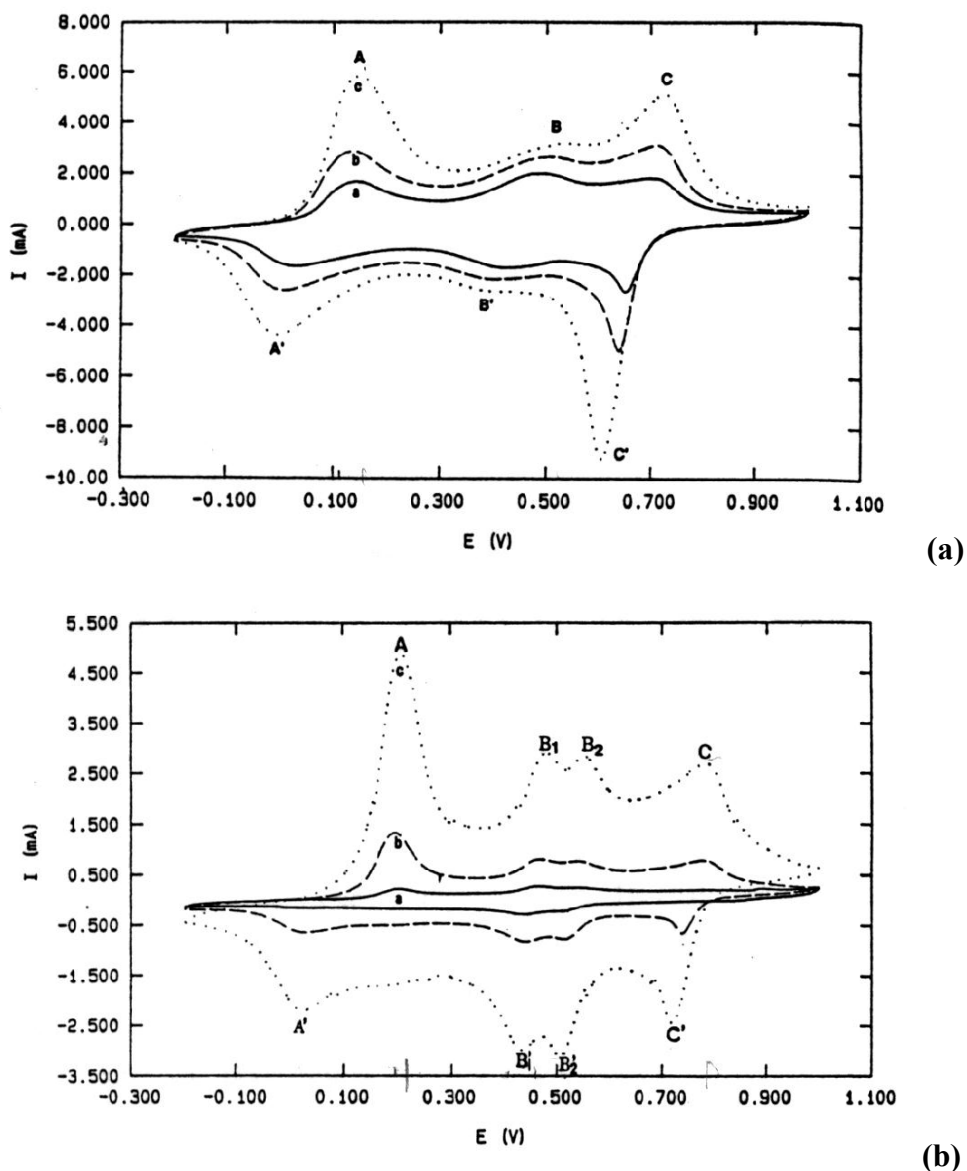


Figura 11. Voltamogramas cíclicos para PANI. Velocidade de varredura de 100 mV/s. a) Solução de HClO<sub>4</sub>; b) solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Zhang *et al.*, 1995).

### 2.5. Redução de Cr(VI) utilizando filmes de polianilina

A redução do cromo hexavalente utilizando filmes de polianilina pode ser realizada sob duas condições distintas: 1) em potencial de circuito elétrico aberto e 2) sob potenciais de eletrodo controlados.



No primeiro caso o filme de PANI é imerso na solução contendo cromo hexavalente. A PANI se oxida enquanto o Cr(VI) é reduzido a Cr(III). O polímero pode ser novamente reduzido para utilização em um novo ciclo através da redução eletroquímica seguindo o processo proposto por *Wei et al. (1993)* para o polipirrol, mostrado na Figura 4. Contudo, este processo de redução do cromo sob condições de circuito aberto apresenta o inconveniente de oxidar de maneira irreversível o filme de PANI. Devido ao alto valor de  $E^0$  para o dicromato, o filme de PANI se oxida, mostrando então o mesmo comportamento eletroquímico observado quando exposto a altos valores de potenciais (Figura 11), em que picos correspondentes à benzoquinona aparecem, revelando então a degradação do polímero neste meio (*Malinauskas e Holze, 1998<sup>B</sup>*). A degradação nestes casos ocorre a uma taxa aproximadamente similar àquela que ocorre mantendo-se o eletrodo a potenciais oxidantes de 1,2 V (vs. ERH) na ausência de íons dicromato. Conclui-se, portanto, que tanto valores altos de potenciais de eletrodo quanto a presença de íons dicromato em solução causam um efeito similar de degradação irreversível do filme de PANI. O mesmo processo acredita-se ocorrer para explicar a diminuição da conversão de Cr(VI) em função do número de ciclos, como observado por *Rodrigues et al. (2000)* no processo utilizando-se polipirrol.

Diante destas dificuldades, surgiu a alternativa de se utilizar eletrodos modificados com polianilina para a redução eletrocatalítica do cromo hexavalente, num processo que consiste em se manter o eletrodo num determinado potencial em que a PANI esteja catodicamente protegida e conseqüentemente não atingindo potenciais de oxidação em que a degradação ocorre. Este processo será melhor detalhado após o item seguinte, no qual é feita uma breve revisão dos processos eletrocatalíticos utilizando polímeros condutores.

### **2.5.1. Eletrocatalise em polímeros condutores**

Um catalisador é uma substância que altera a taxa de uma reação química sem que ela própria seja consumida ou gerada no processo. Quando um eletrodo também age como um local ou substrato, agora para uma reação eletródica,

mantendo-se inalterado durante o processo, ele torna-se então um catalisador para reações de troca de elétrons, sendo então chamado de eletrocatalisador, num processo denominado de eletrocatalise (*Bockris e Reddy, 1977*).

Uma das propriedades interessantes dos polímeros condutores é a sua habilidade de catalisar algumas reações eletródicas. Uma fina camada de um polímero condutor, depositada sobre a superfície de um eletrodo substrato, é capaz de aumentar a cinética de processos eletródicos de algumas espécies em solução.

Em eletrodos modificados por polímeros condutores, pelo menos três processos devem ser considerados durante a conversão eletrocatalítica das espécies em solução. O primeiro deles é a transferência heterogênea de elétrons entre o eletrodo e o filme de polímero condutor e a transferência de elétrons no interior do filme polimérico. Como sabido, esta transferência de elétrons é acompanhada pelo movimento compensador de cargas anódicas e moléculas de solvente dentro do filme de polímero condutor, assim como por possíveis mudanças conformacionais da estrutura do polímero. A velocidade deste processo é determinada por muitos fatores, dentre eles, a condutividade elétrica do filme polimérico, a taxa de intercâmbio entre os elétrons das cadeias e/ou “clusters” do polímero e o movimento de ânions no interior do filme. O segundo processo é a difusão das espécies em solução para a zona de reação, onde a conversão eletrocatalítica ocorre. Quando comparada a reações eletródicas simples, este processo pode ser mais complicado em casos em que a conversão eletrocatalítica ocorre dentro do filme, onde a difusão das espécies em solução e a possível interação eletrostática destas espécies com o polímero devem ser consideradas. Por último, a reação química heterogênea acontece entre a espécie em solução e o polímero condutor (*Malinauskas, 1999*).

Tanto do ponto de vista prático quanto do teórico, a questão sobre o local em que o processo eletrocatalítico ocorre é de interesse primordial. Se a transferência de carga dentro da camada do polímero condutor ocorre mais rápido do que a transferência de massa das espécies reagentes e suas conversões eletroquímicas, o processo eletrocatalítico deve ocorrer na superfície mais externa da interface eletrodo/polímero condutor. Numa situação oposta, ou seja, se a transferência de massa e a reação eletroquímica ocorrem mais rápido do que a

transferência de elétron no polímero condutor, então o processo eletrocatalítico ocorre na interface interna substrato/polímero condutor, supondo-se assim que a permeabilidade da camada porosa de polímero condutor é suficientemente alta para que as espécies reagentes e os íons em solução penetrem. Por fim, se ambos os processos descritos acima ocorrem em taxas comparáveis, o processo catalítico está então localizado dentro do filme de polímero condutor. A profundidade da zona de reação dentro da camada de polímero condutor será então determinada, neste caso, pelo balanço entre as transferências de carga e de massa, assim como pela taxa de conversão eletrocatalítica (*Malinauskas e Holze, 1998<sup>A</sup>; Malinauskas, 1999*).

Levi e Pisarevskaya (*apud Malinauskas e Holze, 1998<sup>A</sup>*) concluíram que a redução catódica de espécies inorgânicas ocorre na interface polímero/solução, exceto para espécies negativamente carregadas, as quais causam uma onda adicional no voltamograma cíclico devido justamente à reação ocorrendo na interface substrato/polímero.

Confirmando a afirmação de Levi e Pisarevskaya (*apud Malinauskas e Holze, 1998<sup>A</sup>*), resultados obtidos por *Wang e Rajeshwar (1997)* na redução de Cr(VI), utilizando um filme de polipirrol depositado sobre carbono vítreo, mostraram que a permeação do Cr(VI) no interior da matriz microporosa do polipirrol era demasiadamente fácil, de maneira que a redução direta deste íon sobre a interface eletrodo suporte/filme polimérico deve ser considerada. Em potenciais de eletrodo em que a matriz de polipirrol era cataliticamente ativa, a reação paralela entre sítios do polímero reduzido e Cr(VI) é a etapa limitante do processo. A potenciais mais negativos, a condutividade eletrônica do polipirrol era eliminada pela degradação, assim como a percolação de cargas através da matriz polimérica limitava a taxa de reação catalítica.

Vários exemplos da utilização da polianilina como um material eletrocatalítico são citados por *Mandic e Duic (1996)*. Dentre os vários sistemas redox catalisados pela polianilina, o processo de oxidação da hidroquinona recebeu bastante atenção, sendo que a densidade de corrente de troca observada para este processo foi duas vezes superior quando comparada com a não utilização do filme de polianilina. Observou-se também que à medida que o filme de

polianilina era utilizado seu efeito eletrocatalítico sofria uma leve diminuição (Büttner e Holze, 2001). Num estudo sobre o efeito de substituintes na polianilina também para a reação quinona/hidroquinona, Malinauskas e Holze (1996) constataram que a poli(2-metil-anilina) apresentava melhor estabilidade e maior efeito eletrocatalítico entre as demais estudadas. Os autores também verificaram que alguns polímeros derivados da polianilina podem piorar ou até mesmo inibir processos redox, como é o caso dos derivados da dimetil-anilina. Andreev (1999) utilizou filmes de polianilina como eletrocatalisadores das reações de oxidação do ácido fórmico e do metanol, porém seus resultados foram negativos porque na região em que a PANI é estável estes compostos orgânicos não sofrem nenhum processo de oxidação.

### 2.5.2. Proteção catódica do filme de PANI para a redução de Cr(VI)

Como observado em alguns trabalhos (Malinauskas e Holze, 1998<sup>A,B</sup> e 1999), a redução de cromo hexavalente utilizando filmes de polianilina em potenciais de circuito aberto faz com que haja a oxidação irreversível da PANI, caracterizando assim a sua degradação. Contudo, realizando espectrometria UV-Vis *in situ* da redução de dicromato em eletrodos modificados com polianilina, Malinauskas e Holze (1998<sup>B</sup> e 1999) constataram que, mantendo-se o eletrodo recoberto com PANI, em uma solução contendo dicromato, sob um potencial em que a leucoesmeraldina existe, o espectro obtido é similar ao espectro característico para a forma leucoesmeraldina da PANI, isto é, o espectro é similar ao obtido a um potencial de 0,2 V vs. ERH em uma solução sem íons dicromato. Durante a eletrólise por 1 hora o espectro não se alterou, indicando que a PANI está sempre presente na sua forma reduzida sob as condições utilizadas. Em contrapartida, observou-se que a banda de absorbância do dicromato diminuiu de altura durante a eletrólise, indicando claramente que a redução do dicromato está ocorrendo. Foi calculado através dos espectros de UV-Vis que a concentração dos íons dicromato diminuiu 22% nas condições estudadas, o que representa um decréscimo 2 a 3 vezes maior do que o obtido em condições de circuito aberto, isto é, na situação em que ocorre a oxidação irreversível do filme de PANI. Após

a interrupção da eletrólise a 0,2 V vs. ERH, os autores observaram que o espectro do filme de PANI muda imediatamente para aqueles característicos de altos valores de potencial em que a destruição do filme polimérico acontece.

*Malinauskas e Holze (1998<sup>B</sup> e 1999)*, com base nos resultados obtidos em seus experimentos, deduziram a seguinte seqüência de reação. A leucoesmeraldina é oxidada pelos íons dicromato, porém, aplicando-se simultaneamente um potencial de eletrodo de 0,2 V vs. ERH, o filme de PANI é concomitantemente reduzido à sua forma de leucoesmeraldina. Como resultado, uma taxa líquida de eletroredução dos íons dicromato passa a ocorrer no eletrodo modificado, sendo que o filme de polianilina atua como um eletrocatalisador segundo a seqüência de reações apresentadas. Uma vez que o filme de PANI estava presente na sua forma reduzida, conclui-se então que a reação química redox entre dicromato e PANI era a etapa determinante do processo, enquanto que a redução catódica do filme de PANI ocorria relativamente rápido. A constatação relatada acima coincide com os resultados obtidos por *Wang e Rajeshwar (1997)* para a redução de dicromato utilizando polipirrol.

A aplicação de outros potenciais de eletrodo, tal como 0,8 V (vs. ERH), ao filme de PANI em solução de dicromato levou a um espectro aproximadamente similar ao observado para o potencial de eletrodo de 0,2 V (vs. ERH), com a exceção de que o espectro da PANI para altos valores de comprimento de onda mostra que a polianilina está presente na sua forma semi-oxidada, ou seja, na sua forma esmeraldina. Contudo, a diminuição da banda de absorbância para o dicromato ocorre a uma taxa similar à obtida para um potencial de eletrodo de 0,2 V (vs. ERH). Este fato indica que a redução catódica do dicromato sobre o eletrodo modificado com PANI ocorre a uma taxa independente do potencial aplicado, dentro da faixa de valores estudada por *Malinauskas e Holze (1998<sup>B</sup> e 1999)* (0,2 a 0,8 V vs. ERH). Desde que o espectro da PANI para a região de altos valores de comprimento de onda não diferiu significativamente daquele obtido em um eletrólito suporte isento de dicromato, conclui-se então que, também para o caso da PANI na sua forma esmeraldina, a reação entre o dicromato e o polímero é a etapa determinante do processo (*Malinauskas e Holze, 1998<sup>B</sup> e 1999*).

## 2.6. Engenharia Eletroquímica

A relação existente, tanto de modo direto como indireto, entre processos industriais com o conhecimento de Eletroquímica perfaz a Engenharia Eletroquímica. Em geral, pode-se considerar que a Engenharia Eletroquímica proporciona métodos para o projeto e operação otimizados de processos eletroquímicos industriais de tamanho suficiente para combinar demanda de mercado sob condições razoáveis de economia e retorno de investimento, usando conhecimento científico e tecnológico de muitos campos relacionados (*Pletcher e Walsh, 1990*).

O projeto, caracterização e operação de unidades e processos eletrolíticos são os principais objetivos da Engenharia Eletroquímica. Este campo pode ser considerado como um ramo relativamente novo da Engenharia Química; entretanto, inerentemente ele está relacionado a muitas outras áreas, incluindo Tecnologia de Materiais e Ciência de Superfícies. A Engenharia Eletroquímica deve, em geral, considerar aspectos de Eletroquímica Fundamental, Eletroquímica de escala industrial e a essencial ligação entre ambas, a qual se denomina Tecnologia Eletroquímica (*Pletcher e Walsh, 1990*).

A reação eletroquímica é um processo unitário que ocorre no eletrodo de trabalho, onde oxidação e redução podem ocorrer. A eletricidade efetua a oxidação-redução. O fato de que a eletricidade é um reagente "limpo" faz com que seu uso em processos industriais seja cada vez mais desejado do ponto de vista da proteção ambiental.

### 2.6.1. Reatores eletroquímicos

Existem diversas configurações e projetos de reatores eletroquímicos. A Figura 12 mostra as principais classes de eletrodos bi e tridimensionais, em função da geometria e da fluidodinâmica.

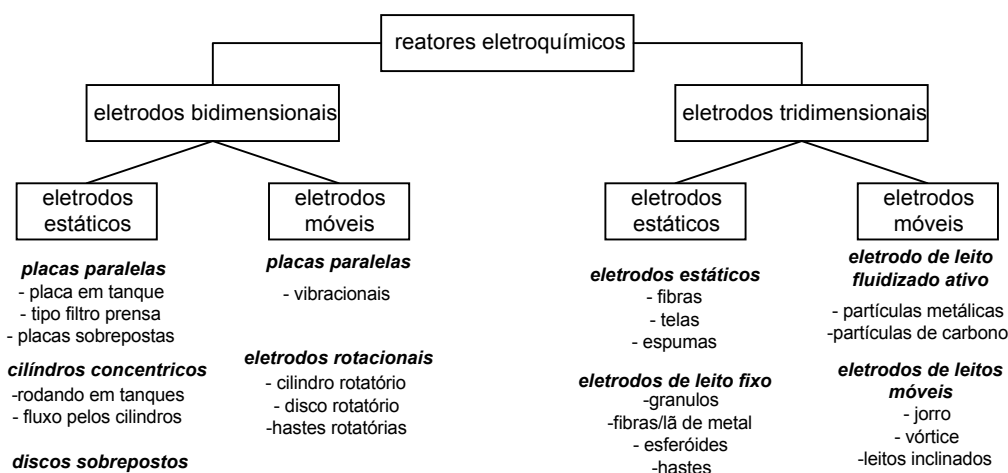


Figura 12. Classificação de reatores eletroquímicos em função da geometria do eletrodo e da fluidodinâmica (Rajeshwar e Ibañez, 1997).

Os reatores eletroquímicos podem ser operados de duas maneiras distintas:

- 1) galvanostaticamente, ou seja, a corrente aplicada é mantida constante, ou então
- 2) potenciostaticamente, em que o processo opera a potencial constante. O modo galvanostático torna o processamento mais rápido; entretanto, quando a concentração atinge baixos valores ocorre uma diminuição da eficiência de corrente e um conseqüente aumento do consumo energético devido principalmente ao desvio de uma parcela da corrente para reações paralelas, como a de desprendimento de hidrogênio. No modo potenciostático, a eficiência de corrente permanece num patamar constante, contudo o tempo de processamento pode tornar-se demasiadamente grande (Stankovic e Wragg, 1995).

Dentre os principais parâmetros quantitativos utilizados para avaliação da performance de um reator eletroquímico pode-se destacar: a eficiência de corrente (EC), o consumo energético CE) e o rendimento espaço-tempo ( $Y_{e-t}$ ). A eficiência de corrente expressa o rendimento químico da célula e no caso da eletroredução de íons metálicos é definida como a razão entre a carga usada para a redução dos íons metálicos e a carga total fornecida, ou em outras palavras, é a razão entre a quantidade de íons metálicos reduzidos e a quantidade de íons metálicos que teriam sido reduzidos se toda a corrente aplicada à célula fosse utilizada para a redução (dada pela lei de Faraday). Tem-se então:

$$EC = \frac{100 \cdot z \cdot F}{M \cdot I} \cdot \frac{dm}{dt} \quad (18)$$

onde:

EC = Eficiência de corrente no instante t (%);

$\frac{dm}{dt}$  = variação de massa do íon reduzido com o tempo no instante t ( $\text{g s}^{-1}$ );

z = número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica (z = 3 para a redução de Cr(VI) a Cr(III));

F = constante de Faraday ( $96487 \text{ A.s.mol}^{-1}$ );

I = corrente aplicada (A);

M = massa molar do íon ( $51,996 \text{ g.mol}^{-1}$ , para o cromo).

O consumo energético (CE), Equação 19, expressa a quantidade de energia consumida no processo para obter-se uma unidade de massa do produto.

$$CE = \frac{2,78 \cdot 10^{-4} \cdot I \cdot \Delta U}{\frac{dm}{dt}} \quad (19)$$

A Equação 19 pode ainda ser escrita em função da eficiência de corrente da seguinte forma:

$$CE = \frac{2,78 \times 10^{-2} \cdot z \cdot F \cdot \Delta U}{EC \cdot M} \quad (20)$$

onde:

CE = consumo energético no instante t ( $\text{kWh.kg}^{-1}$ );

$\Delta U$  = queda de tensão elétrica na célula no instante t (V).

As constantes  $2,78 \times 10^{-4}$  e  $2,78 \times 10^{-2}$ , das Equações 19 e 20, respectivamente, têm unidade de  $\text{h s}^{-1}$ .



O rendimento espaço-tempo ( $Y_{e-t}$ ) relaciona a quantidade de produto obtido por unidade de volume em uma unidade de tempo e é dado por (*Pletcher e Walsh, 1990*):

$$Y_{e-t} = \frac{EC \cdot i \cdot A \cdot M}{10^5 \cdot z \cdot F \cdot V_R} \quad (21)$$

onde:

$A$  = área superficial do eletrodo ( $m^2$ );

$i$  = densidade de corrente elétrica aplicada à célula ( $A \cdot m^{-2}$ );

$V_R$  = volume do reator ( $m^3$ ).

A eficiência de corrente está ligada tanto à seletividade da reação quanto à efetividade do processo, os quais podem ser correlacionados com custos operacionais e de capital.

Quanto ao consumo energético, este está claramente relacionado aos custos operacionais, enquanto o rendimento espaço-tempo está ligado ao custo da célula. Porém, algumas vezes o custo da célula é apenas uma pequena fração do custo total da planta (*Silva, 2000*).

Para processos eletroquímicos em que o íon está presente em soluções diluídas, o eletrodo convencional plano se mostra ineficaz, pois apresenta pobre cinética de transferência de massa, levando o sistema a ter baixa eficiência de corrente e alto consumo energético. Como tentativa de sanar estas deficiências, surgiram no final da década de 60 os eletrodos porosos ou tridimensionais, os quais têm se mostrado adequados para aplicações em diferentes áreas, tais como eletrossíntese orgânica, tratamento de efluentes, obtenção de metais, entre outras.

### 2.6.2. Eletrodos tridimensionais

O principal diferencial entre um eletrodo convencional plano (ou bidimensional) e o denominado tridimensional reside no fato de que este último possui um acréscimo de área superficial específica através do uso de cátodos e/ou

ânodos porosos. Enquanto no primeiro a reação se processa na superfície de um plano, no segundo a reação ocorre sobre a área superficial proporcionada pelo volume da matriz porosa, daí o nome de eletrodo tridimensional.

Eletrodos bidimensionais existem principalmente na forma de placas e de telas e também são assim denominados devido ao fato da distribuição de corrente e potencial poder ser considerada somente em duas dimensões (Figura 13a).

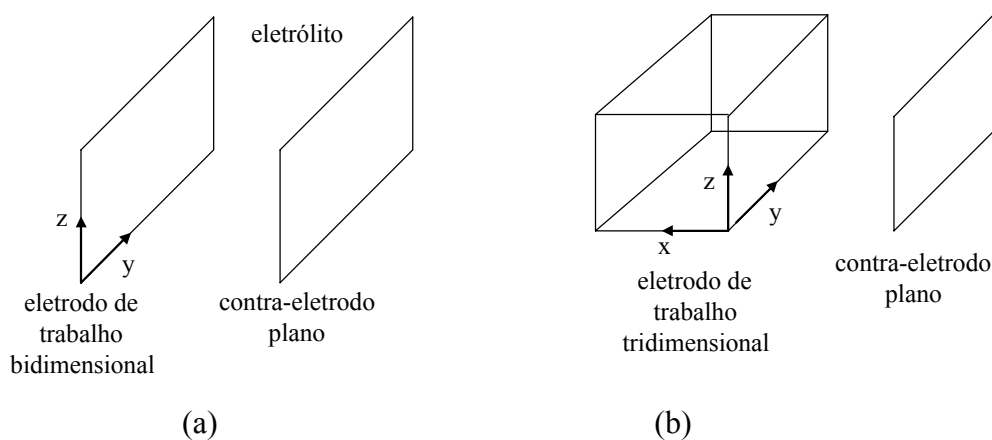


Figura 13. Eletrodos a) bidimensional e b) tridimensional (*Goodridge e Scott, 1995*).

A principal vantagem da célula bidimensional recai em sua simplicidade de construção e operação, porém apresenta naturalmente uma limitação de área de eletrodo disponível para a reação de interesse. Visando superar esta desvantagem dos eletrodos planos, surgiram então os reatores que empregam eletrodos porosos ou ditos tridimensionais (Figura 13b).

Eletrodos tridimensionais têm sido considerados promissores devido, principalmente, à sua grande área superficial específica e às altas taxas de transferência de massa, o que os torna ideais para a redução de íons metálicos em soluções diluídas (*Pletcher e Walsh, 1990*).

Dentre a gama de reatores mostrados na Figura 12, este trabalho trata especificamente do eletrodo tridimensional estático, o qual é constituído por uma matriz porosa condutora. Este eletrodo se diferencia dos eletrodos de leito fixo particulado por possuir uma maior porosidade e não apresentar descontinuidade elétrica da fase sólida. São exemplos de eletrodos tridimensionais estáticos o

carbono vítreo reticulado (CVR), o eletrodo de feltro de grafite (EFG) e as esponjas metálicas (níquel, cromo, titânio etc.). Neste trabalho utilizou-se especificamente o CVR. As reações eletroquímicas ocorrem sobre a superfície da matriz porosa pela aplicação de uma corrente elétrica que é fornecida ao eletrodo poroso através de um alimentador de corrente em contato com o mesmo. O circuito elétrico é completado utilizando-se um contra-eletrodo (ânodo) confeccionado, de preferência, em material inerte. Em geral o eletrodo e o contra-eletrodo são separados por uma membrana permeável aos íons em solução (diafragma), a qual impede o contato elétrico direto entre ambos, evitando assim o curto-circuito do sistema.

Com relação ao aspecto construtivo, os eletrodos tridimensionais podem apresentar duas configurações diferentes com relação às direções de fluxo de eletrólito e corrente, como pode ser observado na Figura 14. O arranjo de fluxos de corrente e eletrólito paralelos (“flow-through electrodes”) é freqüentemente conveniente em estudos de laboratório, pois a espessura do leito é limitada pela distribuição irregular de potencial e corrente, que concentra a maior parte da reação em uma pequena região próxima ao contra-eletrodo, dificultando, principalmente, o aumento de escala. A configuração mais extensamente utilizada é a de fluxos de corrente e eletrólito perpendiculares (“flow-by electrode”), por proporcionar maiores tempos de residência, maiores conversões por passo e possuir uma distribuição de potencial/corrente mais uniforme do que a configuração paralela (Pletcher e Walsh, 1990).

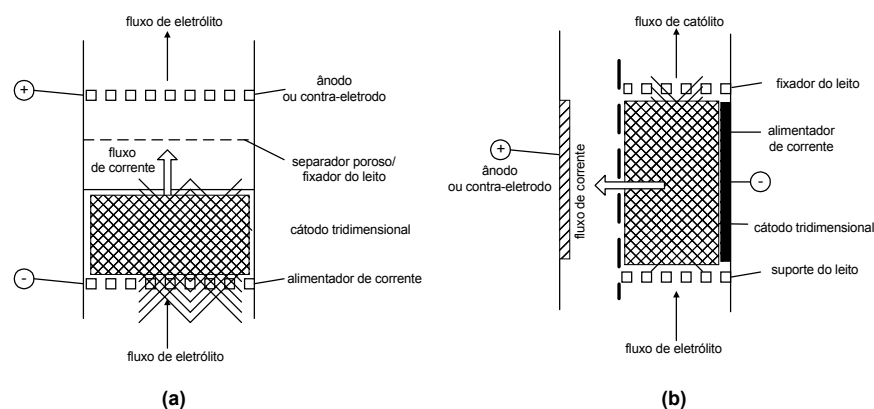


Figura 14. Configurações de fluxos de corrente e eletrólito: a) eletrodo de fluxos paralelos; b) eletrodo de fluxos perpendiculares (Pletcher e Walsh, 1990).

### 2.6.3. Cinética eletroquímica

A Figura 15 ajuda a entender melhor os fenômenos relacionados à corrente e ao potencial e seus efeitos sobre a cinética das reações.

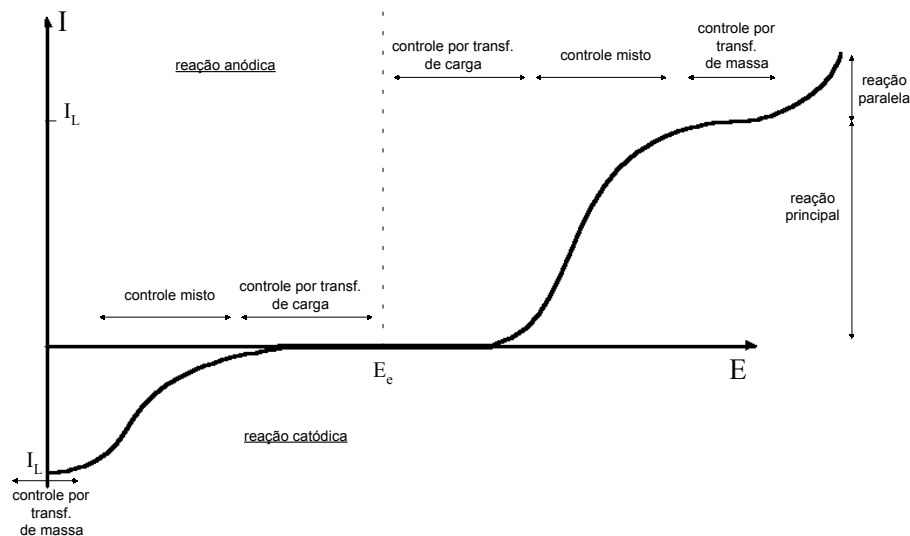


Figura 15. Curva de corrente em função do potencial (*Pletcher e Walsh, 1990*).

O aumento da corrente elétrica imposta ao sistema faz com que o potencial aumente, ocorrendo assim três regiões distintas. Quando baixas correntes são aplicadas a reação se dá por controle ativado, ou seja, toda a carga fornecida ao sistema reage imediatamente com os íons presentes em solução e a limitação do processo se dá pela transferência de carga. Quando a reação ocorre sob controle de transferência de massa significa que não basta apenas a existência de carga disponível para a reação, mas também a existência do íon que deve estar presente na superfície do eletrodo para que a reação ocorra. O transporte de massa em sistemas eletroquímicos pode ocorrer de três maneiras: difusão, migração ou convecção (ver Equação 22).

A terceira região é chamada de controle misto e é aquela em que tanto a transferência de massa quanto a transferência de carga exercem influência sobre o processo eletroquímico.

Ao se aumentar a corrente aplicada ao sistema atingir-se-á um patamar no qual a reação ocorre sob controle de transferência de massa. Quando atinge-se esta região, a corrente é chamada de corrente limite e é com este valor de corrente aplicada que se obtém as maiores taxas de reação, com eficiência de corrente de 100%, para um sistema específico. Quando se aplicam correntes superiores à limite começam a surgir reações paralelas que são favorecidas pela existência de potenciais muito negativos ou muito positivos.

O caso ideal de operação de um reator eletroquímico seria fazê-lo funcionar apenas em corrente limite. Entretanto, esta última sofre influência de diversas variáveis de processo, tais como velocidade de escoamento, concentração, temperatura e condutividade do eletrólito.

#### 2.6.4. Modelagem matemática do comportamento concentração-tempo para o processo eletroquímico de redução de íons metálicos

Um modelo matemático é composto por um conjunto de equações que descrevem um sistema, mediante simplificações adotadas, visando um objetivo determinado, normalmente a simulação e otimização desse sistema. Em geral, no processo de modelagem o sistema é dividido em subsistemas, cada subsistema é modelado separadamente e o conjunto das equações obtidas compreende, então, todo o sistema (*Silva, 2000*). O modelo apresentado a seguir se aplica ao sistema eletroquímico dividido em dois subsistemas constituídos pela fase sólida (eletrodo) e fase fluida (eletrólito) (*Gubulin, em Freire e Silveira, 1998*).

Primeiramente são apresentadas as equações constitutivas:

$$C_k \cdot \vec{v}_k = -D_k \cdot \nabla C_k + C_k \cdot \vec{v} - z_k \cdot F \cdot C_k \cdot \mu_k \cdot \nabla \phi_s \quad (22)$$

$$\vec{i}_s = -\sum_k F \cdot \frac{z_k}{M_k} \cdot D_k \cdot \nabla C_k - \sigma_s \cdot \nabla \phi_s \quad (23)$$

$$\vec{i}_m = -\sigma_m \cdot \nabla \phi_m \quad (24)$$

Nas Equações 22, 23 e 24 o subíndice  $k$  refere-se à espécie química de interesse,  $D$  é o coeficiente de difusão do íon,  $v$  a velocidade de escoamento do eletrólito,  $C$  a concentração,  $\mu$  a mobilidade iônica,  $\phi_s$  e  $\phi_m$  são, respectivamente, o potencial elétrico da fase fluida e da fase sólida,  $i_s$  e  $i_m$  as densidades de corrente elétrica das fases fluida e sólida, respectivamente,  $\sigma_s$  é a condutividade da solução e  $\sigma_m$  a condutividade do eletrodo.

Os termos difusivo ( $D_k \nabla C_k$ ) e de migração iônica ( $z_k \cdot F \cdot C_k \cdot \mu_k \nabla \phi_s$ ) não foram considerados na modelagem, pois admitiu-se que o termo convectivo é bastante superior aos demais, uma vez que o processo é conduzido em condições de altas velocidades de escoamento e com uma concentração de eletrólito suporte suficiente para eliminar efeitos de migração iônica.

Considerando-se a fase sólida como um meio contínuo, sua condutividade foi considerada infinita e, conseqüentemente, o potencial elétrico desta fase considerado constante. Esta hipótese é verdadeira para materiais bastante condutores como é o caso dos metais e do carbono vítreo.

Feitas estas considerações iniciais prossegue-se então com um balanço de massa, na fase líquida, do sistema reator/tanque, Equação 25, considerando-se o sistema com circulação do eletrólito em circuito fechado e reator de fluxo pistonado como esquematizado na Figura 16.

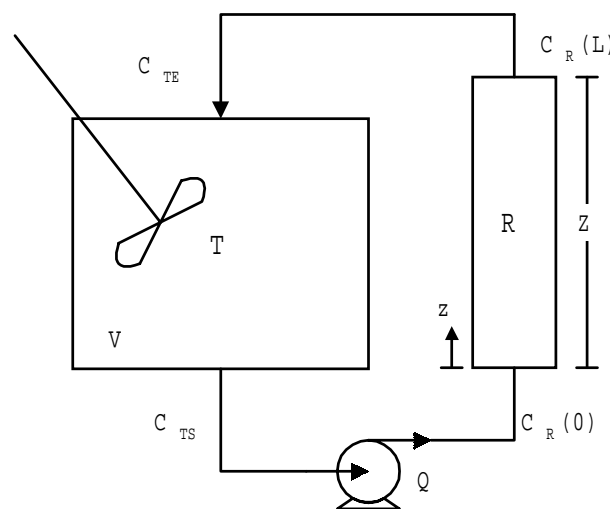


Figura 16. Representação esquemática do sistema com recirculação contínua e reator de escoamento pistonado.

$$\frac{\partial[\varepsilon.C_k]}{\partial t} + \text{div}[\varepsilon.C_k.v_k] = \varepsilon.R_k \quad (25)$$

Na Equação 25,  $\varepsilon$  é a porosidade do eletrodo e  $R$  é a taxa de reação por unidade de volume.

O modelo para o tanque (reservatório de eletrólito), Equação 26, consiste simplesmente num balanço de massa considerando-se o tanque perfeitamente agitado e sem reação.

$$V \frac{dC_T}{dt} = Q.(C_{TE} - C_{TS}) \quad (26)$$

$$C_T \equiv C_{TS}$$

ou

$$\frac{dC_T}{dt} = -\frac{1}{\tau} \cdot (C_T - C_{TE}) \quad (27)$$

onde

$$\tau = \frac{V}{Q} \quad (28)$$

é o tempo de residência,  $V$  corresponde ao volume de eletrólito e  $C_T$ ,  $C_{TE}$  e  $C_{TS}$  são as concentrações no tanque, na entrada e na saída do tanque, respectivamente.

Algumas considerações simplificadoras adotadas foram  $\varepsilon$ ,  $D_{ks}$ ,  $\sigma_s$ ,  $\sigma_m$  e  $v$  constantes. Considerou-se também regime pseudo-permanente no conjunto tanque/reator.

Do balanço de massa, considerando-se apenas variação de concentração na direção  $z$ , obtém-se:

$$-D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + v \cdot \frac{\partial C}{\partial z} = R \quad (29)$$

Supondo que a convecção é muito maior que a difusão e a dispersão, então:

$$v \cdot \frac{dC}{dz} = R \quad (30)$$

Quanto à cinética, serão consideradas aqui somente as cinéticas de controle por ativação (Equação 31) e de corrente limite (Equação 32). A cinética de controle misto não foi considerada por não haver um modelo simples que a represente.

$$i = i_0 \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{RT} \cdot \eta\right) \quad (31)$$

$$i_{\text{lim}} = \frac{z_k F}{M_k} \cdot \frac{D}{\delta} \cdot C \quad (32)$$

onde  $\frac{D}{\delta} \equiv k_m$  é coeficiente de transporte de massa,  $\delta$  a espessura da camada limite hidrodinâmica,  $i$ ,  $i_0$  e  $i_{\text{lim}}$  são, respectivamente, a densidade de corrente, a densidade de corrente de troca e a densidade de corrente limite,  $\alpha$  é o coeficiente de transferência de carga e  $\eta$  o sobrepotencial.

A equação de Butler-Volmer (Equação 31) foi escrita somente em termos de seu componente catódico pois foi assumida a hipótese de que a reação anódica não estava presente. A cinética de redução de íons metálicos sob condições de controle ativado também pode ser representada de uma forma mais simples (Equação 33) supondo que se conheça a eficiência de corrente no período de controle por ativação ( $EC^{\text{at}}$ ). A eficiência de corrente é constante neste período,



ou seja, independe da concentração das espécies reagentes, porque o processo é controlado somente pela transferência de elétrons.

$$C = C_0 - \left( \frac{EC^{at} \cdot I \cdot M_k}{100 \cdot V \cdot z_k \cdot F} \right) \cdot t \quad (33)$$

Na Equação 33,  $C_0$  é a concentração inicial da espécie  $k$  na solução.

Para a cinética de controle por corrente limite, a substituição das Equações 32 e 34 na Equação 30 fornece a Equação 35 com sua respectiva condição de contorno (Equação 36). A taxa de reação escrita na Equação 34 expressa a variação de massa da espécie química  $k$  por unidades de volume e tempo.

$$R = i_k^* \cdot a_e \cdot \frac{M_k}{z_k F} \quad (34)$$

$$v \cdot \frac{dC}{dz} = -k_m \cdot a_e \cdot C \quad (35)$$

$$z = 0 \rightarrow C = C_R(0) \quad (36)$$

Nas Equações 34 a 36,  $i^*$  é a densidade de corrente correspondente à cinética adotada,  $a_e$  a área superficial específica e  $C_R$  a concentração no reator.

Integrando-se a Equação 35 obtém-se a Equação 37, que descreve a variação de concentração da espécie reagente ao longo da direção  $z$  do eletrodo.

$$C_R = C_R(0) \cdot \exp\left(-\frac{k_m \cdot a_e}{v} \cdot z\right) \quad (37)$$

Na saída do reator tem-se  $z = Z$ , portanto

$$C_R = C_R(0) \cdot \exp\left(-\frac{k_m \cdot a_e}{v} \cdot Z\right) \quad (38)$$

A Equação 38 também pode ser escrita da seguinte forma,

$$C_R(Z) - C_R(0) = -C_R(0) \cdot \left[ 1 - \exp\left(-\frac{k_m \cdot a_e}{v} \cdot Z\right) \right] \quad (39)$$

mas,

$$C_R(0) = C_R(z=0) \equiv C_T \quad (40)$$

e

$$C_R(Z) = C_R(z=Z) \equiv C_{TE} \quad (41)$$

Substituindo-se as Equações 40 e 41 na Equação 39 obtém a Equação 42, que substituída na Equação 27 fornece então a Equação 43.

$$C_{TE} - C_T = -C_T \cdot \left[ 1 - \exp\left(-\frac{k_m \cdot a_e}{v} \cdot Z\right) \right] \quad (42)$$

$$\frac{dC_T}{dt} = -\frac{C_T}{\tau} \cdot \left[ 1 - \exp\left(-\frac{k_m \cdot a_e}{v} \cdot Z\right) \right] \quad (43)$$

$$t = 0 \rightarrow C_T = C_0 \quad (44)$$

A integral da Equação 43 com a condição de contorno adequada (Equação 44) fornece a Equação 45, a qual expressa a variação de concentração em função do tempo de processamento.

$$C = C_0 \cdot \exp\left\{-\frac{1}{\tau} \cdot \left[ 1 - \exp\left(-\frac{k_m \cdot a_e}{v} \cdot Z\right) \cdot t \right]\right\} \quad (45)$$

O modelo mostrado acima é aplicável principalmente quando o comprimento do reator no sentido do escoamento é muito grande ou então a taxa de reação é muito rápida, ocasionando desta maneira uma variação apreciável da concentração ao longo de z.

No caso de um reator de comprimento suficientemente pequeno ou então de processo em que a taxa de reação é suficientemente lenta, poder-se-á então desprezar a variação da concentração ao longo do comprimento  $z$ . Assim sendo, a modelagem passa a ser mais simples. Considerando-se um reator como de mistura perfeita (CSTR) tem-se:

$$V \cdot \frac{dC(t)}{dt} = A \cdot k_m \cdot (C'(t) - C(t)) \quad (46)$$

com condição de contorno:  $t = 0 \rightarrow C(0) = C_0$ , sendo que  $C'$  é a concentração do íon na superfície do eletrodo.

Assumindo-se novamente cinética de corrente limite, então  $C'(t) \approx 0$  e a integral da Equação 46 fornece:

$$C = C_0 \cdot \exp\left(\frac{k_m A}{V} \cdot t\right) \quad (47)$$

### 2.6.5. Distribuição de potencial elétrico em eletrodos porosos

O conhecimento da distribuição de potencial elétrico no interior de um eletrodo poroso é de fundamental importância para o entendimento dos fenômenos eletroquímicos que ocorrem neste tipo de eletrodos e, conseqüentemente, é importante para o projeto adequado do eletrodo poroso.

Existem diversos trabalhos que se dedicaram à modelagem dos eletrodos porosos, dentre os quais pode-se citar os de *Olive e Lacoste (1980)*, *Sun et al. (1995)*, *Doherty et al. (1996)* e *Gubulin (em Freire e Silveira, 1998)*. Embora estes modelos sejam bastante completos (e muitas vezes complexos) para a previsão do perfil de potencial, sua utilização de maneira quantitativa é bastante restrita devido à necessidade do conhecimento de parâmetros que muitas vezes são ajustados a partir de curvas experimentais de perfil de potencial. Parâmetros elétricos, tais como a condutividade efetiva da solução eletrolítica e do eletrodo, e

parâmetros hidrodinâmicos como a tortuosidade do meio poroso, muitas vezes são de difícil determinação, fazendo com que os perfis de potencial obtidos através de modelos sejam utilizados principalmente para uma análise qualitativa dos processos que ocorrem no interior do eletrodo.

Os modelos existentes consideram a existência de um perfil de potencial elétrico na fase líquida e na fase sólida conforme mostrado na Figura 17. O potencial de eletrodo ( $E$ ) consiste na diferença entre o potencial da fase sólida ( $\phi_m$ ) e o potencial da fase líquida ( $\phi_s$ ). Como a taxa de reação é uma função do sobrepotencial ( $\eta$ ) definido como a diferença entre o potencial ( $E$ ) e o potencial de equilíbrio,  $E_{eq}$ . (potencial quando  $I = 0$ ), existem portanto no interior de um eletrodo poroso, ao longo da direção do campo elétrico, zonas com diferentes atividades eletroquímicas.

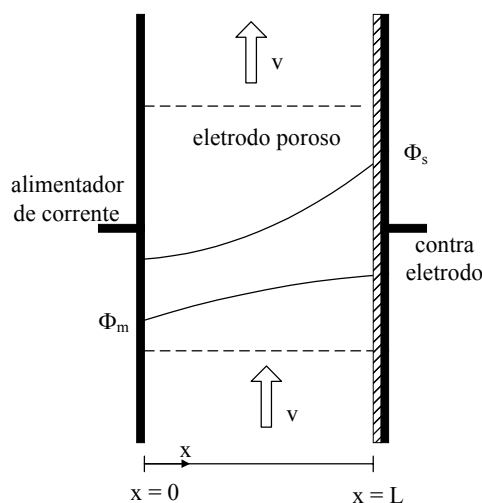


Figura 17. Representação da distribuição de potencial num eletrodo poroso.

Vários autores se dedicaram à medida experimental de perfis de potencial em eletrodos porosos, dos quais pode-se citar *Hutin e Coeuret (1977)*, *Goodridge e Vance (1977, 1979)*, *German e Goodridge (1976)*, *Gaunand e Coeuret (1978)* e *Ponte et al. (1994)*. Perfis típicos obtidos por *Hutin e Coeuret (1977)* e reproduzidos por *Ponte et al. (1994)* são mostrados na Figura 18. Estes perfis foram obtidos para um eletrodo composto por partículas cilíndricas de cobre nas configurações fixa ( $\varepsilon = 0,43$ ) e fluidizada. Nota-se que para o leito fluidizado existem zonas de sobrepotencial positivo, ou seja, zonas em que ocorre a reação

de dissolução das partículas de cobre. A dissolução da matriz porosa de cobre foi observada também em leitos fixos por *Ruotolo e Gubulin (2002)*.

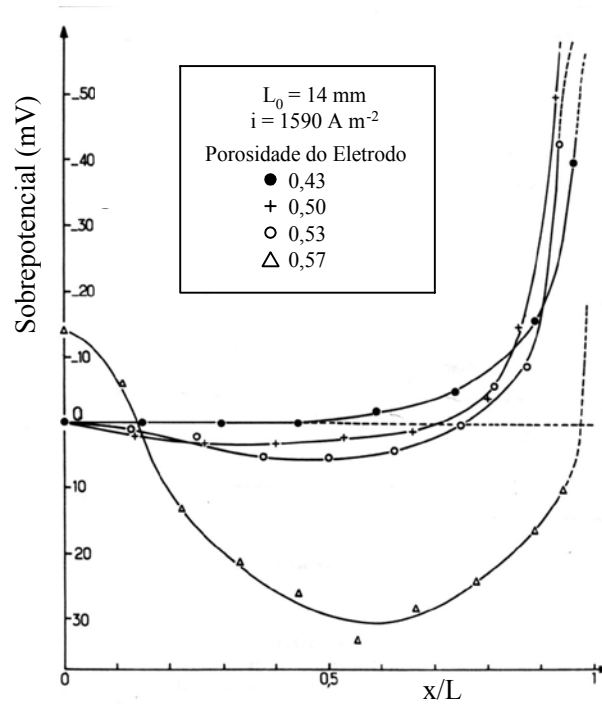


Figura 18. Distribuição de sobrepotencial no interior do eletrodo poroso mostrando a influência da porosidade do leito (*Hutin e Coeuret, 1977*).

Diante do que foi brevemente apresentado, fica patente a necessidade do conhecimento da atividade eletroquímica no interior de um eletrodo poroso para um dimensionamento otimizado do mesmo.

## **CAPÍTULO 3**

### **MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste capítulo são apresentados os equipamentos e demais materiais utilizados para a realização deste trabalho. Também são apresentados os procedimentos utilizados para a obtenção dos dados experimentais e a metodologia de tratamento destes dados de maneira a deixá-los numa forma em que se pudesse avaliar o desempenho do reator eletroquímico tanto do ponto de vista operacional como do ponto de vista de projeto.

#### **3.1. Materiais**

##### **3.1.1. Equipamentos**

Inicialmente os experimentos foram realizados com um pequeno volume de eletrólito utilizando-se a montagem experimental mostrada na Figura 19. O reator reator é mostrado mais detalhadamente na Figura 20. No caso destes experimentos, a síntese do polímero condutor foi feita no mesmo reator utilizado para a redução do Cr(VI), tomando-se a precaução de limpá-lo adequadamente entre uma reação e outra. A síntese era realizada em fluxo com o objetivo de se renovar continuamente o monômero no interior do reator.

Os componentes do sistema da Figura 19 são: bomba peristáltica para a movimentação do eletrólito; potenciostato (EcoChemie, modelo PGSTAT30) para imposição de uma corrente ou potencial; reator eletroquímico; Erlenmeyer contendo o eletrólito e espectrofotômetro UV-Vis da Amersham Pharmacia, modelo ULTROSPEC 2100pro com cubeta de fluxo para análise “on line” da concentração de Cr(VI) ( $\lambda = 350 \text{ nm}$ ).

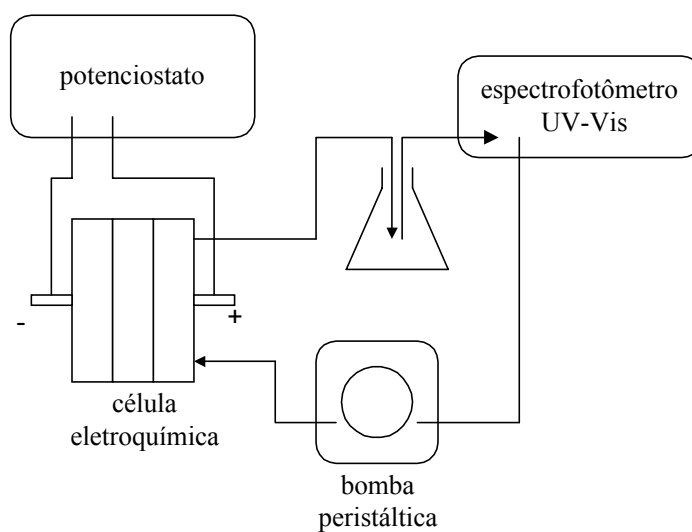


Figura 19. Sistema utilizado nos experimentos iniciais.

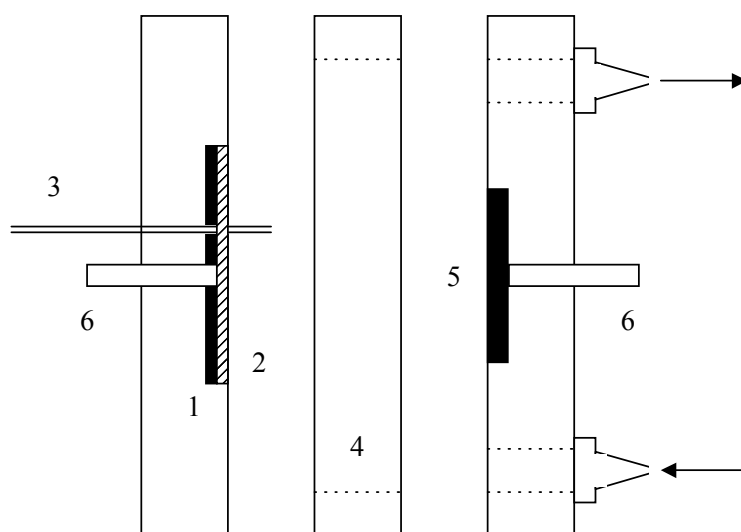


Figura 20. Reator utilizado nos experimentos iniciais. 1) contra-eletródo; 2) separador; 3) capilar de Luggin; 4) placa para passagem do eletrólito; 5) alimentador de corrente e 6) contatos elétricos.

O reator mostrado na Figura 20 era composto por placas de acrílico que eram justapostas e presas para então formar o reator. Na placa à esquerda ficavam embutidos o capilar de Luggin (3) para a medida ou imposição de um potencial, o contra-eletródo (1) (DSA<sup>®</sup> Ti/RuO<sub>2</sub> – DeNora do Brasil) e a tela de separação (2)

(tecido de poliamida e tela de polietileno) para evitar o curto circuito do sistema. A placa central (4) tinha uma área de seção transversal de  $0,5 \text{ cm}^2$  ( $0,5 \text{ cm} \times 1,0 \text{ cm}$ ) e funcionava como um canal para o escoamento do eletrólito e também acomodava o eletrodo de carbono vítreo reticulado. Um eletrodo plano de carbono vítreo (5) funcionava como alimentador de corrente quando se trabalhava com o cátodo poroso e também como eletrodo de trabalho quando foram realizados experimentos em que uma superfície equipotencial era necessária. O item (6) do reator corresponde aos contatos elétricos.

O contra-eletrodo e tela de separação tinham uma área útil de  $4 \text{ cm}^2$  ( $1,0 \text{ cm} \times 4,0 \text{ cm}$ ) e o eletrodo plano de carbono vítreo tinha uma área útil de  $2,5 \text{ cm}^2$  ( $1,0 \text{ cm} \times 2,5 \text{ cm}$ ).

Ao se trabalhar com eletrodos de CVR de maiores dimensões passou-se então a realizar-se a síntese da polianilina em um reator específico para este fim (Figura 21), composto por três placas de acrílico. Na placa à esquerda estão embutidos o contra-eletrodo (1) (DSA<sup>®</sup> Ti/RuO<sub>2</sub> – DeNora do Brasil) e as telas de polietileno e poliamida (2) que evitavam o curto-circuito do sistema. Na placa à direita estavam embutidos o alimentador de corrente (4) (DSA<sup>®</sup> Ti/RuO<sub>2</sub> – DeNora do Brasil) e o capilar de Luggin (5) para estabelecimento do potencial. Pela placa central (3) escoava o eletrólito e era acondicionado o eletrodo de CVR (6) na espessura exata fornecida pelo fabricante (placas de 1,27 cm de espessura), ou seja, foram evitados cortes no sentido da espessura do material com o intuito de se evitar deformações. Era preparado um eletrodo de cada vez, pois um aumento da espessura do reator pela adição de duas ou três placas centrais poderia causar zonas no interior do eletrodo em que a polianilina não fosse formada devido ao efeito de campo elétrico presente em eletrodos tridimensionais. O contato elétrico da placa alimentadora de corrente e do contra-eletrodo com a fonte de corrente era feito através de uma lingüeta que se prolongava para o exterior do reator (ver Figura 21). A síntese foi realizada em fluxo proporcionado por uma bomba peristáltica ( $v = 2,0 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ ).

Na Figura 22 está mostrado um diagrama esquemático do sistema utilizado para a obtenção dos perfis de potencial e também para obtenção de dados de redução de Cr(VI) em maior escala.



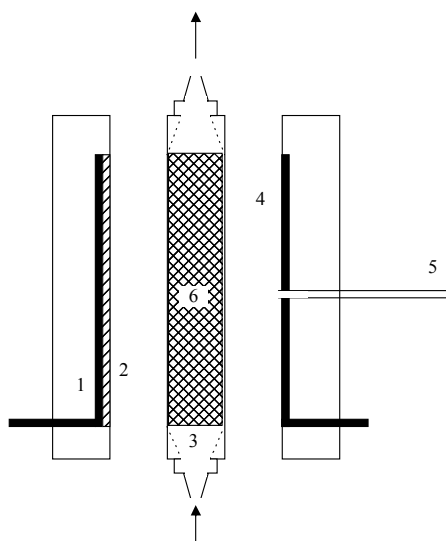


Figura 21. Reator de síntese de polianilina para eletrodos de CVR com dimensões de 1,27 cm x 4,0 cm x 7,0 cm. 1) ânodo; 2) separador; 3) placa para passagem do eletrólito; 4) alimentador de corrente; 5) capilar de Luggin e 6) CVR.

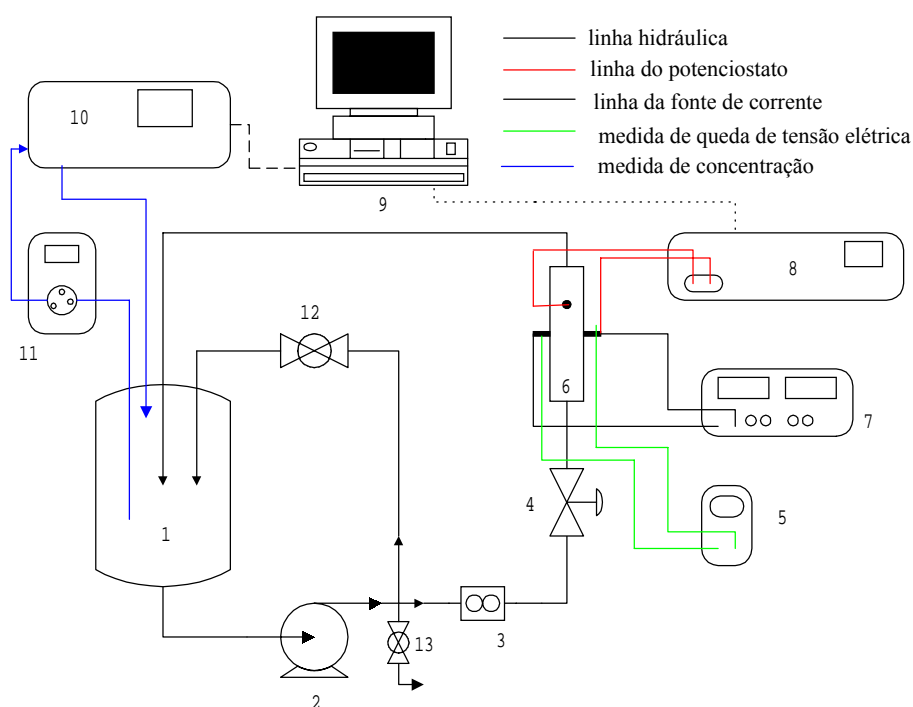


Figura 22. Representação esquemática do sistema utilizado para obtenção de dados de redução de Cr(VI) e de potenciais. 1) tanque de eletrólito; 2) bomba; 3) medidor de vazão; 4) válvula diafragma; 5) multímetro; 6) reator eletroquímico; 7) fonte de corrente; 8) potenciostato; 9) computador; 10) espectrofotômetro UV-Vis; 11) bomba peristáltica; 12) válvula esfera e 13) válvula esfera.

A unidade experimental representada na Figura 22 é composta pelos seguintes componentes principais:

- 1) tanque de eletrólito em polietileno com capacidade de 5 l ou 20 l;
- 2) bomba centrífuga para circulação do eletrólito (“Little Giant Co., modelo 2-MD, 131 W);
- 3) medidor digital de vazão (GF Signet 8550-1, sensor modelo 3-2536-PO);
- 4) válvula do tipo diafragma para controle e regulagem da vazão ao reator (George Fischer, 1/2”);
- 5) multímetro para medida de queda de tensão elétrica no reator (Minipa ET 2030, precisão  $\pm 0,5 \%$ , impedância de 10 M $\Omega$ );
- 6) reator eletroquímico;
- 7) fonte de corrente elétrica constante (Minipa, modelo 3003 D);
- 8) potenciostato (EcoChemie, modelo PGSTAT30) para medida de potenciais elétricos (resolução de corrente aplicada e medida iguais a 0,03% e 0,0003%, respectivamente; impedância maior que 100 G $\Omega$ );
- 9) computador para gerenciamento do potenciostato e espectrofotômetro;
- 10) espectrofotômetro UV-Vis da Amersham Pharmacia, modelo ULTROSPEC 2100pro com cubeta de fluxo para medida “on line” da concentração de cromo hexavalente ( $\lambda = 350 \text{ nm}$ );
- 11) bomba peristáltica para circulação do eletrólito pelo espectrofotômetro (Ismatec MS/CA 4-12 ISM 735);
- 12) válvula do tipo esfera (Tigre, 3/4”), em PVC, para regulagem da vazão do “by-pass”;
- 13) válvula do tipo esfera (Tigre, 1/2” ), em PVC, para esgotamento do sistema.

O reator eletroquímico juntamente com o aparelho para medida de potencial podem ser vistos mais detalhadamente na Figura 23. Este reator foi construído em acrílico para permitir a visualização do processo e era composto por placas justapostas e presas. A placa central consistia no canal de escoamento do eletrólito e tinha uma largura de 4,0 cm e um comprimento de 15,5 cm. Para o estudo da influencia da espessura do eletrodo, foram confeccionadas três placas

centrais, tendo cada uma delas uma espessura de 1,27 cm. Os eletrodos de carbono vítreo reticulado (4) foram adquiridos na espessura de 1,27 cm, portanto, para cada espessura de eletrodo estudada, uma, duas ou três placas de CVR eram justapostas. O CRV utilizado em todos os experimentos realizados no reator da Figura 23 foi de 60 ppi (poros por polegada) nas dimensões de 1,27 cm x 4,0 cm x 7,0 cm cada um.

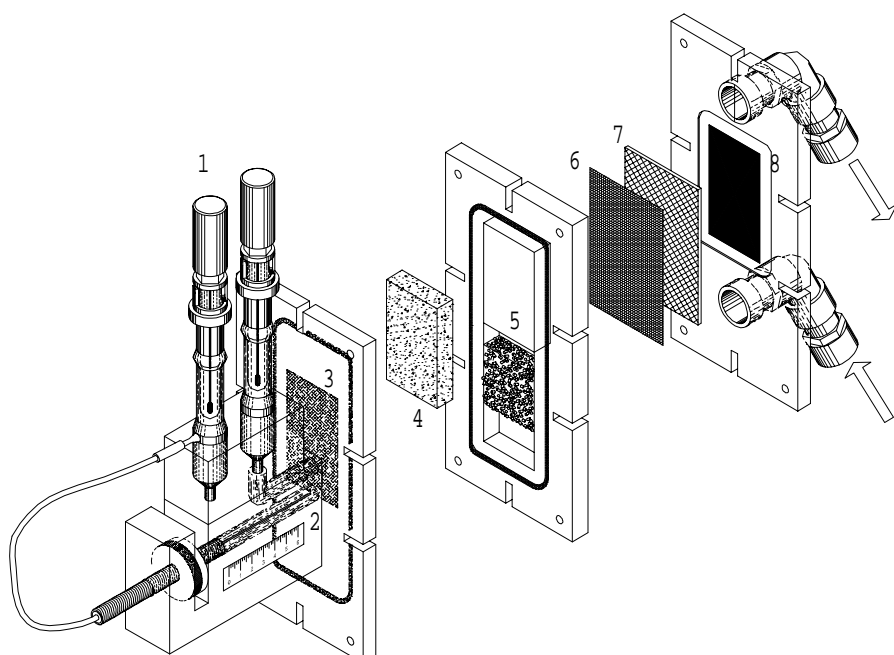


Figura 23. Reator eletroquímico utilizado para redução de Cr(VI) e medida de perfis de potencial.

Antes do eletrólito entrar em contato com o eletrodo existe uma região para regularização do escoamento em que está inserido um distribuidor de fluxo (5) com 3,0 cm de comprimento e a largura exata do canal de passagem, ou seja, 4,0 cm. A espessura do distribuidor de fluxo era a mesma do eletrodo para cada experimento.

À placa mostrada à esquerda na Figura 23 está acoplado o sistema para medida de potencial que consiste basicamente num capilar de Luggin móvel (2) ligado a um eletrodo de referência (1). O capilar era movimentado para o interior do eletrodo através de um sistema porca/parafuso e um septo garantia que não houvesse vazamentos. O capilar de Luggin era preenchido com uma solução de

KCl 3,0 M (ponte salina) cuja viscosidade foi aumentada através da adição de ágar-ágar com a finalidade de se evitar que turbulências hidrodinâmicas deixassem a medida instável. O zero do capilar de Luggin era ajustado rente à superfície do alimentador de corrente (3). O conhecimento do passo do sistema porca/parafuso (1,5 mm) garantia o conhecimento exato do local em que a medida de potencial estava sendo realizada.

Na placa da direita (Figura 23) estavam inseridos o contra-eletrodo (8) e as telas de separação que evitavam o curto-circuito do sistema. A tela (6) é uma malha fina de tecido de poliamida e a tela (7) é de uma malha grossa, relativamente rígida, de polietileno. Tanto o contra-eletrodo (8) quanto o alimentador de corrente (3) são de Ti/RuO<sub>2</sub> (DSA<sup>®</sup> - DeNora do Brasil) e o contato elétrico destas placas com a fonte de corrente é feito de maneira semelhante ao mostrado na Figura 21, ou seja, através de lingüetas que se prolongavam para o exterior do reator e que eram devidamente isoladas e vedadas utilizando-se de silicone.

O sistema de entrada e saída do eletrólito no reator está mostrado no item (9) da Figura 23 e em todos os reatores mostrados anteriormente o contato elétrico entre o cátodo poroso e o alimentador de corrente era feito através da pressão entre ambos no momento do fechamento do reator. As placas de acrílico eram presas por parafusos e vedadas por “O rings”.

No final de alguns experimentos também foram feitas análises de cromo total com a finalidade de se verificar se houve ou não alteração na concentração deste durante o processo. O equipamento utilizado para análise de cromo total foi um espectrofotômetro de absorção atômica de chama da Varian, modelo SpectrAA100.

### 3.1.2. Reagentes, soluções e eletrodos

Uma gama de reagentes e soluções foram empregados para diversas finalidades dentro dos procedimentos experimentais que serão descritos no próximo item. A seguir são descritos estes materiais.

- 1) Síntese de polipirrol:
  - pirrol (J.T. Baker);
  - sulfato de potássio,  $K_2SO_4$  (Mallinckrodt).
- 2) Síntese de polianilina:
  - anilina (Mallinckrodt);
  - ácido sulfúrico,  $H_2SO_4$  (Mallinckrodt).
- 3) Solução de Cr(VI):
  - fonte de Cr(VI): dicromato de potássio,  $K_2Cr_2O_7$  (Merck);
  - ácido sulfúrico,  $H_2SO_4$  (Mallinckrodt).
- 4) Solução de limpeza do eletrodo:
  - ácido sulfúrico,  $H_2SO_4$  (Synth);
  - peróxido de hidrogênio,  $H_2O_2$  (Synth).
- 5) Solução para análise qualitativa de Cr(VI):
  - difenilcarbazida, DFC (Merck);
  - ácido sulfúrico,  $H_2SO_4$  (Mallinckrodt).

A solução de DFC foi preparada segundo procedimento descrito por *Seymour* (1999).

- 6) Solução de preenchimento do capilar de Luggin:
  - cloreto de potássio, KCl (Mallinckrodt);
  - ágar-ágar (Vetec).

Essa solução foi preparada aquecendo-se 100 mL de uma solução de KCl 3,0 M com 0,625 g de ágar-ágar, até a dissolução completa deste último. A solução foi deixada sob forte agitação até que esfriasse completamente.

Os monômeros pirrol e anilina sofreram um pré-tratamento que consistiu basicamente em destilá-los sob vácuo. No caso da polianilina adicionou-se ao balão de destilação uma pequena quantidade de pó de zinco.

Cabe ressaltar ainda que todas as soluções utilizadas foram preparadas com água deionizada.

O eletrodo de referência utilizado em todos os experimentos foi um de Ag/AgCl (Metrohm modelo 6.0726.100) preenchido com solução de KCl 3,0 M.

O carbono vítreo (CV) e o carbono vítreo reticulado (CVR) utilizados foram adquiridos da Electrosynthesis Company Inc. Os eletrodos de CVR foram adquiridos na forma padrão de placas de 1,27 cm x 15 cm x 15 cm,. Essas placas foram cortadas nas geometrias desejadas com o auxílio de um bisturi. O eletrodo de CV foi adquirido na forma de uma pequena placa com dimensões de 0,1 cm x 2,5 cm x 2,5 cm.

Algumas propriedades dos CVR's utilizados neste trabalho e fornecidas pelo fabricante estão mostradas na Tabela 2.

Tabela 2. Propriedades do CVR (fornecidas pela Electrosynthesis Company Inc.).

valores nominais para qualquer tamanho de poro	
densidade relativa	3%
densidade	50 kg m <sup>-3</sup>
porosidade, $\epsilon$ (60 ppi)	$\approx 98\%$
resistividade	50 x 10 <sup>-4</sup> ohm.cm
Áreas específicas	
porosidade, $\epsilon$ , em número de poros por polegada (ppi)	$a_e$ (m <sup>2</sup> m <sup>-3</sup> )
30	1841
45	2852
60	3864

Para maiores detalhes sobre o carbono vítreo reticulado, *Wang (1981)* apresenta uma revisão da literatura em que são discutidas as características físicas, químicas e eletroquímicas deste material.

### 3.2. Procedimentos Experimentais

A seguir serão descritos os procedimentos adotados para a realização de cada tipo de experimento que fizeram parte deste trabalho.

### 3.2.1. Síntese do polipirrol

Foram realizados poucos experimentos utilizando o polipirrol, apenas para uma comparação inicial com a polianilina. A síntese do polipirrol foi feita apenas no reator da Figura 20 utilizando-se uma solução de de pirrol 0,1 M e de  $K_2SO_4$  0,1 M (Bose *et al.*, 1992). O eletrodo utilizado foi o CVR de 60 ppi com dimensões de 0,7 cm x 1,0 cm x 3,0 cm. Uma vez montado o reator e o sistema fazia-se o eletrólito contendo o monômero escoar lentamente pelo eletrodo e emtão acionava-se o potenciostato. A síntese foi feita potenciodinamicamente nas seguintes condições:

- velocidade de varredura:  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ;
- faixa de potencial:  $-0,2/0,9 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ .

Eram realizados 40 ciclos. Ao final da síntese o filme formado era lavado através da passagem abundante de água deionizada. A síntese seguiu os procedimentos descritos no trabalho de *Rodrigues et al.* (2000).

As respostas eletroquímicas do filme foram feitas em solução de  $K_2SO_4$  0,1 M.

### 3.2.2. Síntese da polianilina

Foram utilizados diferentes eletrodos/substrato para a síntese da polianilina. Para as sínteses realizadas no reator da Figura 20, foram utilizados os eletrodos de CV com área ativa de  $2,5 \text{ cm}^2$  e CRV com dimensões de 0,7 cm x 1,0 cm x 3,0 cm. Para as sínteses realizadas no reator da Figura 21, foram utilizados eletrodos de CVR de 60 ppi, 45 ppi e 30 ppi, sempre com dimensões de 1,27 cm x 4,0 cm x 7,0 cm. As sínteses foram feitas a partir de soluções de anilina 0,1 M e  $H_2SO_4$  1,0 M que circulavam lentamente pelo reator enquanto a corrente era fornecida pelo potenciostato. A síntese foi feita potenciodinamicamente nas seguintes condições:

- velocidade de varredura:  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ;
- faixa de potenciais:  $-0,1/0,8 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ .

Ao contrário da síntese de polipirrol não foi estabelecido um número de ciclos como critério de parada da síntese e sim a altura de primeiro pico anódico (pico P1 da Figura 9), pois segundo *Stilwell e Park (1988)* (ver Figura 8) existe uma relação aproximadamente linear entre a corrente de pico e a espessura de filme. Desta maneira, entra como variável controlada a espessura de filme. Quando utilizou-se o reator mostrado na Figura 22, ou seja, para o eletrodo de CVR com dimensões de 1,27 cm x 4,0 cm x 7,0 cm, estabeleceu-se as seguintes correntes de pico: 1) para 30 ppi,  $i_p \cong 130$  mA; 2) para 45 ppi,  $i_p \cong 200$  mA, e 3) para 60 ppi,  $i_p \cong 275$  mA. Estas correntes de pico foram calculadas com base na área superficial do eletrodo (Tabela 2) visando manter-se o critério de mesma espessura de filme.

Ao final da síntese o polímero era abundantemente lavado com uma solução de  $H_2SO_4$  0,5 M e para determinados experimentos foram obtidas as respostas eletroquímicas do filme nesta mesma solução.

### 3.2.3. Redução de Cr(VI) sob condições de circuito aberto

Foram realizados alguns experimentos sob condições de circuito aberto utilizando o reator e sistema das Figuras 19 e 20. O procedimento consistia em fazer circular o eletrólito contendo Cr(VI) através do reator sem a aplicação de uma corrente ou potencial. A queda da concentração de Cr(VI) era acompanhada através da absorbância da solução medida no espectrofotômetro ( $\lambda = 350$  nm).

Como o principal objetivo destes experimentos era verificar a estabilidade do filme, ao final de cada experimento eram obtidas suas respostas eletroquímicas utilizando-se as mesmas soluções utilizadas na obtenção das respostas logo após a síntese. A comparação dos voltamogramas dos filmes de polímero condutor obtidos antes e após a reação com Cr(VI) permitiu uma avaliação qualitativa da estabilidade do filme.



### 3.2.4. Redução de Cr(VI) sob condições de proteção catódica

Imediatamente após a síntese do polímero condutor, este era utilizado para a redução do Cr(VI). A proteção catódica consistia em se aplicar um potencial ou uma corrente que garantisse a estabilidade do filme de polímero evitando que este atingisse valores de potencial muito elevados em que a reação de degradação pudesse ocorrer. O procedimento experimental consistia, principalmente, em se acionar primeiramente o potenciostato ou a fonte de corrente nas condições de potencial ou corrente previamente selecionadas. Imediatamente era acionada a bomba peristáltica (Figura 20) ou a bomba centrífuga (Figura 22) e então ajustada a vazão de trabalho. Procedendo-se desta maneira o contato do filme polimérico com a solução de Cr(VI) sob condição de circuito aberto era evitada. Ao mesmo tempo em que o potenciostato ou a fonte de corrente era acionada também se acionava o espectrofotômetro para a medida “on line” da concentração de Cr(VI). A absorvância da solução de Cr(VI) era medida em intervalos de 5 em 5 segundos utilizando-se um comprimento de onda de 350 nm. A queda de tensão elétrica no reator também era acompanhada através de um multímetro ligado em paralelo ao alimentador de corrente e ao contra-eletrodo.

O volume e a concentração inicial de Cr(VI) variava conforme o experimento, mas todas as soluções empregadas na redução de Cr(VI) continham de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M, com exceção dos experimentos realizados justamente para verificar-se o efeito da concentração de eletrólito suporte na taxa de reação e consumo energético.

Ao final de determinados experimentos de redução de Cr(VI), o filme era abundantemente lavado com água, no caso do polipirrol, ou então com uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M no caso da polianilina. Após esta limpeza obtinha-se novamente a resposta eletroquímica do filme nas mesmas soluções utilizadas para a obtenção das respostas eletroquímicas pós-síntese. Mais uma vez a comparação das respostas eletroquímicas do filme antes e após a reação com Cr(VI) serviu para a avaliação da estabilidade do filme frente ao processo de redução nas condições experimentais impostas.

Quando os experimentos eram realizados no sistema da Figura 22, a temperatura do eletrólito era mantida na faixa de 27 – 29 °C através de um banho de gelo.

### 3.2.5. Obtenção dos perfis de potencial

Para a obtenção dos perfis de potencial foram utilizados o sistema e reator das Figuras 22 e 23, respectivamente, e eletrodos de CVR de 60 ppi (1,27 cm x 4,0 cm x 7,0 cm) recobertos ou não com polianilina. A fim de que a concentração de Cr(VI) permanecesse aproximadamente constante durante o tempo de medida de um perfil de potencial (~ 50 s), o volume de eletrólito utilizado foi de 12 litros. A concentração inicial de Cr(VI) era de aproximadamente 105 ppm e a temperatura do eletrólito durante cada experimento era mantida na faixa de 27 – 29 °C através de um banho de gelo.

O procedimento consistia na seguinte seqüência de etapas:

- 1) montagem do sistema e reator e início da redução do Cr(VI) segundo procedimento descrito no item 3.2.4, estabelecendo-se uma corrente elétrica inicial de 4,60 A fornecida pela fonte de corrente;

- 2) ajuste da vazão;

- 3) atingida a concentração desejada, acionava-se o potenciostato utilizando-se o método de cronopotenciometria. Movia-se então o capilar de Luggin no interior do eletrodo (já com o orifício para passagem do capilar) parando-se ligeiramente (~ 3 s) em cada posição de um giro completo da rosca do sistema porca/parafuso mostrado na Figura 23. Foram obtidas medidas nas posições: 0, 1,5 mm, 3,0 mm, 4,5 mm, 6,0 mm, 7,5 mm, 9,0 mm, 10,5 mm, 12,0 mm e 12,7 mm. A última posição foi previamente marcada de maneira que se soubesse exatamente em que posição a rosca deveria estar para a medida exata do potencial nesta posição. Ao final da medida, a cronopotenciometria era interrompida. Todo este processo de medida de um perfil durava aproximadamente 50 segundos, ou seja, tempo insuficiente para que uma queda apreciável de concentração fosse detectada. De fato, durante o tempo de medida

de um perfil de potencial a concentração não variava mais de 2 ppm, mesmo nas melhores condições de reação;

4) realizada a medida de um perfil para a primeira condição de corrente, adicionava-se então ao eletrólito uma pequena quantidade de solução concentrada de Cr(VI) (10.000 ppm) com o intuito de se restabelecer a concentração a um patamar desejado. Recuava-se o capilar de Luggin para a posição “zero” e mudava-se a corrente elétrica aplicada para 3,85 A. Quando a concentração atingia novamente o valor desejado, repetia-se o procedimento descrito no item 3, ou seja, acionava-se o potenciostato e movia-se o capilar de Luggin. Este procedimento foi repetido também para as correntes de 3,10 A, 2,35 A e 1,60 A;

5) terminada a medida dos perfis de potencial para os cinco valores de corrente numa dada concentração, restabelecia-se então a corrente de 4,60 A e deixava-se a reação transcorrer normalmente até atingir-se a concentração em que seriam medidos novos perfis. Atingida esta concentração, as etapas descritas nos itens 3 e 4 eram repetidas. As concentrações de Cr(VI) em que foram medidos perfis de potencial foram 100 ppm, 75 ppm, 50 ppm, 30 ppm, 10 ppm e 0 ppm.

Para eletrodos recobertos com polianilina foram realizados cinco experimentos seguindo os passos descritos nas etapas 3, 4 e 5, porém com vazões diferentes.

Também foram obtidos perfis de potencial para os eletrodos de CVR sem recobrimento com polianilina. Foram obtidos perfis para três vazões e três correntes diferentes, seguindo também os mesmos procedimentos descritos nas etapas 3, 4 e 5.

A Figura 24 mostra um típico dado experimental de perfil de potencial obtido seguindo os passos descritos acima. Cada patamar mostrado na Figura 24 corresponde ao valor de potencial numa dada posição do capilar, como indicado.

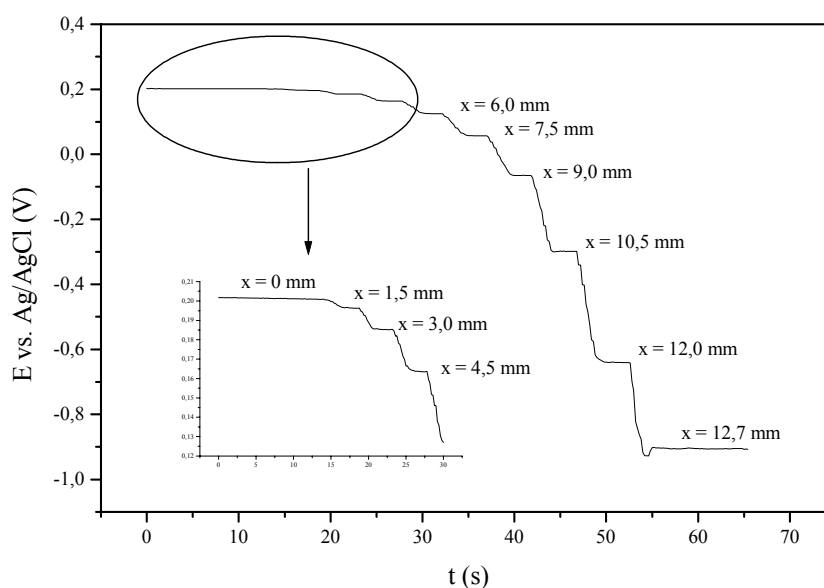


Figura 24. Perfil de potencial típico obtido por cronopotenciometria.

$$v = 0,33 \text{ m s}^{-1}; I = 3,10 \text{ A}; C = 100 \text{ ppm.}$$

### 3.2.6. Obtenção do potencial de equilíbrio

O potencial de equilíbrio é um dado fundamental para o cálculo do sobrepotencial e foi obtido experimentalmente para o eletrodo com e sem recobrimento de polianilina. Em ambos os casos utilizou-se o reator mostrado na Figura 23 e o procedimento descrito no item 3.2.4. Aplicou-se uma corrente constante de 4,60 A utilizando-se a fonte de corrente e monitorou-se o potencial no centro do cátodo poroso ao longo do tempo. Nos instantes em que se atingiam as concentrações desejadas de 100 ppm, 75 ppm, 50 ppm, 30 ppm, 10 ppm e 0 ppm de Cr(VI) o fornecimento de corrente elétrica era brevemente interrompido ( $\sim 10$  s) e então o potencial de equilíbrio, ou seja, o potencial quando  $I = 0$ , era registrado pelo potenciostato.

A Figura 25 mostra um resultado típico dos experimentos de cronopotenciometria realizados para determinação do potencial de equilíbrio. Os picos mostrados na Figura 25 correspondem ao momento em que o fornecimento de corrente foi interrompido, ou seja, correspondem aos potenciais de equilíbrio.

Foram realizadas réplicas de todos os experimentos e o valor dos picos foi exatamente reproduzível.

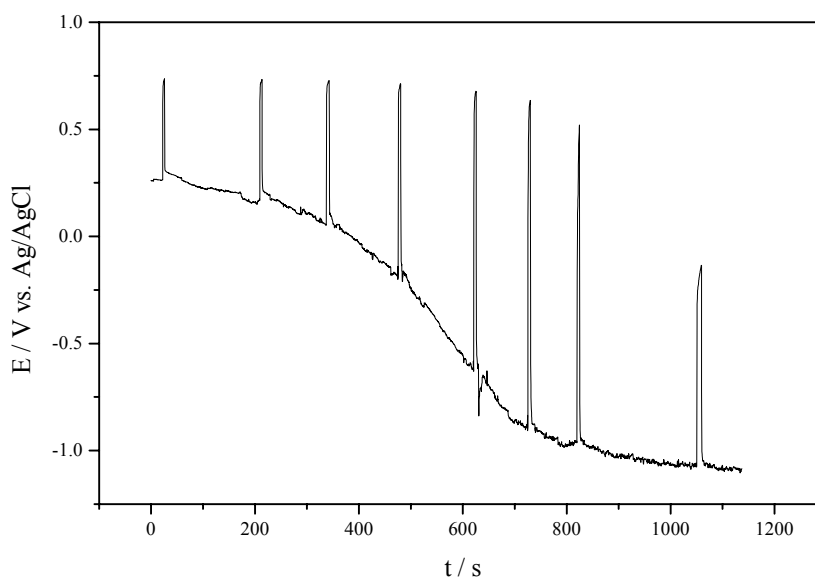


Figura 25. Típico experimento cronopotenciométrico para determinação do potencial de equilíbrio. CRV/PANI,  $I = 4,60$  A.

### 3.2.7. Limpeza dos eletrodos

O procedimento de limpeza do eletrodo plano de CV, o qual foi utilizado para experimentos mais refinados, consistiu na seguinte seqüência de etapas:

- 1) limpeza química com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc /  $\text{H}_2\text{O}_2$  (10:1 volume/volume) para remoção do polímero;
- 2) limpeza com lixa # 400 e #600;
- 3) polimento com suspensão de alumina  $1,0 \mu\text{m}$ ;
- 4) limpeza com acetona.

Os eletrodos de CVR eram limpos simplesmente mergulhando-os totalmente numa solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  até total remoção do polímero da superfície. Após a secagem, os eletrodos estavam prontos para serem reutilizados. Os eletrodos eram limpos logo após sua utilização na reação de redução de Cr(VI).

### 3.3. Métodos

#### 3.3.1. Determinação de EC, CE e $Y_{e,t}$

Através dos dados de absorvância da solução de Cr(VI) foram calculados os valores de concentração através da relação linear entre absorvância e concentração e então construídas as curvas de queda de concentração normalizada ( $C/C_0$ ) em função do tempo. Contudo, as variáveis de interesse para avaliação do desempenho do reator são o rendimento espaço-tempo, a eficiência de corrente e o consumo energético.

A eficiência de corrente foi calculada através de uma simples modificação da Equação 18 que resultou na Equação 48:

$$EC = \frac{100 \cdot z \cdot F \cdot V}{M \cdot I} \cdot \left( - \frac{dC}{dt} \right) \quad (48)$$

onde  $dC/dt$  é a derivada da curva experimental de concentração em função do tempo, em  $g \text{ l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

O consumo energético e o rendimento espaço-tempo foram calculados utilizando as Equações 20 e 21, respectivamente.

#### 3.3.2. Planejamento de experimentos

O uso de planejamentos experimentais, em especial os planejamentos fatoriais, permite o estudo e a representação de um processo ou sistema utilizando-se um modelo matemático obtido através de técnicas estatísticas. De posse do modelo, é possível então a construção de superfícies de resposta que servem para uma análise mais efetiva dos efeitos das variáveis envolvidas no processo e também para a otimização do mesmo.

O planejamento experimental relaciona as variáveis em estudo de maneira sistemática, proporcionando a obtenção das respostas desejadas com um mínimo de tempo e esforço, fatores que muitas vezes são imprescindíveis, considerando o tempo dos experimentos, custo de materiais, etc.

Dentre os planejamentos experimentais existentes, destacam-se os planejamentos fatoriais, os quais são amplamente utilizados em experimentos em que é necessário estudar os efeitos de interação dos fatores sobre a resposta. Como o próprio nome indica, essa técnica exige um planejamento prévio dos experimentos, que inclui a escolha das variáveis (fatores) e dos valores que estas assumirão nas corridas experimentais (níveis).

Nos planejamentos fatoriais de uma forma geral visa-se o ajuste das respostas desejadas em uma equação do tipo:

$$y_u = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2 + \sum_{j=1}^k \sum_{p=1}^k \beta_{jp} x_j x_p + \varepsilon_i \quad (49)$$

onde o índice  $u$  representa a variável resposta de interesse.

A Equação 49 pode ser escrita na forma matricial:

$$Y = X \cdot \beta + \varepsilon \quad (50)$$

onde  $Y$  é a matriz das respostas;  $\beta$  a matriz dos coeficientes,  $X$  a matriz das variáveis e  $\varepsilon$  é a matriz do erro aleatório.

Dadas as matrizes  $X$  e  $Y$ , utiliza-se então o método dos mínimos quadrados para a estimativa da matriz  $\beta$  de modo que se obtenha o valor mínimo para  $\theta$ , assim:

$$\theta = \sum \varepsilon^2 = \varepsilon' \varepsilon \quad (51)$$

onde  $\varepsilon'$  é a matriz transposta da matriz dos erros.

Em outras palavras, o método fornece a matriz  $\beta$  para a qual a soma dos quadrados dos erros seja mínima. Manipulando-se as Equações 50 e 51 obtém-se então a expressão para determinação da matriz dos coeficientes:

$$\beta = (X'X)^{-1} \cdot (X'Y) \quad (52)$$

No planejamento fatorial, é freqüentemente conveniente a codificação dos níveis das variáveis. Em geral, assume-se inicialmente três níveis igualmente espaçados de forma que, codificados, assumam os valores de -1, 0 e 1 para os valores inferior, intermediário e superior, respectivamente. Assim as variáveis são codificadas da seguinte forma:

$$x_i = \frac{(\zeta_i - \zeta(0))}{(\zeta(1) - \zeta(0))} \quad (53)$$

onde:

$x_i$  = valor real da variável codificada (adimensional);

$\zeta_i$  = valor real da variável não codificada (em sua dimensão original);

$\zeta(0)$  = valor da variável não codificada que corresponde à variável codificada 0;

$\zeta(1)$  = valor da variável não codificada que corresponde à variável codificada 1.

Seguindo-se o planejamento de experimentos proposto, os dados são analisados e os resultados são dispostos em um quadro denominado quadro de análise de variância (ANOVA). Através dos dados representados na ANOVA é possível determinar os efeitos mais significativos, ou seja, é possível identificar os fatores que afetam mais significativamente o processo e também verificar as principais fontes de variabilidade dos dados obtidos.

Através da análise da Equação 51 obtida para cada resposta e também da análise de gráficos de superfície é possível também o exame do comportamento do sistema quando da manipulação das variáveis independentes pesquisadas.



Neste trabalho foram utilizados dois tipos de planejamento fatorial de experimentos em dois estudos distintos, a saber:

- 1) efeito da velocidade de escoamento, potencial aplicado e espessura de filme sobre a taxa de reação e estabilidade do filme de polianilina;
- 2) efeito da velocidade de escoamento, corrente aplicada, espessura e porosidade do eletrodo de CVR e concentração de Cr(VI) sobre a eficiência de corrente, rendimento espaço-tempo e consumo energético do processo.

No primeiro estudo foi utilizado um planejamento completo do tipo  $3^3$ , ou seja, com três níveis e três fatores (ou variáveis) que resultou em vinte e sete experimentos.

No segundo estudo, devido ao fato de que um planejamento completo de três níveis geraria um número excessivo de experimentos ( $3^5$  ou 243 experimentos) optou-se então por um planejamento do tipo Box-Behnken (*Box e Behnken, 1960*), que reduz significativamente o número de experimentos necessários para o ajuste de segunda ordem dos pontos experimentais. Os dois tipos de planejamento serão vistos com mais detalhes nos próximos itens.

### 3.3.2.1. Planejamento completo de três níveis

Este tipo de planejamento fatorial  $3^k$  é conveniente quando o número de fatores (k) for igual a 2 ou a 3. Se k é maior que 3 o número de experimentos necessários é excessivo; por exemplo, quando  $k = 4$  teriam que ser realizados 81 experimentos.

A codificação do planejamento  $3^3$  utilizado neste trabalho está mostrada na Tabela 3 e o valor assumido por cada variável codificada está mostrado na Tabela 4. O sobreíndice c significa que cada variável está em sua forma codificada.

A espessura do filme foi avaliada indiretamente através da densidade de corrente correspondente à altura do primeiro pico anódico dos voltamogramas de síntese de polianilina, pois, segundo *Stilwell e Park (1988)*, há uma relação aproximadamente linear entre densidade de corrente de pico e espessura de filme.

Tabela 3. Codificação do planejamento fatorial  $3^3$ .

experimento	$v^c$	$i_p^c$	$E^c$
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	0
3	-1	-1	+1
4	-1	0	-1
5	-1	0	0
6	-1	0	+1
7	-1	+1	-1
8	-1	+1	0
9	-1	+1	+1
10	0	-1	-1
11	0	-1	0
12	0	-1	+1
13	0	0	-1
14	0	0	0
15	0	0	+1
16	0	+1	-1
17	0	+1	0
18	0	+1	+1
19	+1	-1	-1
20	+1	-1	0
21	+1	-1	+1
22	+1	0	-1
23	+1	0	0
24	+1	0	+1
25	+1	+1	-1
26	+1	+1	0
27	+1	+1	+1

Tabela 4. Valores assumidos pelas variáveis codificadas.

variável não codificada	valores codificados		
	-1	0	+1
$v$ – velocidade de escoamento / $m\ s^{-1}$	$0,7 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^{-3}$
$I_p$ – densidade de corrente correspondente à altura de primeiro pico anódico / $mA\ cm^{-2}$	0,58	1,06	1,54
$E$ – potencial elétrico aplicado / V	-0,10	+0,20	+0,50

As variáveis resposta avaliadas foram:

- 1) a taxa de reação,  $r$ , dada em mg de cromo reduzido por unidade de área de eletrodo e por unidade de tempo ( $\text{mg m}^{-2} \text{s}^{-1}$ );
- 2) a estabilidade do filme, avaliada pela razão entre as densidades de corrente correspondentes às alturas do primeiro pico anódico dos voltamogramas de resposta eletroquímica obtidos antes e depois da reação com Cr(VI), ou seja,  $\frac{i_{pd}}{i_{pa}}$ .

### 3.3.2.2. Planejamento Box-Behnken

Como dito anteriormente, quando  $k$  é maior que 3 o número de experimentos para um planejamento completo torna-se excessivo. Diante disto, surgiram planejamentos alternativos que visam a diminuição do número de experimentos, dos quais podem ser citados o planejamento composto central, desenvolvido por Box e Wilson (*Montgomery, 1991*), e o chamado planejamento Box-Behnken (*Box e Behnken, 1960*).

Ambos os planejamentos consistem basicamente no planejamento fatorial clássico de dois níveis ( $2^k$ ) acrescido de pontos centrais que permitem a estimativa dos coeficientes de segunda ordem.

Neste trabalho foram estudados cinco fatores: 1) velocidade de escoamento, 2) densidade de corrente aplicada, 3) espessura do eletrodo no sentido do campo elétrico, 4) porosidade do eletrodo e 5) concentração de Cr(VI) no eletrólito.

Em função do número excessivo de experimentos que seriam necessários ( $3^5$  ou 243 experimentos) para a estimativa de coeficientes de segunda ordem seguindo um planejamento completo, optou-se então pela utilização de um planejamento do tipo Box-Behnken. O planejamento composto central não era passível de aplicação, pois exige dois pontos axiais ( $-\alpha$  e  $+\alpha$ ) que não poderiam ser conseguidos para a espessura e porosidade do eletrodo devido a restrições do próprio material que não estava disponível nas condições necessárias.

Na Tabela 5 está a codificação das cinco variáveis estudadas neste trabalho. Maiores detalhes sobre a construção de um planejamento do tipo Box-Behnken são encontrados no artigo de *Box e Behnken (1960)*. Na Tabela 6 estão os valores assumidos pelas variáveis codificadas.

Tabela 5. Codificação do planejamento Box-Behnken para cinco variáveis.

exp.	v <sup>c</sup>	i <sup>c</sup>	L <sup>c</sup>	ε <sup>c</sup>	C <sup>c</sup>
1	-1	-1	0	0	0
2	+1	-1	0	0	0
3	-1	+1	0	0	0
4	+1	+1	0	0	0
5	0	0	-1	-1	0
6	0	0	+1	-1	0
7	0	0	-1	+1	0
8	0	0	+1	+1	0
9	0	-1	0	0	-1
10	0	+1	0	0	-1
11	0	-1	0	0	+1
12	0	+1	0	0	+1
13	-1	0	-1	0	0
14	+1	0	-1	0	0
15	-1	0	+1	0	0
16	+1	0	+1	0	0
17	0	0	0	-1	-1
18	0	0	0	+1	-1
19	0	0	0	-1	+1
20	0	0	0	+1	+1
21	0	0	0	0	0
22	0	0	0	0	0
23	0	0	0	0	0

exp.	v <sup>c</sup>	i <sup>c</sup>	L <sup>c</sup>	ε <sup>c</sup>	C <sup>c</sup>
24	0	-1	-1	0	0
25	0	+1	-1	0	0
26	0	-1	+1	0	0
27	0	+1	+1	0	0
28	-1	0	0	-1	0
29	+1	0	0	-1	0
30	-1	0	0	+1	0
31	+1	0	0	+1	0
32	0	0	-1	0	-1
33	0	0	+1	0	-1
34	0	0	-1	0	+1
35	0	0	+1	0	+1
36	-1	0	0	0	-1
37	+1	0	0	0	-1
38	-1	0	0	0	+1
39	+1	0	0	0	+1
40	0	-1	0	-1	0
41	0	+1	0	-1	0
42	0	-1	0	+1	0
43	0	+1	0	+1	0
44	0	0	0	0	0
45	0	0	0	0	0
46	0	0	0	0	0

Tabela 6. Valores assumidos pelas variáveis no planejamento Box-Behnken.

variável não codificada	valores codificados		
	-1	0	+1
v – velocidade de escoamento / m s <sup>-1</sup>	0,09	0,12	0,15
i – densidade de corrente / A m <sup>-2</sup>	14,8	22,2	29,6
L – espessura do eletrodo / cm	1,27	2,54	3,81
ε - porosidade do eletrodo / ppi	30	45	60
C – concentração de Cr(VI) / ppm	10	55	100

As respostas foram a eficiência de corrente, o consumo energético e o rendimento espaço-tempo.

### 3.3.2.3. Quadro de análise de variância e testes de significância

A descrição das análises de variância e dos testes de significância a seguir foram reproduzidos de *Silva (2000)* por estarem ali colocadas, de uma forma sucinta e direta, as principais informações necessárias dentro do contexto deste trabalho.

Os resultados do planejamento experimental são dispostos em um quadro denominado quadro de análise de variância (ANOVA). As principais informações contidas na ANOVA são descritas a seguir.

A variação total dos dados é chamada soma dos quadrados total (SQT) e é dada pela soma dos quadrados dos desvios apresentados entre as respostas observadas  $y_i$  e seu valor médio:

$$\bar{y} = \sum_i \frac{y_i}{n} \quad (54)$$

$$SQT = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \quad (55)$$

Associados à SQT têm-se  $n-1$  graus de liberdade.

A soma dos quadrados total pode ser dividida em duas partes, uma devida à regressão (ou soma dos quadrados explicada pelo modelo ajustado) e outra devida aos resíduos (não explicada pelo modelo).

A soma dos quadrados devida à regressão pode ser calculada por:

$$SQR = \sum_{i=1}^n (y_{i,\text{pred.}} - \bar{y})^2 \quad (56)$$

onde  $y_{i,\text{pred}}$  representa o valor predito pelo modelo para o  $i$ -ésimo ponto experimental. O número de graus de liberdade associado à SQR é igual a  $p-1$  (para  $p$  parâmetros do modelo ajustado).

A parte devida aos resíduos é dada por:

$$\text{SQE} = \sum_{i=1}^n (y_i - y_{i,\text{pred}})^2 \quad (57)$$

ou seja, é a soma dos quadrados dos desvios entre os valores observado e predito pelo modelo para o  $i$ -ésimo experimento. O número de graus de liberdade da SQE é dado pela diferença entre os graus de liberdade associados à SQT e SQR, portanto  $(n-1)-(p-1) = n-p$ .

Um teste usual da significância do modelo ajustado consiste em testar-se a seguinte hipótese nula:

$H_0$ : todos os  $\beta_i$  (com exceção de  $\beta_0$  são iguais a zero),

contra a alternativa:

$H_a$ : pelo menos um  $\beta_i$  (além de  $\beta_0$ ) é diferente de zero.

Para tal, calcula-se o valor da estatística F dada por:

$$F = \frac{\text{SQR} / (p-1)}{\text{SQE} / (n-p)} \quad (58)$$

Se  $H_0$  é verdadeira, a estatística F segue uma distribuição com  $p-1$  e  $n-p$  graus de liberdade no numerador e denominador, respectivamente.

A seguir compara-se o valor de F calculado acima com o valor da estatística  $F_{\alpha, p-1, n-p}$  tabelado. Se o valor calculado é maior que o tabelado, então a hipótese nula é rejeitada a um nível de significância  $\alpha$  e pode-se concluir que a porção de variabilidade explicada pelo modelo é muito maior que a não explicada.

O coeficiente de correlação múltipla ao quadrado ( $R^2$ ) geralmente complementa o teste F, sendo dado por:

$$R^2 = \frac{SQR}{SQT} \quad (59)$$

Seu valor representa a proporção de variação total em  $y_i$  (sobre o valor médio de  $y$ ) que é explicada pelo modelo ajustado.

Pelo descrito acima, percebe-se a utilidade do teste F para testar a significância do modelo ajustado. Porém, quando se deseja avaliar a significância de cada coeficiente  $\beta_i$  individualmente, em geral compara-se esse coeficiente com seu erro padrão estimado. Esta comparação pode ser feita utilizando-se a estatística t de Student. Um teste da hipótese nula  $H_0: \beta_i = 0$  contra  $H_a: \beta_i \neq 0$  é feito calculando-se:

$$t = \frac{\beta_i}{\text{erro padrão de } \beta_i} \quad (60)$$

O valor de t calculado pode ser comparado com o valor da estatística t de Student tabelada. O valor de  $t_\alpha$  tabelado ( $\alpha$  é o nível de significância) é tirado da coluna correspondente a  $t_{\alpha/2}$  e tem n-p graus de liberdade associados. Se o valor absoluto calculado é maior que o tabelado, rejeita-se então a hipótese  $H_0$  e o coeficiente é considerado significativo.

### **3.3.3. Ajuste das curvas experimentais de concentração de Cr(VI) em função do tempo e obtenção da concentração de transição ( $C^*$ ), de $EC^{at}$ e do coeficiente de transferência de massa ( $k_m$ ).**

A Figura 26a mostra um comportamento típico de uma curva de concentração em função do tempo, na qual podem ser observadas as três regiões de controle cinético distintas. Basicamente um processo de eletroredução de íons metálicos pode iniciar-se, dependendo das condições operacionais impostas, por um controle ativado em que a queda de concentração em função do tempo é linear; a esta região corresponde uma eficiência de corrente constante  $EC^{at}$  como

pode ser observado na Figura 26b. À medida que a concentração diminui o processo passa a ser controlado não só pela transferência de elétrons mas também pela transferência de massa num processo denominado de controle misto. A região sob controle misto, geralmente pequena, é uma região de transição até o processo tornar-se totalmente controlado pelo transporte de massa. As curvas de concentração em função do tempo são representadas por uma função parcial dividida pelas três regiões de controle cinético :

$$C = \begin{cases} C_0 - \frac{EC^{at} \cdot I \cdot M}{100 \cdot V \cdot z \cdot F} \cdot t & t \leq t^* \\ f(C, \eta) & t^* < t \leq t^{**} \\ C^{**} \cdot \exp\left(-\frac{k_m \cdot A}{V} \cdot t\right) & t > t^{**} \end{cases} \quad (61)$$

onde,  $t^*$  é o tempo correspondente à transição de controle ativado para misto e  $t^{**}$  e  $C^{**}$  são, respectivamente o tempo e a concentração correspondentes à transição de controle misto para controle por transporte de massa.  $f(C, \eta)$  é uma função desconhecida da concentração e do sobrepotencial para a região de controle misto.

O ponto em que a queda de concentração deixa de ser uma função linear com relação ao tempo, isto é, no qual o processo deixa de ser controlado pela transferência de elétrons e passa então a ser controlado também pelo transporte de massa, corresponde, nas Figuras 26 a e b, à concentração e ao tempo de transição, ou seja,  $C^*$  e  $t^*$ , respectivamente. Após  $t^*$  e  $C^*$ , a eficiência de corrente do processo decresce rapidamente em função da concentração, considerando-se um processo galvanostático.

Uma vez obtidos os gráficos de concentração (ou concentração normalizada) em função do tempo, foram determinados graficamente os pontos de transição de controle ativado para misto, ou seja, foram determinados  $C^*$  e  $t^*$ . Através de uma regressão linear entre  $C_0$  até  $C^*$  e da Equação 48 ( $dC/dt$  é constante nesta faixa) calculou-se também a eficiência de corrente na região sob controle ativado,  $EC^{at}$ .



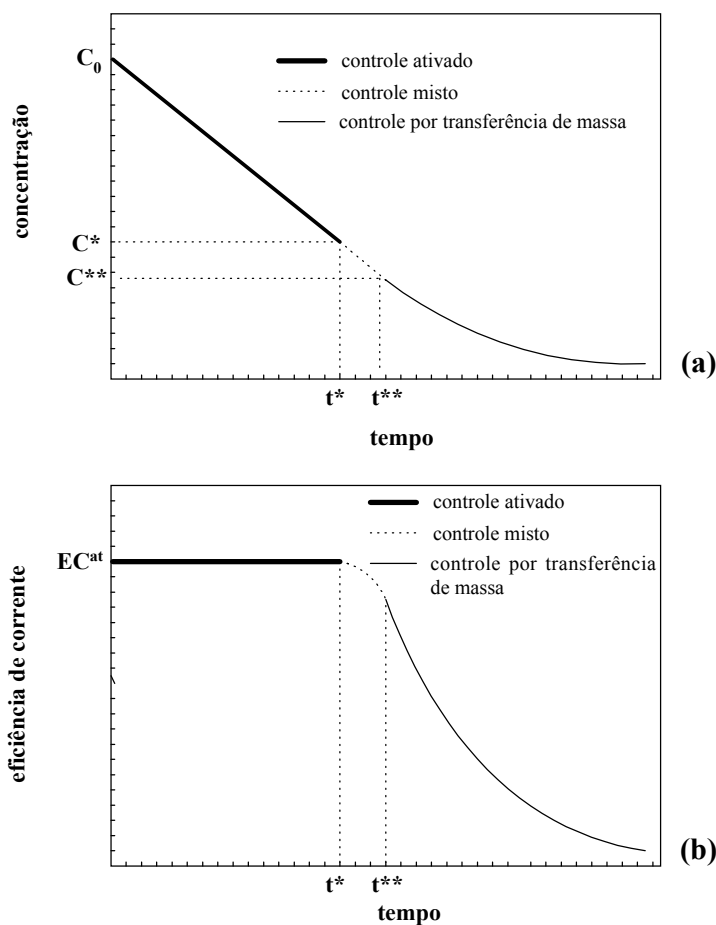


Figura 26. a) concentração em função do tempo; b) eficiência de corrente em função do tempo.

Para a região sob controle de massa, considerou-se que o processo de redução de Cr(VI) estava sob cinética de corrente limite, assim, adotou-se a Equação 47 para o ajuste dos pontos experimentais e determinação do coeficiente de transporte de massa ( $k_m$ ). Considerou-se para a escolha da Equação 47, ao invés da Equação 45, que a variação de concentração ao longo do comprimento do eletrodo era insignificante por ser o eletrodo relativamente curto (comprimento = 7,0 cm) e a cinética de redução nesta etapa do processo insuficientemente rápida para gerar um gradiente de concentração apreciável.

A eficiência de corrente e, conseqüentemente, o rendimento espaço-tempo e o consumo energético foram calculados utilizando-se os valores de  $\frac{dC}{dt}$  determinados diretamente dos gráficos experimentais de concentração em função do tempo

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos quanto à cinética de redução de Cr(VI) utilizando o eletrodo de CVR recoberto ou não com polímero condutor. Numa primeira etapa foram comparadas as capacidades eletrocatalíticas do polipirrol e polianilina para a reação de redução de Cr(VI) sob condições de circuito aberto e de proteção catódica. Foram pesquisados os efeitos de diversas variáveis sobre a estabilidade do filme de polianilina, a taxa de reação, a eficiência de corrente e o consumo energético do processo. Perfis de sobrepotencial no interior do cátodo poroso foram medidos experimentalmente com a finalidade de se conhecer seu comportamento eletroquímico. Finalmente, foi proposta uma estratégia de otimização do processo e um estudo de caso foi realizado.

#### **4.1. Comparação do desempenho do polipirrol e da polianilina na redução de Cr(VI) sob condições de circuito aberto e de proteção catódica**

As Figuras 27 e 28 mostram, respectivamente, voltamogramas típicos das sínteses do polipirrol e da polianilina realizadas utilizando-se um eletrodo de CVR de 60 ppi nas dimensões de 0,7 cm x 1,0 cm x 3,0 cm. Todos os experimentos relatados neste item foram feitos no sistema e reator mostrados nas Figuras 19 e 20, respectivamente. Para a polianilina, foi estabelecido como critério de síntese uma corrente de pico anódico de 14 mA e para o polipirrol um número de ciclos igual a 40.

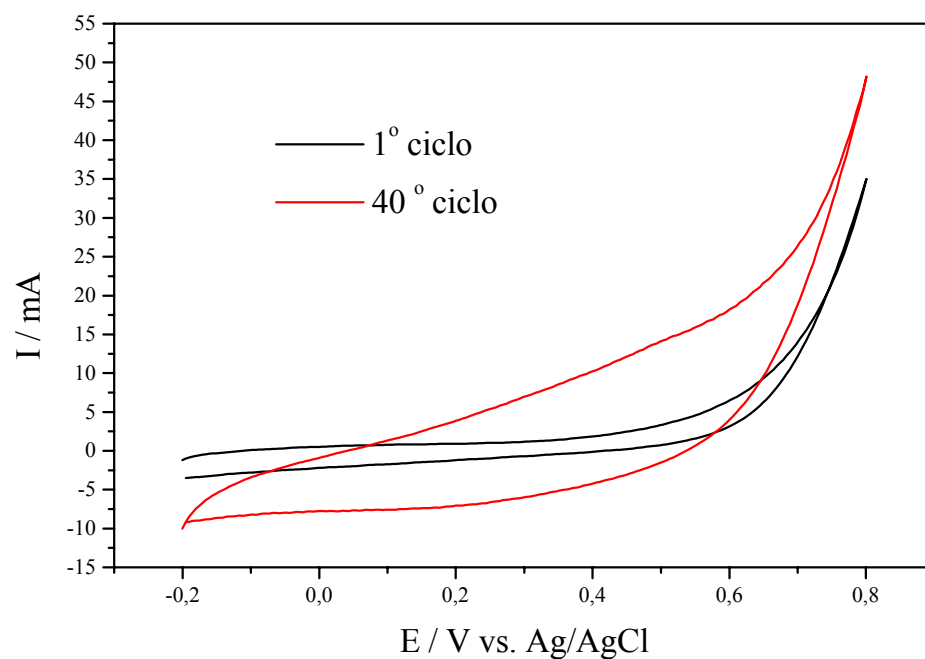


Figura 27. Voltamogramas de síntese do polipirrol, a partir de soluções aquosas de pirrol 0,1 M e  $K_2SO_4$  0,1 M.

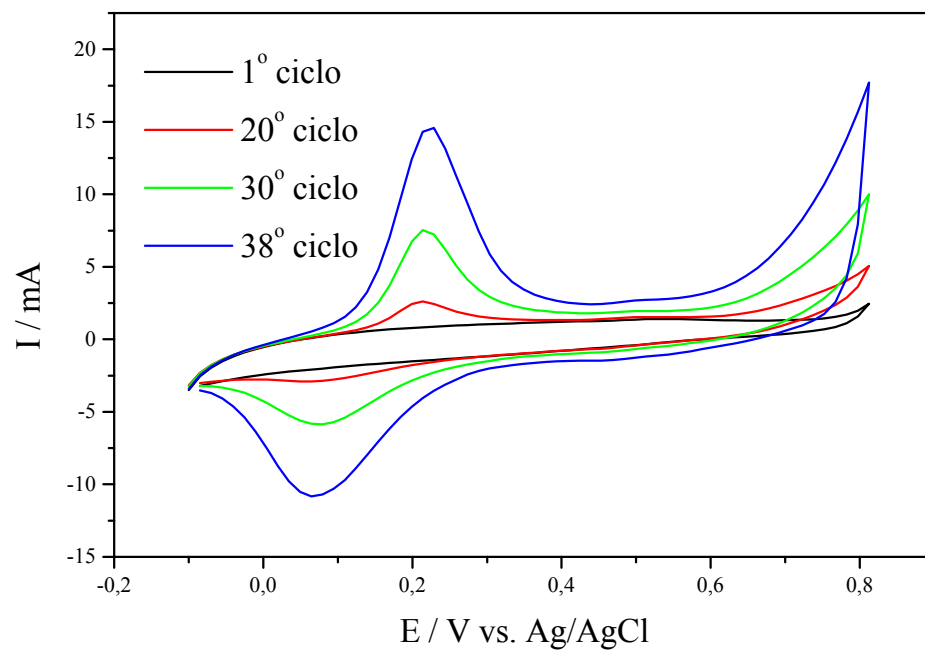


Figura 28. Voltamogramas de síntese da polianilina, a partir de soluções aquosas de anilina 0,1 M e  $H_2SO_4$  1,0 M.

Uma vez que a maioria dos estudos de redução do Cr(VI) utilizando polímeros condutores se concentrou na utilização do polipirrol sob condições de circuito aberto, decidiu-se então fazer uma comparação do desempenho do polipirrol e da polianilina na redução de Cr(VI). Cabe ressaltar que estes experimentos nortearam a escolha da polianilina como objeto central dos estudos que se seguiram.

A Figura 29 mostra a queda de concentração normalizada de Cr(VI) em função do tempo utilizando-se PPY e PANI sob condições de circuito aberto. A concentração inicial de Cr(VI) utilizada nestes experimentos foi de 40 ppm e o volume de eletrólito era de 50 mL.

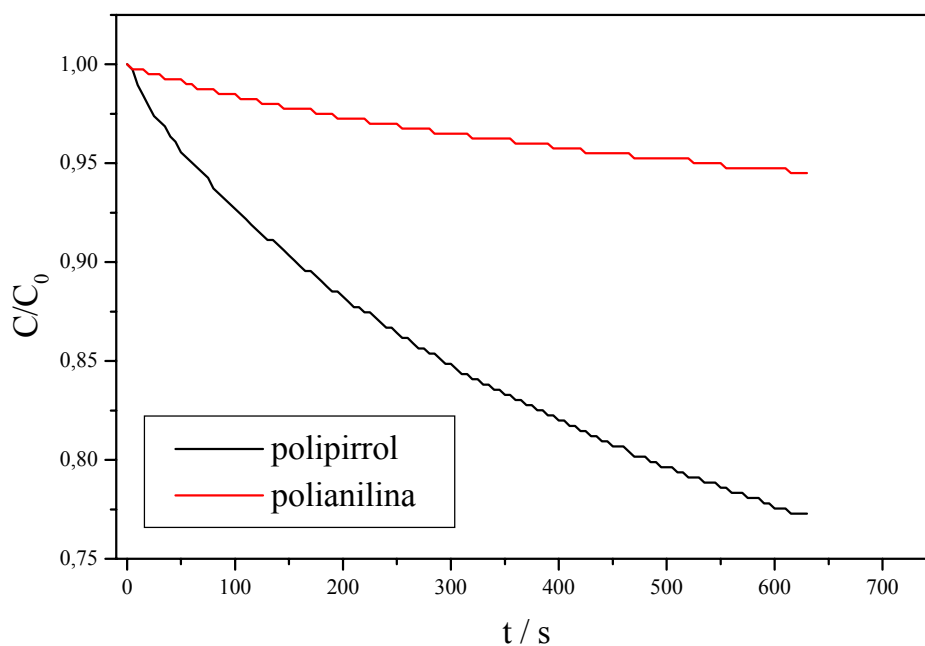


Figura 29. Queda de concentração normalizada de Cr(VI) em função do tempo.

$C_0 = 40$  ppm,  $v = 13,0 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ , CVR: 60 ppi - 7,0 cm x 1,0 cm x 3,0 cm.

Uma análise dos gráficos da Figura 29 revela que a taxa de redução de Cr(VI) para o polipirrol é bastante superior à para a polianilina. Porém, no caso do polipirrol, observou-se visualmente que a solução eletrolítica adquiria uma coloração ligeiramente preta, indicando que algum processo de degradação poderia estar presente. Com a finalidade de se avaliar a estabilidade do filme

polimérico, suas respostas eletroquímicas antes e após a reação com Cr(VI) foram comparadas. Os voltamogramas são apresentados nas Figuras 30 e 31, para o polipirrol e a polianilina, respectivamente.

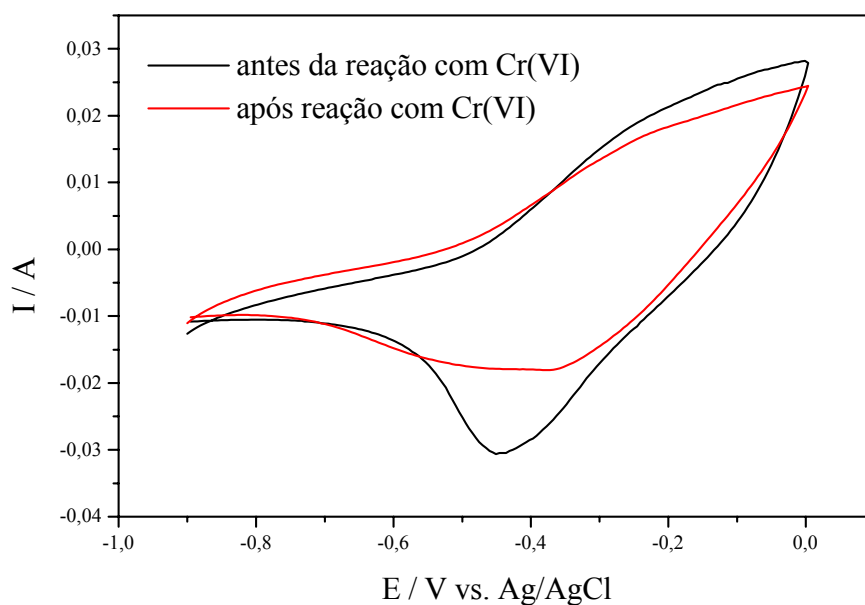


Figura 30. Respostas eletroquímicas para o filme de polipirrol antes e após a reação com Cr(VI). Solução aquosa de  $K_2SO_4$  0,1 M.

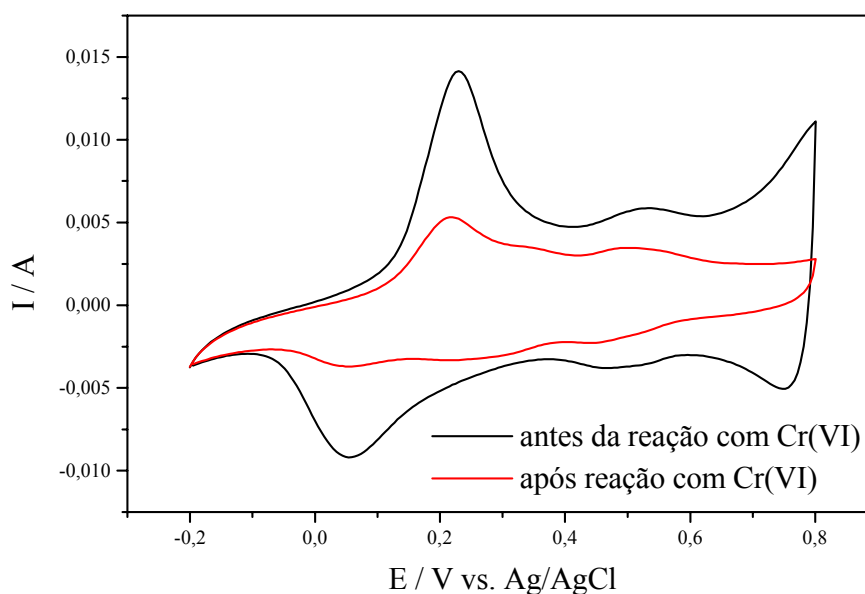


Figura 31. Respostas eletroquímicas para o filme de polianilina antes e após a reação com Cr(VI). Solução aquosa de  $H_2SO_4$  0,5 M.

Como pode ser observado, o filme de polianilina sofre uma perda de atividade eletroquímica bastante acentuada devido às reações de hidrólise (*Cui et al., 1993*), enquanto o polipirrol mantém-se mais estável, porém com indícios de perda de atividade eletroquímica (diminuição do pico em  $-0,45$  V) que poderiam inviabilizar sua utilização em vários ciclos. Apesar de *Rodrigues et al. (2000)* terem encontrado condições ótimas de polimerização do polipirrol que minimizam bastante o efeito da degradação, estes autores trabalharam com concentrações extremamente baixas de Cr(VI) (10 ppm) e também alertam para a necessidade de maiores estudos sobre a estabilidade do polímero quando em altas concentrações de cromo hexavalente.

Diante do que foi constatado nos experimentos de redução de Cr(VI) sob condições de circuito aberto, fica claro que a utilização de polímeros condutores nestas condições não é viável de aplicação em ciclos consecutivos, pois processos de degradação levariam à perda irreversível da atividade eletroquímica do polímero condutor.

Face ao problema da degradação e com base em resultados de experimentos espectroscópicos apresentados por *Malinauskas e Holze (1998<sup>A</sup>)*, adotou-se então um procedimento ao qual denominou-se “proteção catódica do filme”, que consistia basicamente em se aplicar um potencial ou corrente elétrica com a finalidade de se evitar a presença de potenciais elétricos extremamente anódicos em que a reação de degradação do polímero pudesse ocorrer.

Os experimentos de redução de Cr(VI) sob condições de proteção catódica apresentados nesta seção foram realizados potenciostaticamente, ou seja, sob condições de potencial elétrico constante. Foi utilizado 50 mL de eletrólito contendo uma concentração inicial de Cr(VI) de 40 ppm e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M como eletrólito suporte.

Na Figura 32 estão mostradas as curvas de queda de concentração normalizada de Cr(VI) em função do tempo para o polipirrol e a polianilina. Foram aplicados potenciais de  $-0,2$  V,  $-0,05$  V (com base no trabalho de *Wang e Rajeshwar, 1997*) e  $0,2$  V, para o polipirrol, e  $-0,2$  V;  $0,0$  V e  $0,2$  V, para a polianilina. Como pode ser observado, a queda de concentração normalizada para a polianilina é bastante superior à do polipirrol.

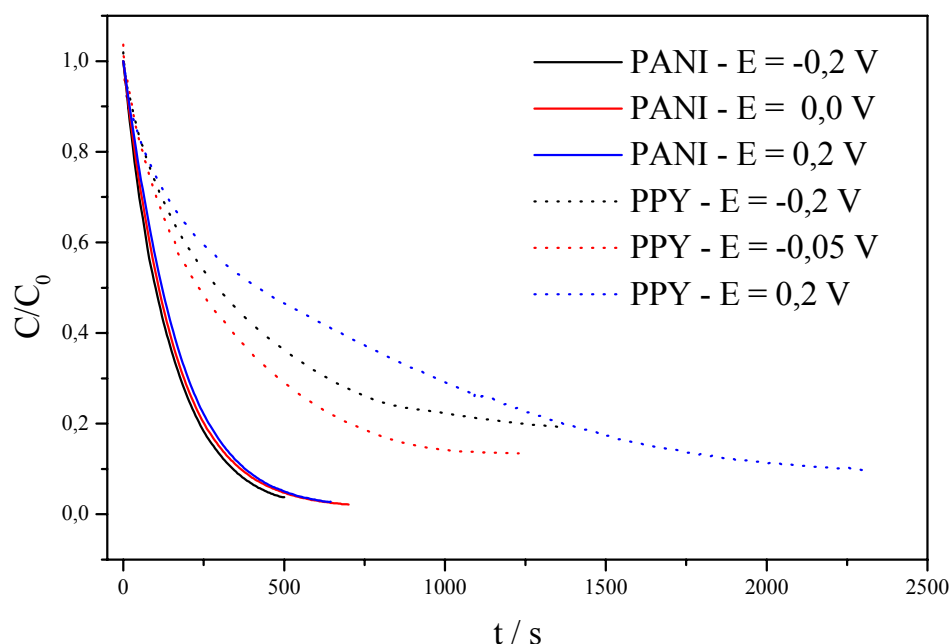


Figura 32. Queda de concentração normalizada de Cr(VI) em função do tempo, para os filmes de polipirrol e polianilina, tendo-se como parâmetro o potencial aplicado.  $C_0 = 40$  ppm,  $v = 13,0 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ .

Quanto à estabilidade do filme polimérico, pode-se observar nas Figuras 33 e 34 que o filme de polianilina mantém-se praticamente inalterado após a reação com Cr(VI), ou seja, não há perda de atividade eletroquímica que indique qualquer indício de degradação, atestando desta maneira a eficácia do método de proteção catódica na preservação do filme de polianilina. Porém, o filme de polipirrol em nenhuma das condições estudadas mantém-se estável, apresentando uma perda de atividade eletroquímica bastante superior à apresentada quando em condições de circuito aberto, inviabilizando totalmente o seu uso sob a condição de proteção catódica.

Outro ponto favorável à utilização da polianilina se revela quando se comparam as velocidades de redução de Cr(VI) pela PANI, sob condições de proteção catódica, com a velocidade de reação proporcionada pelo PPY, em condições de circuito aberto, a qual corresponde à condição em que o polipirrol

teve o melhor desempenho na redução de Cr(VI). Esta comparação está mostrada na Figura 35.

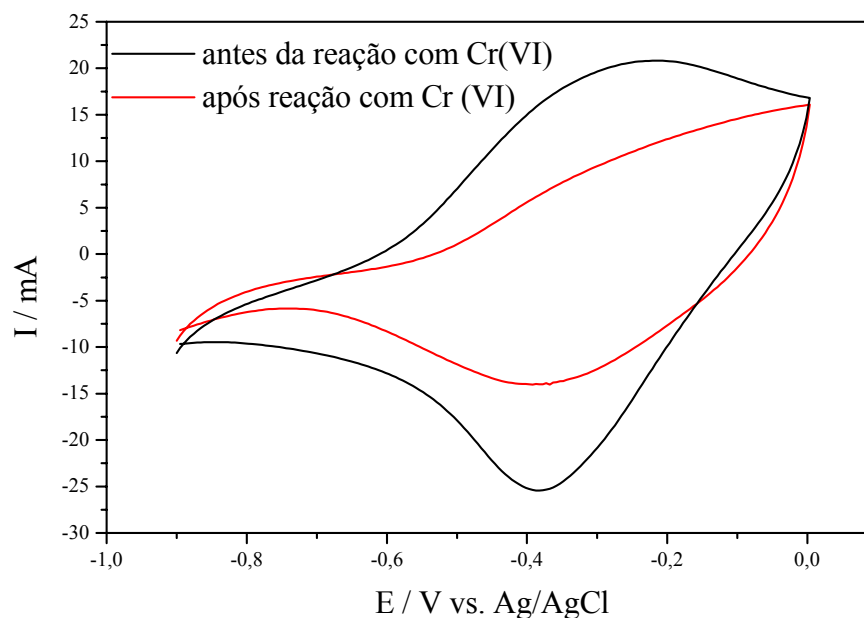


Figura 33. Respostas eletroquímicas para o filme de polipirrol antes e após a reação com Cr(VI).  $E = -0,05$  V.

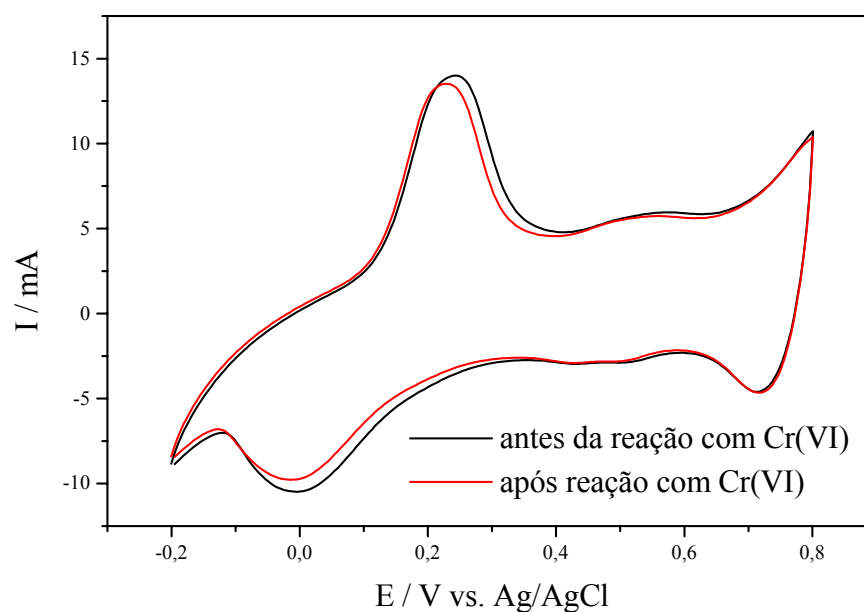


Figura 34. Respostas eletroquímicas para o filme de polianilina antes e após a reação com Cr(VI).  $E = 0,0$  V.



Analisando-se a Figura 35 pode-se concluir que, mesmo que uma eventual eliminação do problema de degradação do PPY sob condições de circuito aberto fosse alcançada, ainda assim o processo de redução de Cr(VI) utilizando polianilina sob condições de proteção catódica seria mais atrativo sob o ponto de vista da cinética de reação.

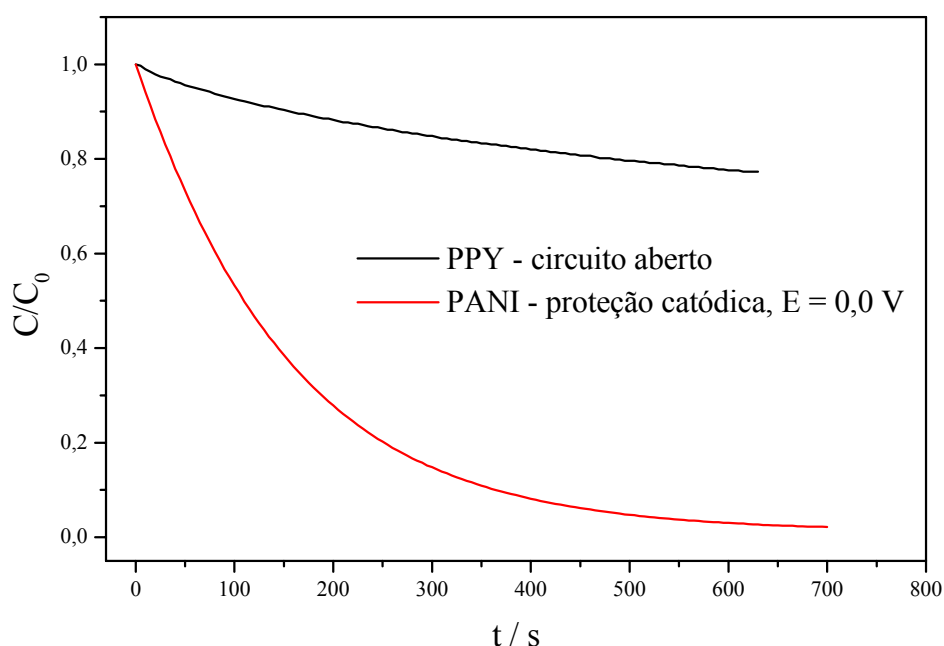


Figura 35. Queda de concentração normalizada de Cr(VI) em função do tempo para processos sob condições de circuito aberto para o polipirrol e de proteção catódica para a polianilina.  $C_0 = 40$  ppm,  $v = 13,0 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ .

Diante de todos os fatores apresentados optou-se então por se prosseguir os estudos utilizando-se somente a polianilina, tendo em vista seu potencial promissor como eletrocatalisador da reação de redução de Cr(VI).

A seguir é apresentado um breve estudo da influência da concentração de eletrólito suporte, no caso soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , na taxa de reação e estabilidade do filme polimérico.

#### 4.2. Influência da concentração de eletrólito suporte na reação de redução de Cr(VI)

Nesta etapa analisou-se a influência da concentração de eletrólito suporte sobre a reação de redução de Cr(VI). Foram estudadas três concentrações diferentes de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 0,1 M, 0,5 M e 1,0 M.

Como pode ser constatada pela análise da Figura 36, a concentração de ácido sulfúrico no eletrólito suporte não exerce nenhuma influência apreciável sobre a taxa de reação, uma vez que as curvas de queda da concentração normalizada são praticamente iguais para as três condições estudadas. Porém, observando-se os gráficos de queda de tensão elétrica no reator, Figura 37, é possível constatar que, por ser o eletrólito menos condutivo para a concentração de 0,1 M, a queda de tensão elétrica no reator é ligeiramente superior à das demais concentrações, sendo seu desvio máximo das demais curvas de 10% quando a concentração de Cr(VI) ainda é elevada. Na Figura 37, observa-se também que um aumento da concentração de ácido de 0,5 M para 1,0 M é injustificável pois nenhuma vantagem ocorre e o consumo de ácido aumenta.

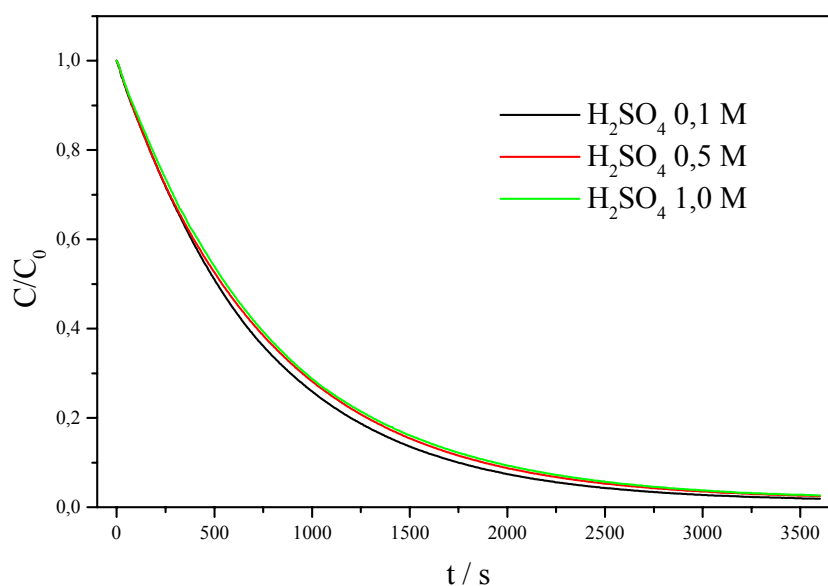


Figura 36. Queda de concentração normalizada de Cr(VI) em função do tempo tendo como parâmetro a concentração de eletrólito suporte.  $C_0 = 100$  ppm,  $v = 2,0 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ ,  $E = 0,2 \text{ V}$ .

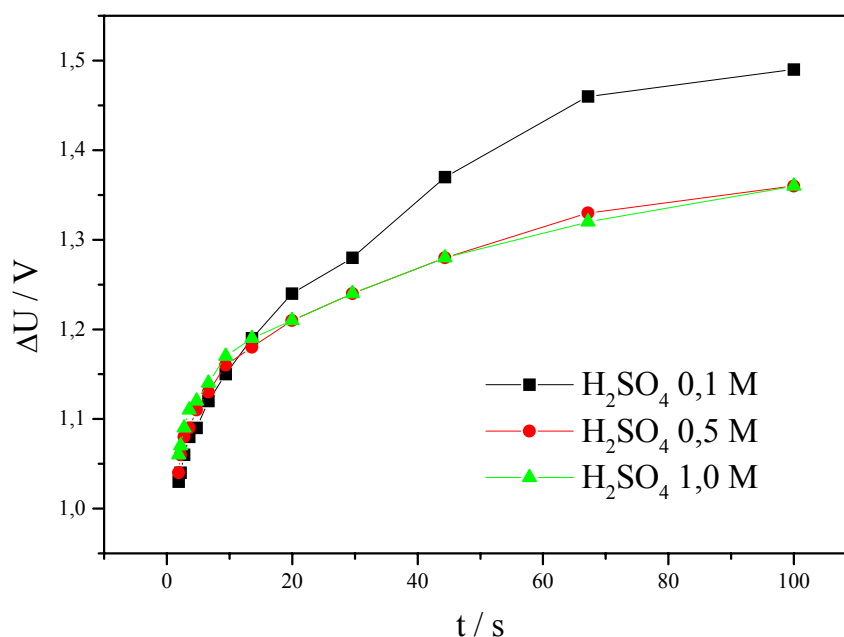


Figura 37. Queda de tensão elétrica no reator em função do tempo, tendo como parâmetro a concentração de eletrólito suporte.

Uma vez que a taxa de reação é semelhante para as três concentrações de ácido estudadas, o impacto direto do aumento de sua concentração de 0,1 M para 0,5 M ocorre na diminuição do consumo energético e no aumento do consumo de ácido. Por ser o acréscimo de consumo de energia relativamente pequeno, acredita-se que o custo com a adição de ácido ao eletrólito e com reagentes para a posterior neutralização até pH neutro para o descarte final do efluente seriam superiores à economia de energia proporcionada; portanto, optou-se por prosseguir este estudo com a concentração de ácido sulfúrico que até o momento vinha sendo utilizada, ou seja, a concentração 0,1 M. Caso o efluente real contenha concentrações superiores à 0,1 M, isto não se constituirá um problema, uma vez que a taxa de reação e a estabilidade do polímero (Figura 38) não serão afetadas.

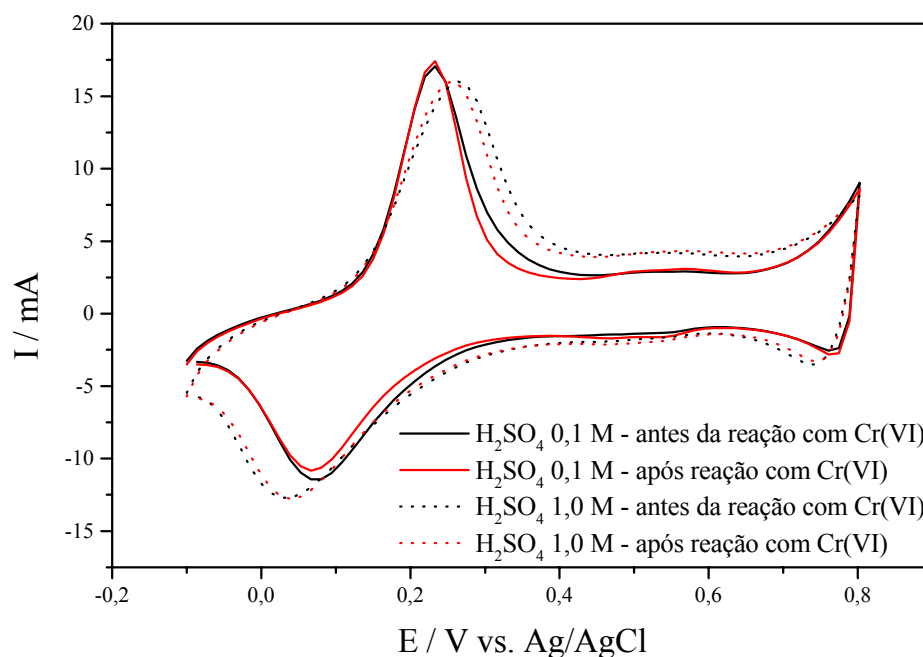


Figura 38. Respostas eletroquímicas dos filmes de PANI antes e após a reação com Cr(VI), tendo como parâmetro a concentração de ácido no eletrólito.

#### 4.3. Influência da espessura de filme, velocidade de escoamento e potencial aplicado sobre a taxa de redução de Cr(VI) e a estabilidade da polianilina

Para verificação da influência da espessura de filme, velocidade de escoamento e potencial aplicado sobre a taxa de redução de Cr(VI) e a estabilidade do filme de polianilina foram realizados 27 experimentos, sistematizados segundo um planejamento fatorial de experimentos do tipo  $3^3$ , ou seja, uma planejamento com três níveis para cada fator (variável).

Os experimentos foram realizados no sistema e reator mostrados nas Figuras 19 e 20, respectivamente, utilizando-se como eletrodo de trabalho uma placa de carbono vítreo com área ativa de  $2,5 \text{ cm}^2$  ( $1,0 \text{ cm} \times 2,5 \text{ cm}$ ). A escolha da placa plana de carbono vítreo deveu-se à necessidade de se utilizar uma superfície equipotencial, o que não é possível com eletrodos de CVR uma vez que

estes apresentam uma distribuição de potencial ao longo da direção do campo elétrico.

Os valores das variáveis utilizadas assim como suas respectivas codificações segundo um planejamento fatorial  $3^3$  estão mostrados na Tabela 4 do capítulo anterior. Foi utilizado para cada experimento desta sessão um volume de eletrólito de 50 mL, com concentração inicial de Cr(VI) de 50 ppm.

A Figura 39 mostra um voltamograma típico das sínteses realizadas. Mais uma vez a espessura do filme foi controlada através da corrente do pico anódico, com base no trabalho de *Stiwell e Park (1988)*.

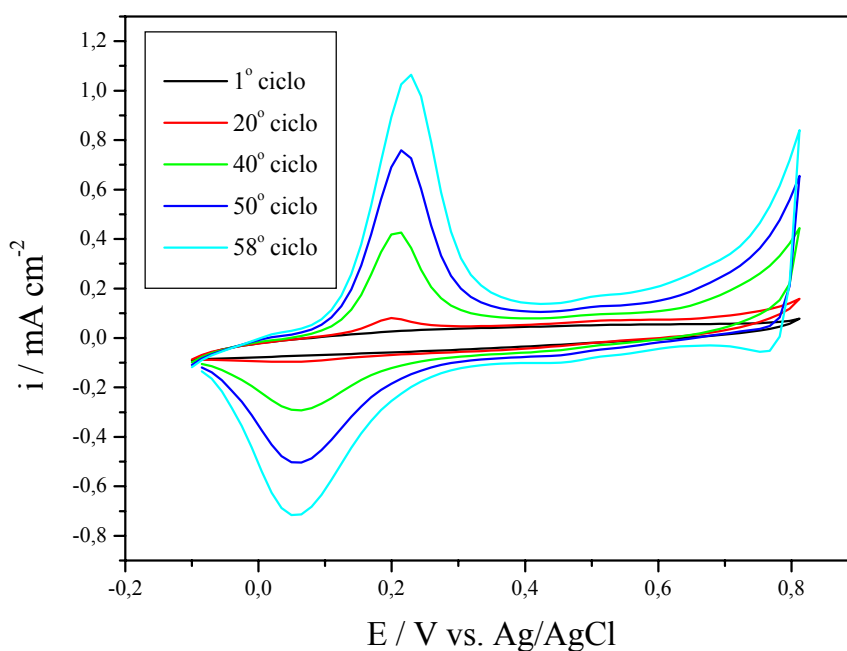


Figura 39. Voltamograma típico da síntese de polianilina. Para o 58º ciclo,  $i_p = 1,06 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Foram obtidas também, para cada experimento, as respostas eletroquímicas antes e após a reação com cromo hexavalente. A razão entre a altura dos picos anódicos depois e antes da reação com cromo hexavalente, ou seja,  $\frac{i_{pd}}{i_{pa}}$ , foi utilizada para avaliar-se quantitativamente a estabilidade do filme, ou seja, para verificar o grau de degradação do mesmo. A Figura 40 mostra

um par típico de voltamogramas de respostas eletroquímicas obtidos nestes experimentos, correspondentes ao menor valor de  $i_{pd}/i_{pa}$  observado.

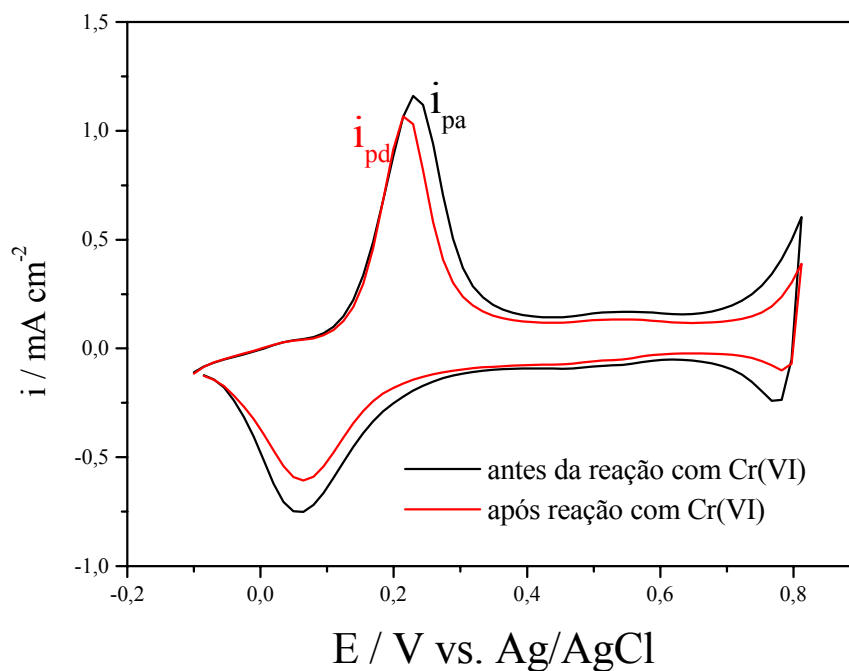


Figura 40. Respostas eletroquímicas típicas do filme de polianilina antes e após a reação com Cr(VI).  $v = 3,3 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ ,  $i_p = 1,06 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $E = 0,2 \text{ V}$ .

Cinéticas típicas encontradas nos vinte e sete experimentos estão representadas na Figura 41. No início há um transiente e logo após a taxa de reação é aparentemente constante, ou seja, a queda de concentração torna-se aproximadamente linear ao longo do tempo. A taxa de reação foi avaliada para um intervalo curto de queda de concentração, de maneira que neste intervalo se pudesse ajustar os pontos por uma reta, proporcionando assim uma taxa de reação constante, o que facilitou a análise por meio do planejamento estatístico.

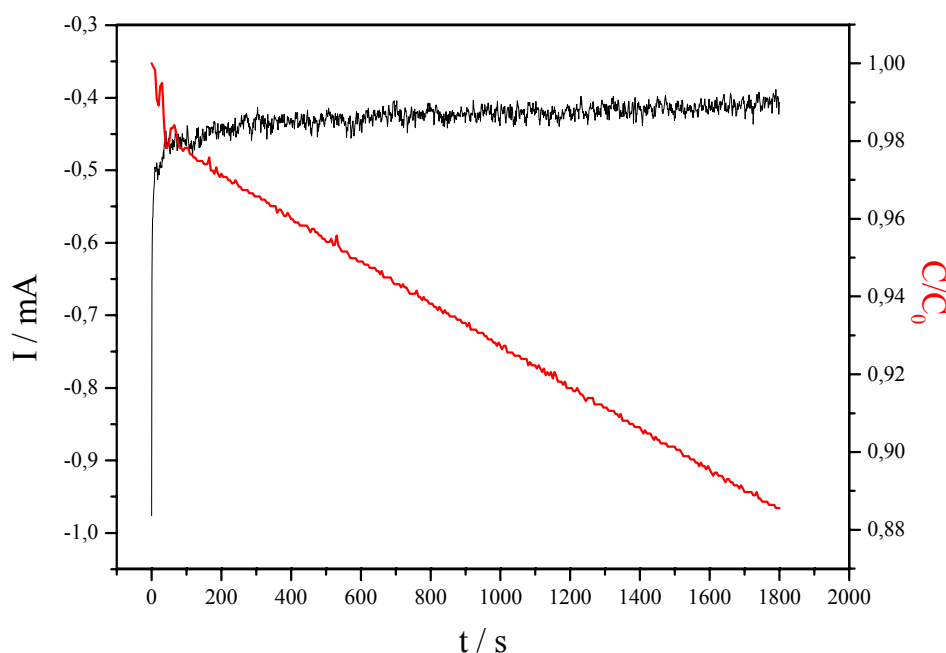


Figura 41. Corrente elétrica e queda de concentração normalizada em função do tempo.  $v = 3,3 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ ,  $i_p = 1,06 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $E = 0,2 \text{ V}$ .

Dos gráficos de queda de concentração em função do tempo foi possível calcular o valor das taxas de reação,  $r$ . Através da integração do gráfico de corrente em função do tempo foi possível calcular a carga aplicada e através da relação entre carga aplicada e carga utilizada na reação calculou-se a eficiência de corrente.

Os valores de  $\frac{i_{pd}}{i_{pa}}$  e  $r$  calculados para os vinte e sete experimentos

realizados estão mostrados na Tabela 7.

Algumas das superfícies de resposta da taxa de reação em função de  $v^c$ ,  $i_p^c$  e  $E^c$  (variáveis codificadas) estão mostradas nas Figuras 42, 43 e 44, respectivamente. As demais superfícies de resposta apresentam comportamentos semelhantes.

Tabela 7. Taxas de reação e grau de degradação obtidos para cada condição experimental.

Experimento No.	$v^c$	$i_p^c$	$E^c$	$i_{pd}/i_{pa}$	$r \times 10^3 / \text{mg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
1	-1	-1	-1	1,00	0,16
2	-1	-1	0	0,95	0,18
3	-1	-1	+1	0,96	0,16
4	-1	0	-1	1,00	0,12
5	-1	0	0	1,00	0,17
6	-1	0	+1	1,00	0,19
7	-1	+1	-1	0,97	0,16
8	-1	+1	0	1,00	0,19
9	-1	+1	+1	0,96	0,18
10	0	-1	-1	0,95	1,00
11	0	-1	0	1,00	0,99
12	0	-1	+1	1,00	1,20
13	0	0	-1	1,00	1,26
14	0	0	0	1,00	1,26
15	0	0	+1	1,00	1,10
16	0	+1	-1	1,00	1,14
17	0	+1	0	1,00	1,21
18	0	+1	+1	1,00	1,23
19	+1	-1	-1	1,00	1,70
20	+1	-1	0	1,00	1,82
21	+1	-1	+1	1,00	1,85
22	+1	0	-1	1,00	1,82
23	+1	0	0	0,92	1,62
24	+1	0	+1	1,00	1,93
25	+1	+1	-1	0,93	2,04
26	+1	+1	0	0,94	2,08
27	+1	+1	+1	1,00	1,69



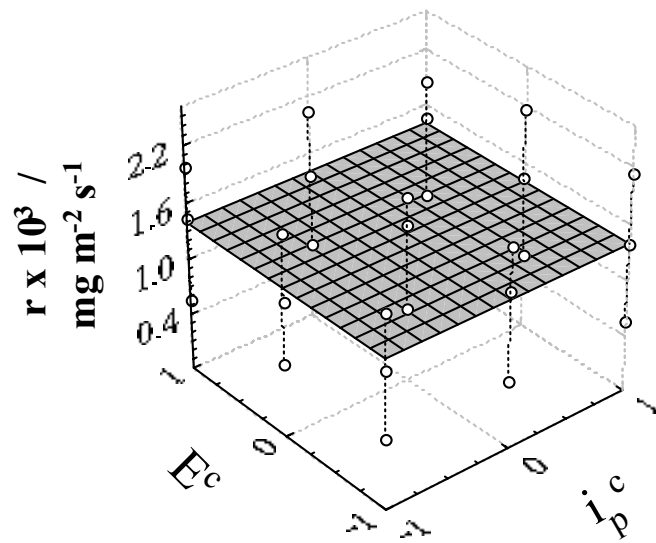


Figura 42. Taxa de reação em função de  $E^c$  e  $i_p^c$ .  $v^c = 0$ .

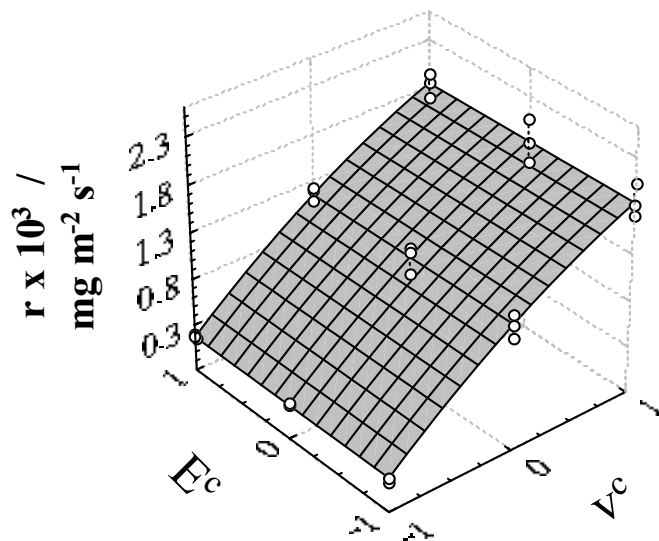


Figura 43. Taxa de reação em função de  $E^c$  e  $v^c$ .  $i_p^c = 0$ .

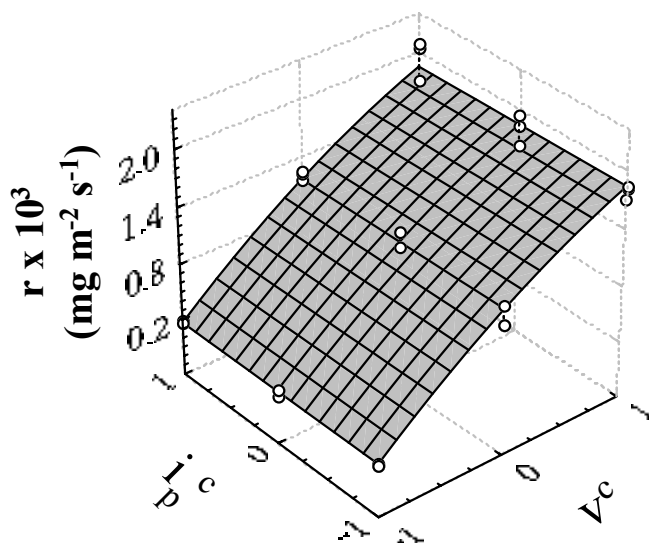


Figura 44. Taxa de reação em função de  $v^c$  e  $i_p^c$ .  $E^c = 0$ .

A equação correspondente às superfícies de resposta mostradas nas Figuras 42, 43 e 44, considerando somente os efeitos significativos, é:

$$r \times 10^3 / \text{mg m}^{-2} \text{ s}^{-1} = 1,15 + 0,83.v^c - 0,15.(v^c)^2 \quad (62)$$

O grau de significância adotado foi de 0,05% e o valor do coeficiente de correlação ao quadrado ( $R^2$ ) do ajuste foi de 0,98108. A distribuição dos resíduos foi aleatória, não havendo necessidade de nenhuma transformação devido a possíveis tendências. Os resultados dos testes estatísticos (ANOVA) e os gráficos de distribuição de resíduo e valores preditos versus valores observados estão mostrados no apêndice A.

Observando-se os gráficos das Figuras 42, 43 e 44 fica patente o efeito da velocidade de escoamento sobre a taxa de redução do Cr(VI). Por proporcionar um aumento no transporte de massa, o aumento da velocidade de escoamento faz com que mais corrente passe a circular pelo sistema e, conseqüentemente, a taxa de reação aumenta.

Analisando a Equação 62, pode-se notar que o potencial elétrico e a espessura de filme, dentro da faixa de concentração estudada, não têm nenhum efeito sobre a taxa de reação (ver também a Figura 42). Por outro lado, observando-se os gráficos das Figuras 43 e 44, pode-se notar que a velocidade de escoamento tem um efeito marcante sobre a taxa de reação. O efeito quadrático da velocidade de escoamento tem um efeito menos significativo, como pode-se constatar através do pequeno valor do coeficiente de ajuste para  $(v^c)^2$  e também pela pequena curvatura dos gráficos mostrados nas Figuras 42 e 43.

A ausência de efeito do potencial elétrico dentro da faixa estudada mostra que, no caso destes experimentos, a taxa de transferência de massa é a etapa determinante da reação. Uma vez que o transporte de massa controla a cinética, todo Cr(VI) é reduzido quando atinge a superfície externa da camada de polímero, o que explica então a ausência de um efeito significativo da espessura de filme.

A eficiência de corrente em todos os experimentos realizados foi de 100%, ou seja, toda a carga elétrica fornecida estava sendo usada apenas para a reação de redução de Cr(VI) para Cr(III). Uma vez que reações paralelas não ocorrem e o processo é controlado por transferência de massa, pode-se supor então que a reação está ocorrendo sob condições de corrente limite; portanto, utilizou-se a Equação 65 para o cálculo dos coeficientes de transporte de massa.

$$k_m = \frac{I_{lim} \cdot M}{z.F.A.C} \quad (63)$$

Nesta equação,  $I_{lim}$  é a corrente limite e  $C$  é a concentração de Cr(VI). Os valores de  $I_{lim}$  e  $C$  para cada experimento foram obtidos, respectivamente, das curvas de  $I$  em função de  $t$  e de  $C$  em função de  $t$ , como exemplificado na Figura 41.

Os valores calculados de  $k_m$  são:  $2,49 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ ,  $4,43 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$  e  $6,59 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$  para as velocidades de escoamento de  $0,7 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ ,  $2,0 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$  e  $3,3 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ , respectivamente. Os valores de  $k_m$  são da mesma ordem de grandeza dos valores encontrados na literatura (*Lipp e Pletcher, 1997*) para outros

eletrodos planos. Pode-se observar ainda que dobrando-se a velocidade de escoamento o valor de  $k_m$  também dobra.

Os valores do grau de degradação  $i_{pd}/i_{pa}$  não foram considerados estatisticamente por não apresentarem uma tendência lógica. Os valores de  $i_{pd}/i_{pa}$  foram muito próximos ou iguais a 1,0, atestando assim a eficácia do processo de proteção catódica do filme em evitar a degradação do polímero, o que não ocorre quando o processo é realizado sob condições de potencial de circuito aberto.

Nos experimentos que se seguiram, a corrente de pico ( $i_p$ ), ou seja, a espessura de filme, foi estabelecida e mantida o tanto quanto possível num valor constante durante as sínteses da polianilina.

#### **4.4. Influência do potencial elétrico aplicado sobre a taxa de reação e a estabilidade do filme de polianilina**

Os experimentos mostrados neste item foram realizados no sistema e reator mostrados nas Figuras 19 e 20, respectivamente, utilizando-se CVR de 60 ppi nas dimensões de 0,7 cm x 1,0 cm x 3,0 cm. O volume de eletrólito utilizado em cada experimento era de 100 mL, com uma concentração inicial de Cr(VI) de 100 ppm e velocidade de escoamento de  $13,0 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ . A espessura de filme utilizada nestes experimentos correspondeu à uma corrente de pico de 14 mA.

Primeiramente, com a finalidade de se testar a atividade eletrocatalisadora da polianilina na redução de Cr(VI), foi realizado um estudo comparativo da reação de redução utilizando-se CVR e CVR recoberto com PANI. Os resultados estão mostrados na Figura 45.

Constata-se que a polianilina tem um forte efeito eletrocatalisador da reação de Cr(VI), fazendo com que a taxa de reação aumente significativamente. Mais adiante será mostrada uma comparação mais detalhada entre o processo empregando CVR e CVR/PANI em condições de corrente constante.

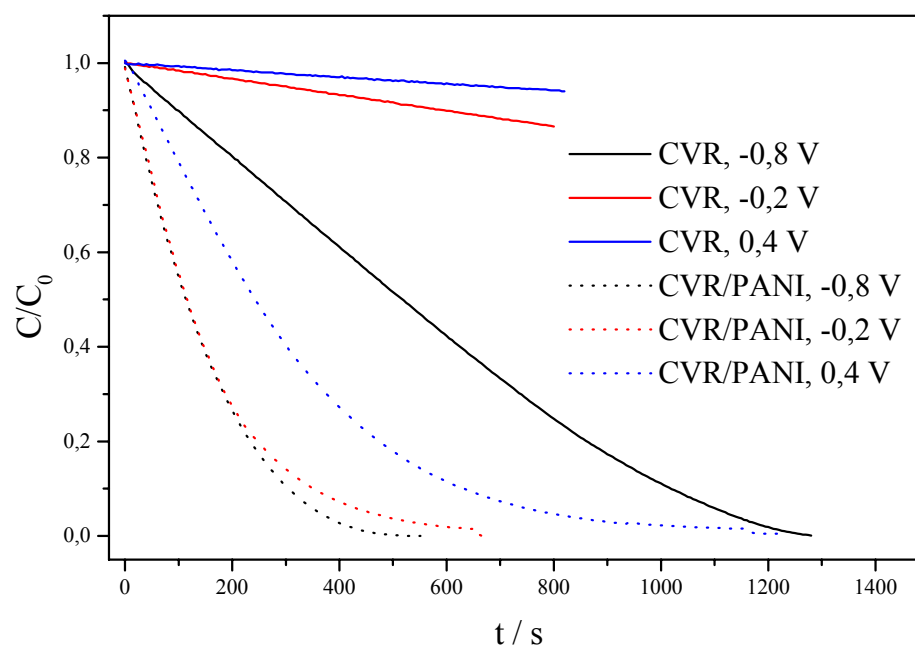


Figura 45. Queda de concentração normalizada de Cr(VI) em função do tempo, para CVR e CVR /PANI tendo como parâmetro o potencial aplicado.

Uma vez verificada a viabilidade de aplicação da polianilina em comparação ao eletrodo de CVR, partiu-se então para a realização de experimentos mantendo-se fixo o potencial elétrico aplicado com a finalidade de estudar principalmente a estabilidade do filme.

A Figura 46 mostra as curvas de queda de concentração normalizada em função do tempo para as diversas condições de potencial aplicadas. Como esperado, a diminuição do potencial aplicado, ou seja, quanto mais catódico o potencial, maior a taxa de reação.

Verificou-se que a reação de formação de hidrogênio, verificada mais intensamente para potenciais mais negativos, como por exemplo o potencial de  $-0,6$  V, não causa degradação nem destruição física do filme de polianilina como pode ser confirmado observando-se a Figura 47. Por outro lado, potenciais muito anódicos, como  $0,6$  V e  $0,8$  V, provocam a destruição parcial ou total do filme polimérico (Figuras 48 e 49) e, conseqüentemente, levam o processo a apresentar baixa ou nenhuma atividade na redução de Cr(VI) (ver curvas para  $0,6$  V e  $0,8$  V

na Figura 46). Para os potenciais aplicados abaixo de 0,6 V, o filme de polianilina mostrou-se praticamente estável diante do processo de redução de Cr(VI).

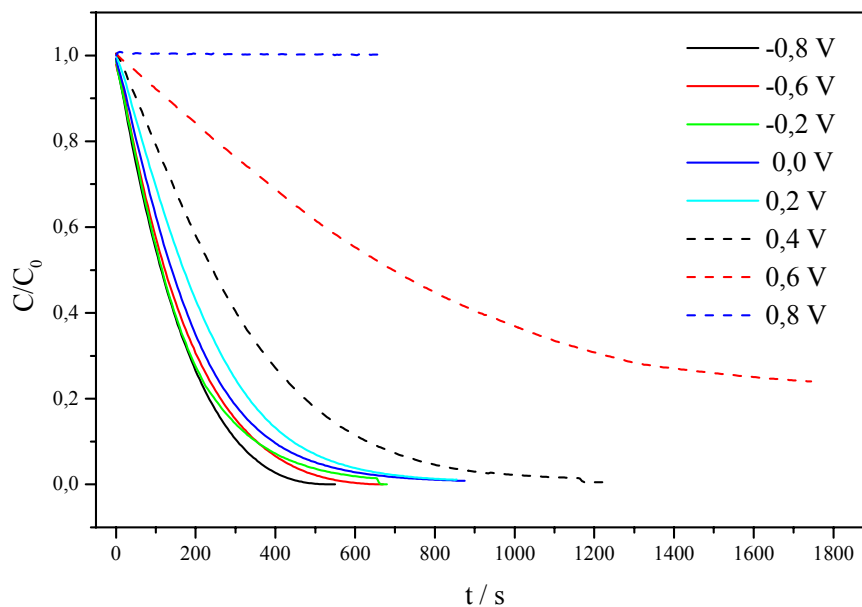


Figura 46. Queda de concentração normalizada de Cr(VI) em função do tempo para o eletrodo de CVR/PANI tendo como parâmetro o potencial aplicado.

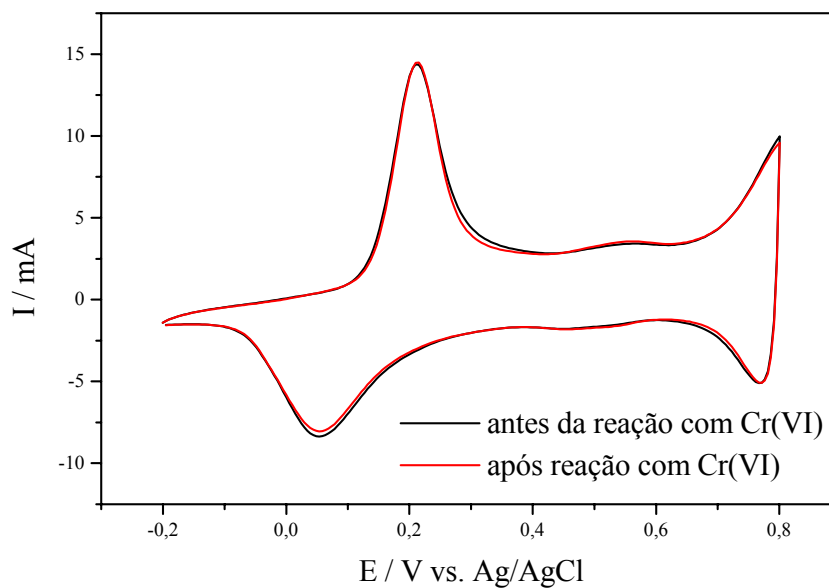


Figura 47. Respostas eletroquímicas do filme de polianilina antes e após a reação com Cr(VI).  $E = -0,6$  V vs. Ag/AgCl.

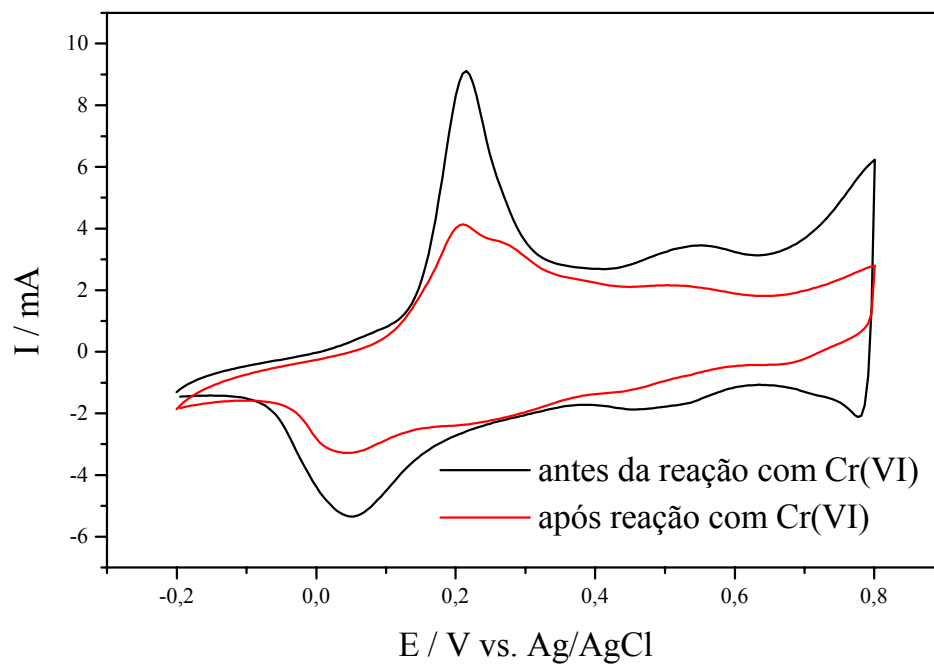


Figura 48. Respostas eletroquímicas do filme de polianilina antes e após a reação com Cr(VI).  $E = 0,6$  V vs. Ag/AgCl.

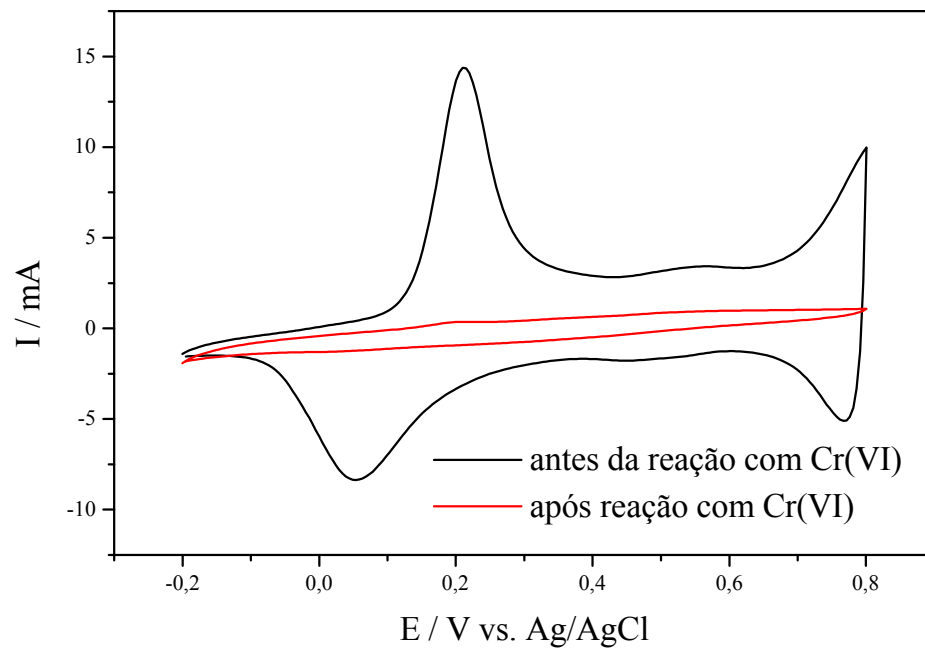


Figura 49. Respostas eletroquímicas do filme de polianilina antes e após a reação com Cr(VI).  $E = 0,8$  V vs. Ag/AgCl.

Diante destes resultados, conclui-se que não há um limite de potencial catódico que comprometa a estabilidade do filme, visto que o filme é estável diante da presença da reação de formação de hidrogênio; porém o mesmo não ocorre quanto a potenciais anódicos. Os experimentos realizados mostraram que o filme é estável para potenciais menores que 0,6 V vs. Ag/AgCl, aproximadamente. Acima deste valor de potencial ocorrerá o processo de degradação que irá destruir o filme de polianilina, inviabilizando assim o processo de redução de Cr(VI). A degradação anódica da PANI é bem conhecida a mais de dez anos e é freqüentemente aceito que praticamente não ocorre degradação para potenciais menores que 0,6 V vs. ECS (eletrodo de calomelano saturado); portanto, os resultados obtidos estão em acórdância com os relatos da literatura (*Malinauskas e Holze, 1999*).

Ao final de cada experimento foram realizadas análises de cromo total utilizando-se espectrofotometria de absorção atômica. Verificou-se que não houve alteração na concentração de cromo total na solução, indicando assim que processos de adsorção e eletrodeposição não ocorrem.

#### **4.5. Influência da velocidade de escoamento, densidade de corrente elétrica, concentração de Cr(VI), espessura e porosidade do eletrodo sobre a eficiência de corrente, consumo energético e rendimento espaço-tempo**

Para o estudo destas cinco variáveis utilizou-se um planejamento do tipo Box-Behnken (Tabela 5), uma vez que um planejamento completo ou então um planejamento composto central não seriam passíveis de aplicação por motivos já delineados anteriormente.

Utilizou-se neste estudo o sistema e o reator mostrados nas Figuras 23 e 24, respectivamente. O CVR utilizado tinha as dimensões de 1,27 cm x 4,0 cm x 7,0 cm em diferentes porosidades. O processo foi conduzido galvanostaticamente, ou seja, sob condições de corrente constante. O volume de solução utilizado em cada experimento foi de 4 litros e a concentração inicial de Cr(VI) era de 100 ppm.



Os resultados experimentais obtidos foram curvas de concentração normalizada e de queda de tensão elétrica em função do tempo. Através destas curvas foram calculadas as eficiências de corrente, consumo energético e rendimento espaço-tempo para cada condição exigida pelo planejamento de experimentos. Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 8.

As equações de ajuste das respostas, obtidas pelo método dos mínimos quadrados, são mostradas abaixo.

$$EC = 57,15 - 30,92 \cdot i^c - 42,63 \cdot L^c - 20,57 \cdot \epsilon^c - 2,72 \cdot (\epsilon^c)^2 + 45,47 \cdot C^c + 18,97 \cdot (C^c)^2 - 18,64 \cdot L^c \cdot C^c \quad (64)$$

$$Y_{e-t} = 6,23 + 1,29 \cdot i^c - 5,09 \cdot L^c - 0,66 \cdot (L^c)^2 + 3,10 \cdot \epsilon^c + 4,89 \cdot C^c + 1,89 \cdot (C^c)^2 - 2,15 \cdot i^c \cdot L^c - 2,30 \cdot L^c \cdot \epsilon^c - 2,12 \cdot L^c \cdot C^c \quad (65)$$

$$CE = 27,82 + 22,81 \cdot i^c + 38,78 \cdot L^c - 7,03 \cdot \epsilon^c + 7,95 \cdot (\epsilon^c)^2 - 34,04 \cdot C^c - 14,17 \cdot (C^c)^2 + 19,86 \cdot i^c \cdot L^c - 15,71 \cdot i^c \cdot C^c - 20,08 \cdot L^c \cdot C^c \quad (66)$$

Os valores do coeficiente de correlação múltipla ( $R^2$ ) para EC,  $Y_{e-t}$  e CE foram, respectivamente, 0,90011; 0,92339 e 0,91623. Os quadros de análise de variância e os gráficos de resíduos e valores preditos versus observados estão colocados no Apêndice A. A análise da ANOVA permite concluir que os ajustes obtidos – Equações 64, 65 e 66 – são de boa qualidade e a análise dos gráficos de resíduos permitem afirmar que estes são suficientemente aleatórios, ou seja, não apresentam nenhuma tendência que justifique uma transformação de variáveis.

Apenas analisando as Equações 64, 65 e 66 é possível notar a ausência da variável velocidade de escoamento das mesmas. O aumento da velocidade de escoamento quando analisada separadamente (ver Tabela 8) tem um efeito no sentido de proporcionar um pequeno aumento na eficiência de corrente; contudo, quando comparado ao efeito das demais variáveis, o efeito da velocidade de escoamento torna-se insignificante, indicando que o aumento do coeficiente de transporte de massa dentro da pequena faixa de velocidades estudado pouco se faz sentir sobre as variáveis do processo.

Tabela 8. Resultados do planejamento experimental Box-Behnken.

exp. No.	v <sup>c</sup>	i <sup>c</sup>	L <sup>c</sup>	ε <sup>c</sup>	C <sup>c</sup>	EC (%)	Y <sub>e-t</sub> x 10 <sup>3</sup> (kg m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )	CE (kWh kg <sup>-1</sup> )
1	-1	-1	0	0	0	79,4	6,02	12,7
2	1	-1	0	0	0	92,0	6,97	9,4
3	-1	1	0	0	0	44,2	6,69	33,5
4	1	1	0	0	0	47,9	7,25	28,1
5	0	0	-1	-1	0	96,5	7,07	4,8
6	0	0	1	-1	0	78,8	4,99	16,5
7	0	0	-1	1	0	89,8	13,84	6,9
8	0	0	1	1	0	46,5	7,16	37,1
9	0	-1	0	0	-1	36,8	2,79	27,0
10	0	1	0	0	-1	20,0	3,04	73,7
11	0	-1	0	0	1	96,5	7,31	9,4
12	0	1	0	0	1	57,2	8,66	24,7
13	-1	0	-1	0	0	100	11,36	5,8
14	1	0	-1	0	0	100	11,36	5,7
15	-1	0	1	0	0	35,2	4,01	49,4
16	1	0	1	0	0	38,5	4,39	41,9
17	0	0	0	-1	-1	24,9	1,82	43,7
18	0	0	0	1	-1	30,0	4,62	35,4
19	0	0	0	-1	1	90,6	6,64	11,6
20	0	0	0	1	1	62,4	9,62	16,2
21	0	0	0	0	0	66,8	7,59	20,3
22	0	0	0	0	0	59,4	6,75	21,1
23	0	0	0	0	0	56,4	6,41	21,3
24	0	-1	-1	0	0	104	7,88	4,2
25	0	1	-1	0	0	83,9	12,71	9,2
26	0	-1	1	0	0	55,8	4,24	23,3
27	0	1	1	0	0	31,4	4,76	67,9
28	-1	0	0	-1	0	76,6	5,61	13,9
29	1	0	0	-1	0	92,1	6,75	10,0
30	-1	0	0	1	0	53,3	8,21	22,5
31	1	0	0	1	0	59,5	9,17	19,2
32	0	0	-1	0	-1	29,1	3,31	23,3
33	0	0	1	0	-1	21,2	2,41	98,7
34	0	0	-1	0	1	94,3	10,72	5,6
35	0	0	1	0	1	49,1	5,59	40,8
36	-1	0	0	0	-1	23,6	2,68	62,1
37	1	0	0	0	-1	20,5	2,33	59,3
38	-1	0	0	0	1	56,4	6,41	24,7
39	1	0	0	0	1	63,3	7,20	17,7
40	0	-1	0	-1	0	99,0	4,84	7,0
41	0	1	0	-1	0	59,3	5,79	18,4
42	0	-1	0	1	0	69,7	7,14	12,6
43	0	1	0	1	0	41,9	8,60	32,5
44	0	0	0	0	0	62,8	7,14	21,6
45	0	0	0	0	0	64,8	7,37	19,3
46	0	0	0	0	0	63,8	7,25	18,8

Para uma análise do efeito das variáveis estudadas sobre cada uma das respostas do processo foram traçadas algumas superfícies de resposta. Os efeitos das variáveis foram analisados separadamente para cada uma das respostas obtidas (EC,  $Y_{e-t}$  e CE) e ao final fez-se então uma análise geral do processo.

As superfícies de resposta foram traçadas, na sua maioria, mantendo-se as demais variáveis fixas em seu valor intermediário (zero). Salvo em condições particulares, o aumento ou a diminuição do nível destas variáveis mantidas fixas apenas deslocavam os gráficos para cima ou para baixo, porém não interferindo no comportamento da superfície de resposta.

#### Eficiência de Corrente

Na Figura 50 pode-se observar que a eficiência de corrente diminui com o aumento da corrente aplicada, sendo que o aumento da espessura do eletrodo faz com que estes valores tornem-se cada vez menores. A diminuição da eficiência de corrente com o aumento da corrente elétrica aplicada após certo ponto é um comportamento esperado para processos eletroquímicos, pois com o aumento da corrente, o surgimento de potenciais em que reações paralelas podem ocorrer é cada vez mais favorecido. No caso específico, o aumento da corrente elétrica faz com que a reação de desprendimento de hidrogênio apareça, deslocando uma parte da corrente para esta reação e fazendo com que a eficiência de corrente diminua. Considerando-se agora a espessura do leito fixo, seu aumento faz com que o processo passe a operar com cada vez menos eficiência de corrente. Atribui-se este fato à existência de um perfil de potencial no interior do eletrodo na direção do campo elétrico que será melhor explorado adiante. A porosidade do eletrodo aparentemente não exerce um efeito expressivo na eficiência de corrente, como pode ser observado nas Figuras 51 e 53, pois há apenas um pequeno aumento da EC com a diminuição de  $\epsilon$ .

A concentração de Cr(VI) no eletrólito tem um efeito determinante na eficiência de corrente do processo, como observado na Figura 52 e 54. Quando se trabalha sob condições de corrente constante, ou seja, galvanostaticamente, a diminuição da concentração ao longo do processo faz com que a eficiência de corrente também diminua, uma vez que o transporte de massa à superfície do

eletrodo em que a reação ocorre passa a ser o fator controlador da reação. Em não havendo quantidade suficiente de íons Cr(VI) para reagir, uma parcela cada vez maior da carga elétrica (corrente) fornecida passa a ser utilizada então para a reação paralela de desprendimento de hidrogênio.

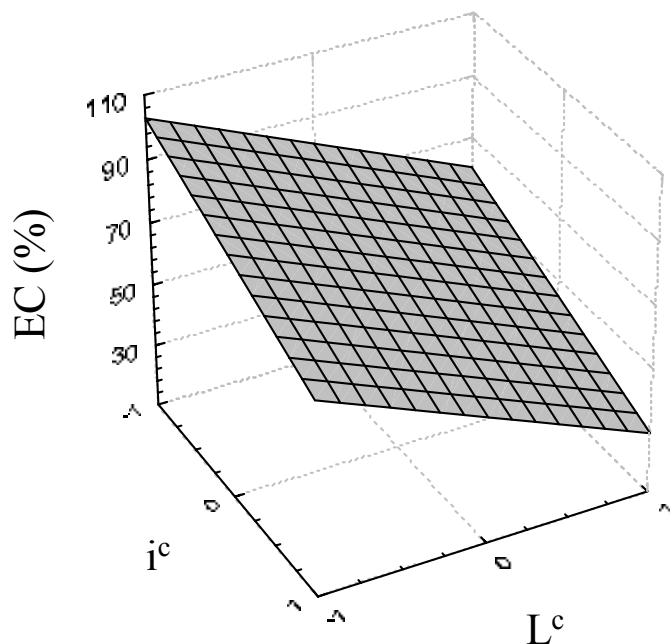


Figura 50. EC em função de  $i^c$  e  $L^c$ .  $v^c = 0$ ,  $\epsilon^c = 0$ ,  $C^c = 0$ .

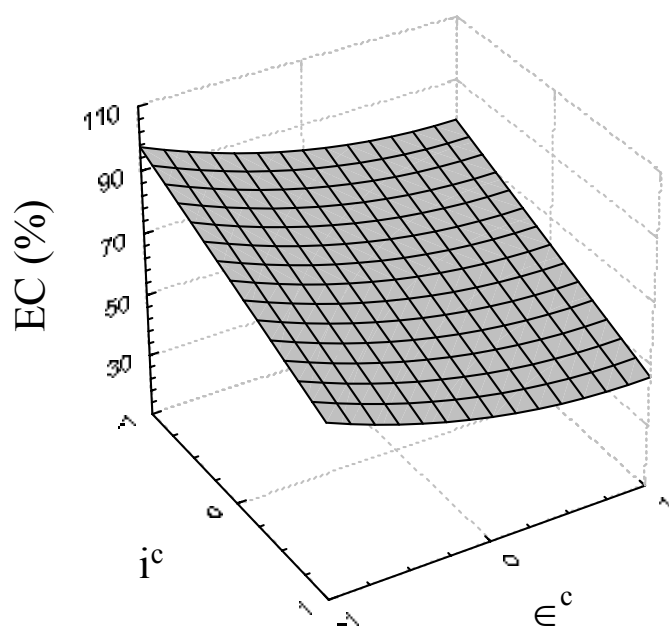


Figura 51. EC em função de  $i^c$  e  $\epsilon^c$ .  $v^c = 0$ ,  $L^c = 0$ ,  $C^c = 0$ .

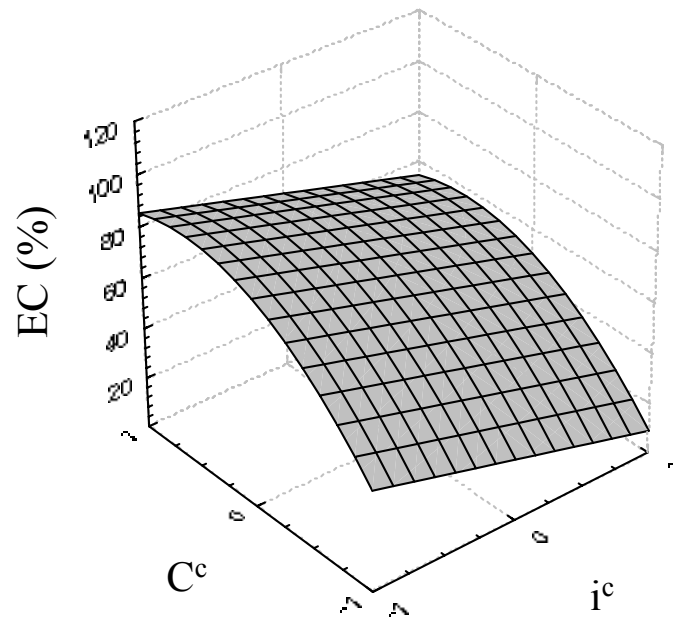


Figura 52. EC em função de  $i^c$  e  $C^c$ .  $v^c = 0$ ,  $L^c = 0$ ,  $\epsilon^c = 0$ .

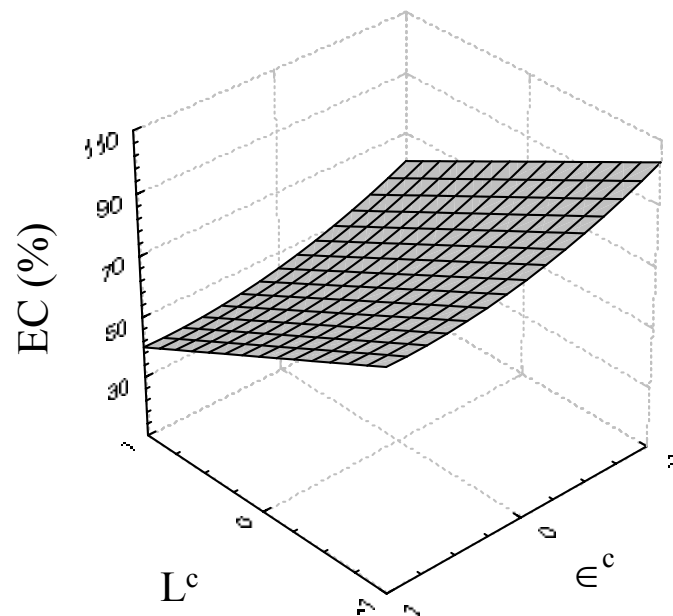


Figura 53. EC em função de  $L^c$  e  $\epsilon^c$ .  $v^c = 0$ ,  $i^c = 0$ ,  $C^c = 0$ .

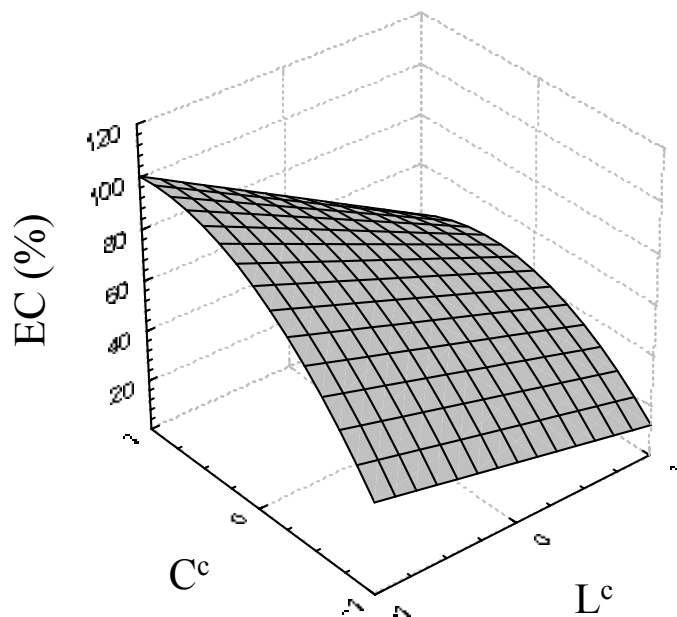


Figura 54. EC em função de  $L^c$  e  $C^c$ .  $v^c = 0$ ,  $i^c = 0$ ,  $\epsilon^c = 0$ .

#### Rendimento espaço-tempo

O rendimento espaço-tempo foi particularmente útil para a avaliação do efeito da espessura de eletrodo porque permite uma análise da taxa de reação ( $\text{kg s}^{-1}$ ) por unidade de volume do eletrodo ( $\text{m}^3$ ). Numa primeira abordagem, foi considerada apenas a taxa de reação e observou-se que o aumento da espessura do leito mantendo-se uma mesma densidade de corrente proporcionava realmente um aumento da taxa de reação, o que era esperado, pois mais corrente era fornecida ao sistema para manter-se a mesma densidade de corrente. Porém, observou-se que ao se dobrar a espessura do leito a taxa de reação não dobrava; ao contrário, ficava inferior ao esperado. Diante disto, a fim de se avaliar adequadamente a eficácia de um eventual aumento da espessura do eletrodo no sentido de melhorar o processo, utilizou-se então o rendimento espaço-tempo.

A Figura 55 mostra que o aumento da espessura do eletrodo leva a um menor rendimento, enquanto o aumento da densidade de corrente, como esperado, provoca um aumento do rendimento uma vez que a quantidade de reagente, ou seja, de elétrons, fornecida é aumentada. A diminuição do rendimento em função do aumento da espessura de eletrodo se deve à distribuição da taxa de reação no

interior do eletrodo poroso no sentido do campo elétrico, a qual é função do potencial elétrico local.

Na Figura 56 observa-se que o aumento de  $\epsilon$  provoca um aumento significativo do rendimento devido ao aumento da área superficial disponível para reação. Porém, à medida que se aumenta a espessura do eletrodo, Figura 57, os efeitos da densidade de corrente e da porosidade em aumentar o rendimento tornam-se cada vez menores, sendo que para o eletrodo de 3,81 cm ( $L^c = +1$ ), Figura 58, o rendimento espaço-tempo é quase constante, pouco dependendo da porosidade e da densidade de corrente aplicada. Uma vez que no rendimento espaço-tempo considera-se a corrente efetivamente utilizada para a reação de interesse, ou seja, considera-se o produto  $i \cdot EC$ , o comportamento das curvas das Figuras 56, 57 e 58 pode ser explicado através deste termo da Equação 23. Quando se aumenta  $\epsilon$  e a densidade de corrente, aumenta-se também a corrente elétrica fornecida ao processo, porém, ao mesmo tempo, ocorre diminuição da eficiência de corrente do mesmo. Para pequenas espessuras de eletrodo, o produto  $i \cdot EC$  aumenta como consequência do aumento da corrente elétrica; porém, quando se aumenta a espessura do eletrodo a eficiência de corrente decresce rapidamente, fazendo com que o rendimento espaço-tempo também diminua. Para a espessura de 3,81 cm ( $L^c = +1$ ), a eficiência de corrente diminui praticamente na mesma proporção em que a corrente elétrica aumenta, estando portanto explicado o comportamento quase que constante do rendimento espaço-tempo mostrado na Figura 58. Na Figura 60, pode-se observar mais claramente como o efeito do aumento da espessura do eletrodo atua sobre o rendimento, considerando-se uma densidade de corrente fixa. Como dito anteriormente, a porosidade atua no sentido de aumentar significativamente o rendimento apenas quando em pequenas espessuras de leito.

Quanto ao efeito da concentração, Figura 59, o rendimento apresenta o mesmo comportamento mostrado na Figura 52, para a EC. Como  $Y_{e-t}$  é diretamente proporcional à eficiência de corrente do processo, à medida que EC diminui em função da concentração, o mesmo também ocorre com o rendimento.

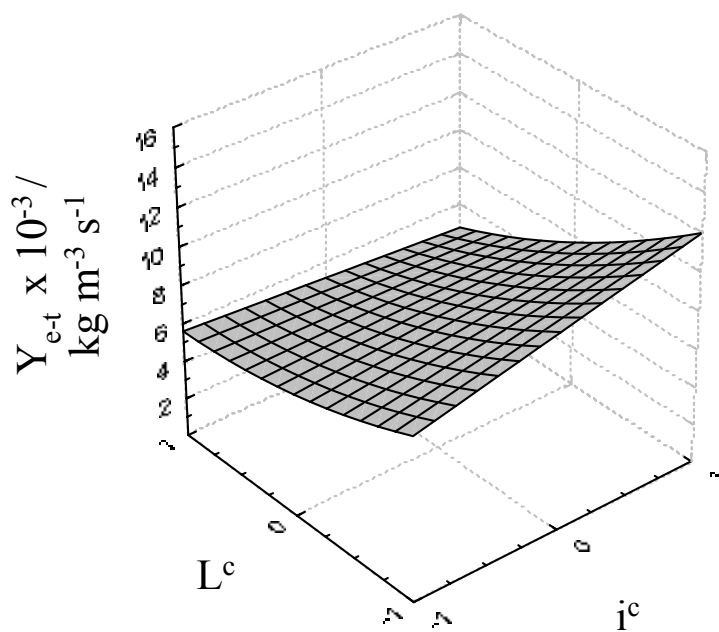


Figura 55.  $Y_{e-t}$  em função de  $i^c$  e  $L^c$ .  $v^c = 0$ ,  $\epsilon^c = 0$ ,  $C^c = 0$ .

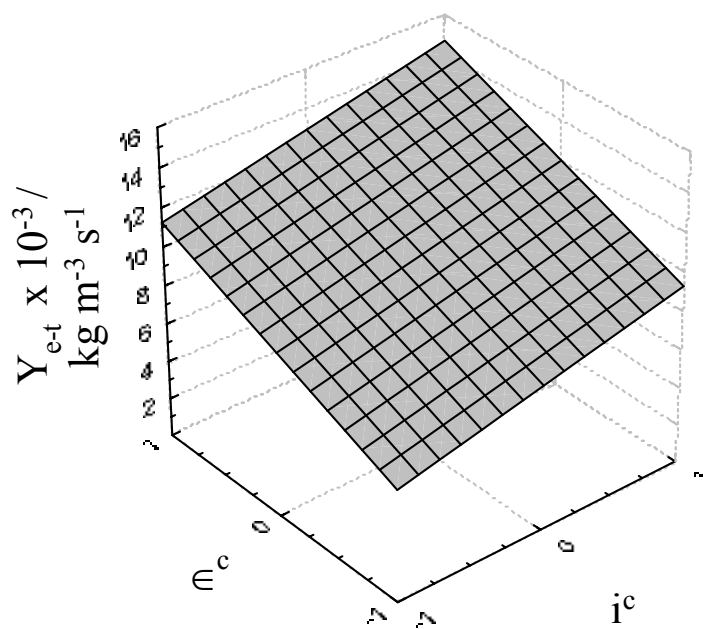


Figura 56.  $Y_{e-t}$  em função de  $i^c$  e  $\epsilon^c$ .  $v^c = 0$ ,  $L^c = -1$ ,  $C^c = 0$ .



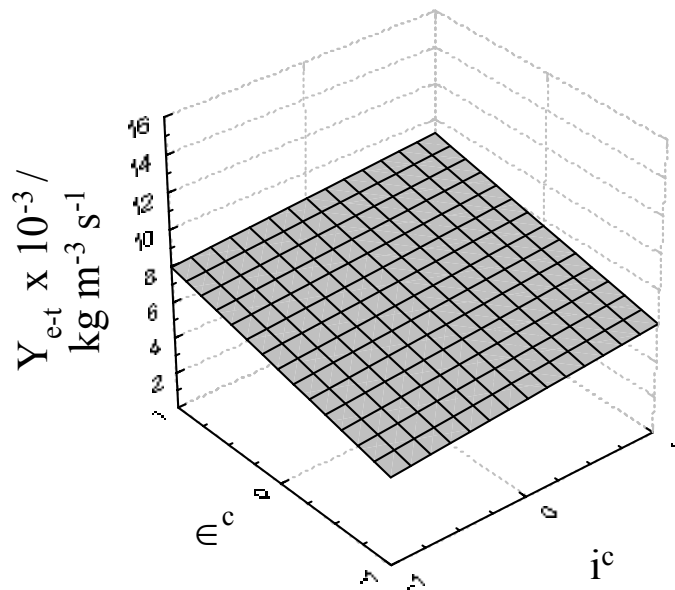


Figura 57.  $Y_{e-t}$  em função de  $i^c$  e  $\epsilon^c$ .  $v^c = 0$ ,  $L^c = 0$ ,  $C^c = 0$ .

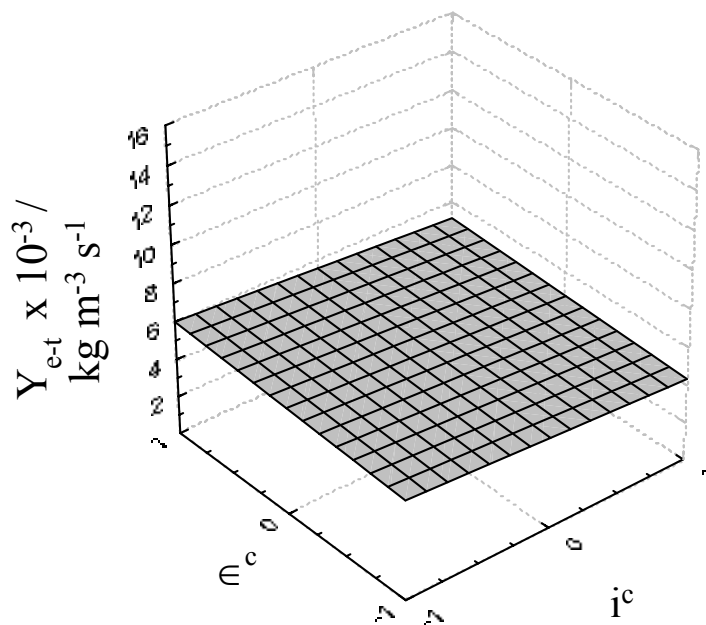


Figura 58.  $Y_{e-t}$  em função de  $i^c$  e  $\epsilon^c$ .  $v^c = 0$ ,  $L^c = +1$ ,  $C^c = 0$ .

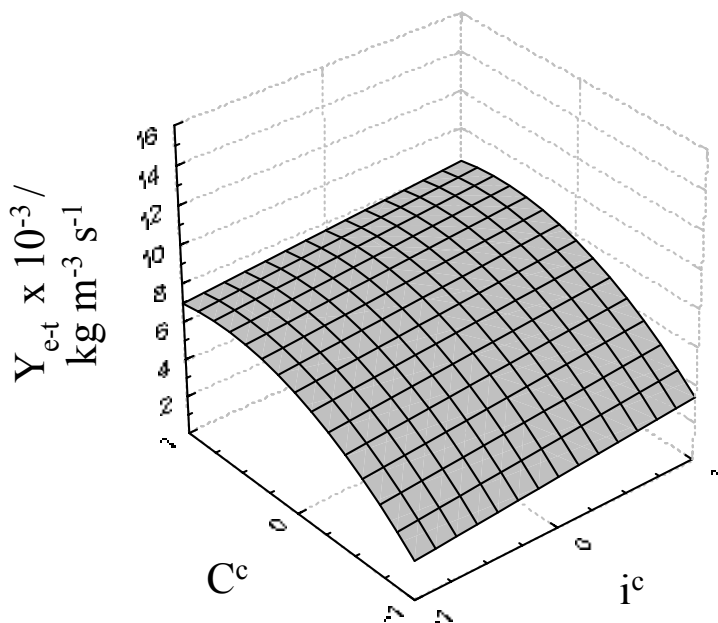


Figura 59.  $Y_{e-t}$  em função de  $i^c$  e  $C^c$ .  $v^c = 0$ ,  $L^c = 0$ ,  $\epsilon^c = 0$ .

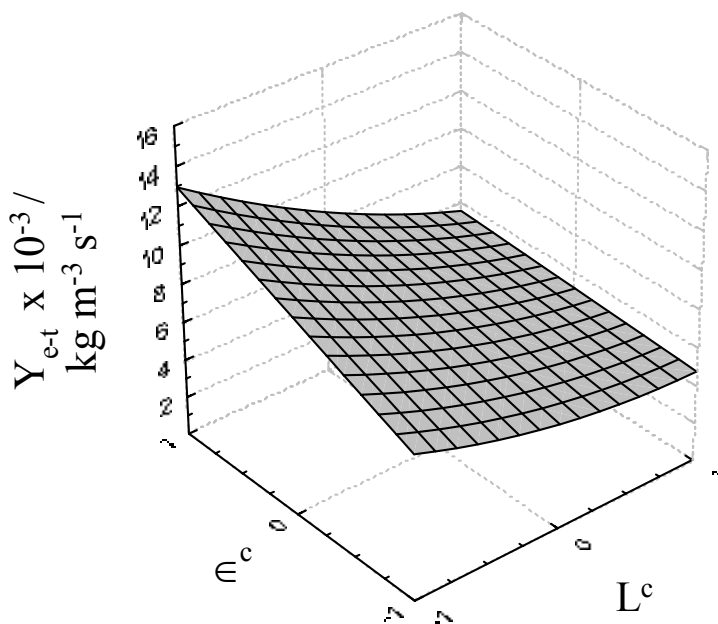


Figura 60.  $Y_{e-t}$  em função de  $L^c$  e  $\epsilon^c$ .  $v^c = 0$ ,  $i^c = 0$ ,  $C^c = 0$ .

### Consumo energético

Uma vez que o consumo energético é função da eficiência de corrente e da queda de tensão elétrica no reator (Equação 20), o comportamento da Figura 61 é explicado pelo fato de que à medida que se aumenta a espessura do eletrodo

ocorre uma diminuição brusca da eficiência de corrente e um aumento considerável da queda de tensão elétrica do reator, levando o processo a apresentar elevados valores de consumo energético que inviabilizam totalmente sua aplicação em determinadas condições operacionais para a condução da reação. Para o eletrodo de pequena espessura ( $L^c = -1$ ), o aumento da densidade de corrente altera pouco o consumo energético em virtude de que a eficiência de corrente não é significativamente afetada nestas condições; portanto, para eletrodos de pequena espessura, a de queda de tensão elétrica no reator tem um peso maior no valor final do consumo energético.

A porosidade do eletrodo ( $\epsilon$ ) exerce pouca influência sobre o consumo energético, porém é possível observar na Figura 62 que o aumento da porosidade provoca um pequeno aumento do consumo energético. Este aumento pode estar sendo ocasionado por uma ligeira diminuição da condutividade elétrica efetiva da solução, decorrente da maior tortuosidade dos eletrodos com maior número de poros.

Quanto ao efeito da concentração, Figura 63, além de sua diminuição provocar a diminuição da eficiência de corrente, também provoca um aumento na queda de potencial no reator, contribuindo portanto para um aumento significativo do consumo energético.

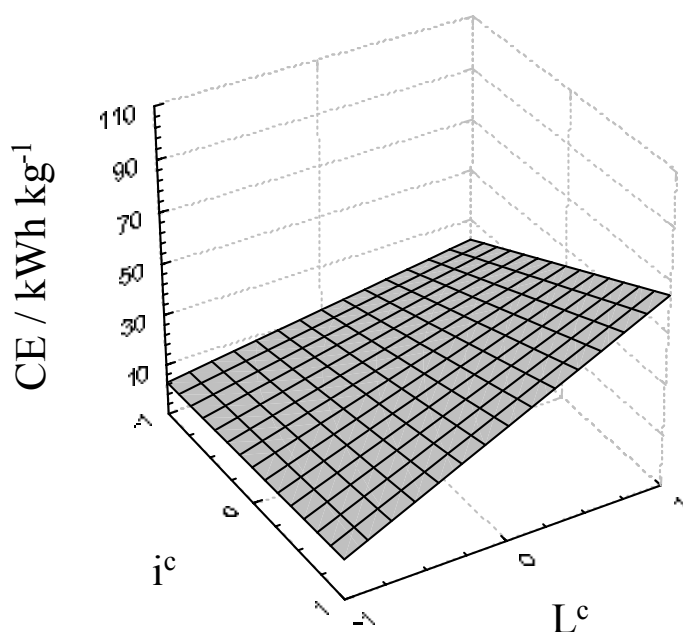


Figura 61. CE em função de  $i^c$  e  $L^c$ .  $v^c = 0$ ,  $\epsilon^c = 0$ ,  $C^c = 0$ .

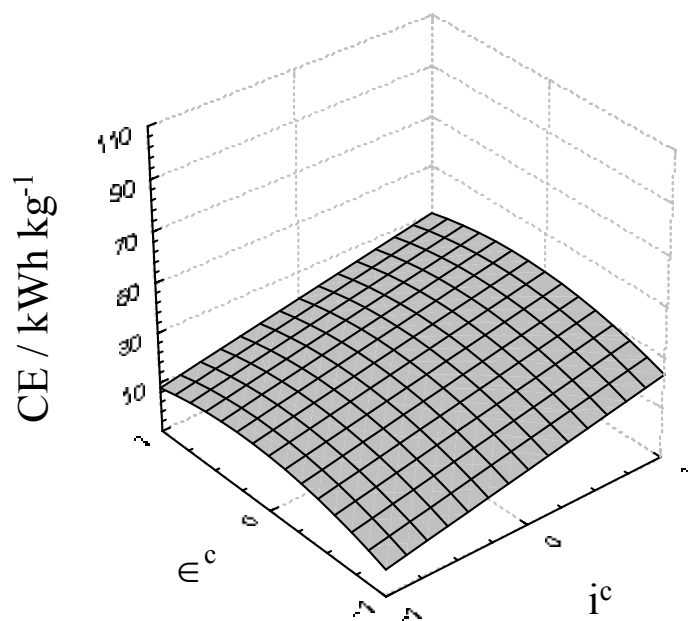


Figura 62. CE em função de  $i^c$  e  $e^c$ .  $v^c = 0$ ,  $L^c = 0$ ,  $C^c = 0$ .

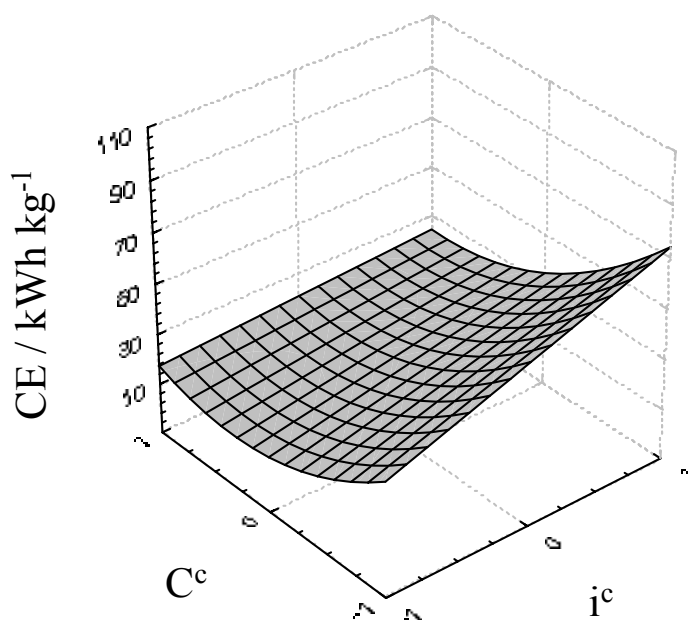


Figura 63. CE em função de  $i^c$  e  $C^c$ .  $v^c = 0$ ,  $i^c = 0$ ,  $e^c = 0$ .

Diante do que foi colocado, fica patente que o aumento da espessura do leito não leva o processo a apresentar nenhuma melhoria; pelo contrário, o aumento da espessura causou apenas efeitos indesejáveis, como a diminuição da eficiência de corrente e do rendimento espaço-tempo, bem como aumento expressivo do consumo energético. Numa primeira análise, acreditava-se que o aumento da espessura do leito pudesse trazer vantagens para o processo, considerando-se a característica do polímero condutor em doar elétrons espontaneamente, o que poderia suprimir o efeito da distribuição de potencial como fator controlador da taxa de reação ao longo da espessura do eletrodo, no sentido do campo elétrico. Porém, o aumento da espessura não levou ao sucesso desejado, pois apesar do aumento na taxa de reação não houve compensação com relação a EC,  $Y_{e-t}$  e CE.

Com a finalidade de se conhecer melhor a atividade eletroquímica no interior do eletrodo poroso, serão apresentados nos próximos itens medidas experimentais de perfis de potencial, que permitirão então uma explicação fundamentada das observações realizadas nos gráficos das Figuras 50 a 63.

O aumento da densidade de corrente aplicada, dentro da faixa de valores estudados e para o eletrodo de menor espessura, apesar de provocar um aumento do rendimento, provoca concomitantemente uma diminuição da eficiência de corrente acompanhada de um aumento no consumo energético. O que se conclui, portanto, é que existem condições ótimas de corrente em que se consegue aliar 100% de eficiência de corrente com baixos valores de consumo energético e, conseqüentemente, com um rendimento de espaço-tempo otimizado.

Finalmente, quanto à concentração de Cr(VI) no eletrólito, fica patente sua importância na otimização de um reator eletroquímico. Adiante será apresentado um procedimento de otimização baseado no controle da corrente elétrica aplicada em função da concentração de Cr(VI) e da velocidade de escoamento.

#### **4.6. Estudo paramétrico da influência da velocidade de escoamento e corrente elétrica aplicada na redução de Cr(VI). Determinação das concentrações de transição, $C^*$ , e do coeficiente de transporte de massa, $k_m$**

Nestes experimentos foi utilizada somente a espessura de eletrodo de 1,27 cm, escolhida com base nos resultados apresentados anteriormente. Por proporcionar maior área superficial para reação, que promove então um maior rendimento espaço-tempo sem causar uma diminuição de EC ou um aumento de CE significativos, a porosidade do CVR escolhida para ser utilizada foi de 60 ppi. O eletrodo novamente teve as dimensões de 1,27 cm x 4,0 cm x 7,0 cm. O volume de eletrólito utilizado foi de quatro litros e a concentração inicial era de 100 ppm de Cr(VI) e  $H_2SO_4$  0,1 M.

Foram obtidas curvas de queda de concentração normalizada em função do tempo para cinco valores de velocidade de escoamento e cinco valores de corrente elétrica aplicada. Desta vez utilizou-se uma ampla faixa de velocidades de escoamento, que permitiu a determinação dos coeficientes de transporte de massa em função da velocidade.

Analisando-se as curvas mostradas nas Figuras 64 e 65, fica claro que o aumento da corrente aplicada age sempre no sentido de aumentar a taxa de reação. Porém, dada uma velocidade de escoamento, existe um valor máximo de corrente elétrica que poderá ser aplicado sem prejuízo da eficiência de corrente. Observando-se a Figura 65, verifica-se que não há um acréscimo na taxa de reação quando se aumenta a corrente de 3,85 A para 4,60 A, significando que parte da carga elétrica fornecida esta sendo desviada para a reação de desprendimento de hidrogênio e fazendo com que a eficiência de corrente diminua, como pode ser constatado na Tabela 9.

As curvas das Figuras 66 e 67 permitem observar com mais clareza o efeito da velocidade de escoamento sobre a taxa de reação. Dada uma corrente elétrica, o aumento da velocidade faz com que haja um incremento no coeficiente de transporte de massa (ver Figura 68), o que proporciona um aumento da velocidade de reação. Porém, como pode ser constatado na Figura 68, existe um limite a partir do qual o aumento do coeficiente de transporte de massa passa a ser

muito pequeno em função do aumento da velocidade de escoamento; portanto, o aumento da velocidade de escoamento a níveis superiores a  $0,27 \text{ m s}^{-1}$  não promove um aumento da taxa de reação (Figura 66). A sobreposição das curvas mostradas na Figura 67 para a corrente elétrica de  $1,60 \text{ A}$  mostra que o aumento da velocidade de escoamento não é capaz de promover um aumento da taxa de reação porque o processo está sendo controlado pela cinética intrínseca durante a maior parte do tempo, isto é, o aumento da concentração de íons na superfície de eletrodo provocada por um aumento da velocidade de escoamento não causa um aumento na taxa de reação porque o processo está sendo controlado pela cinética de transferência de elétrons.

As curvas de queda de concentração normalizada em função do tempo para as demais velocidades de escoamento e correntes aplicadas estão mostradas no Apêndice B.

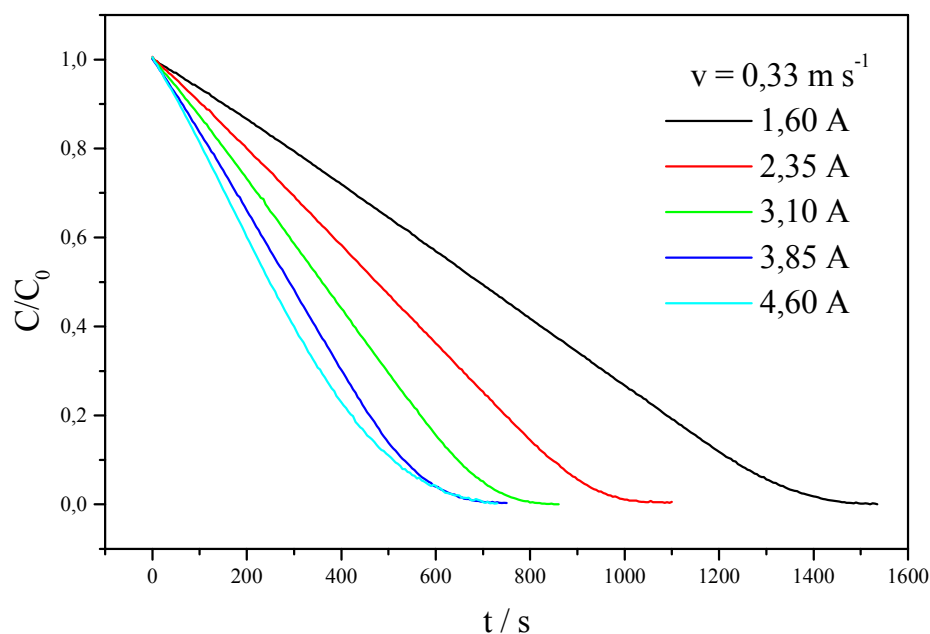


Figura 64. Queda de concentração normalizada em função do tempo, tendo como parâmetro a corrente aplicada.  $v = 0,33 \text{ m s}^{-1}$ .

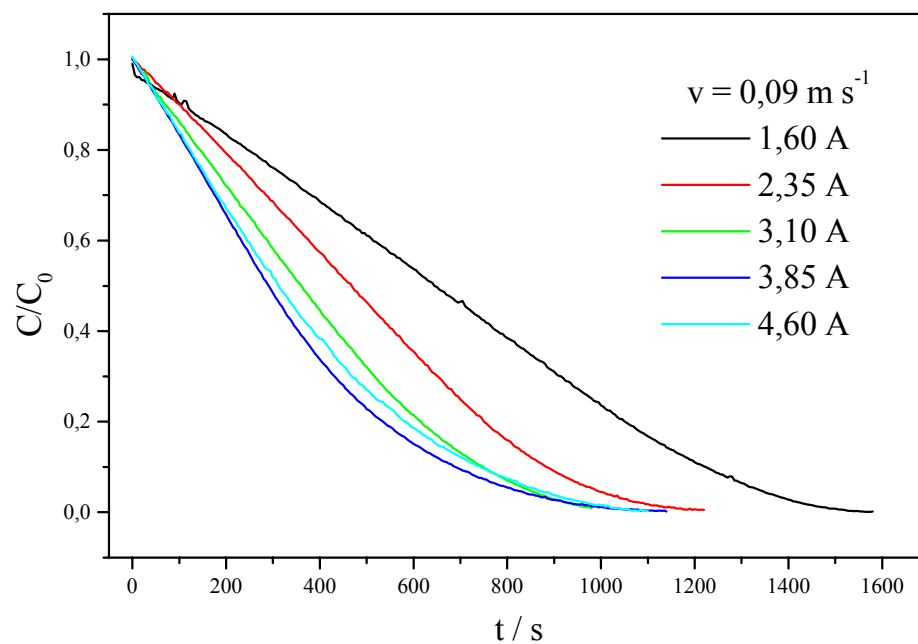


Figura 65. Queda de concentração normalizada em função do tempo, tendo como parâmetro a corrente aplicada.  $v = 0,09 \text{ m s}^{-1}$ .

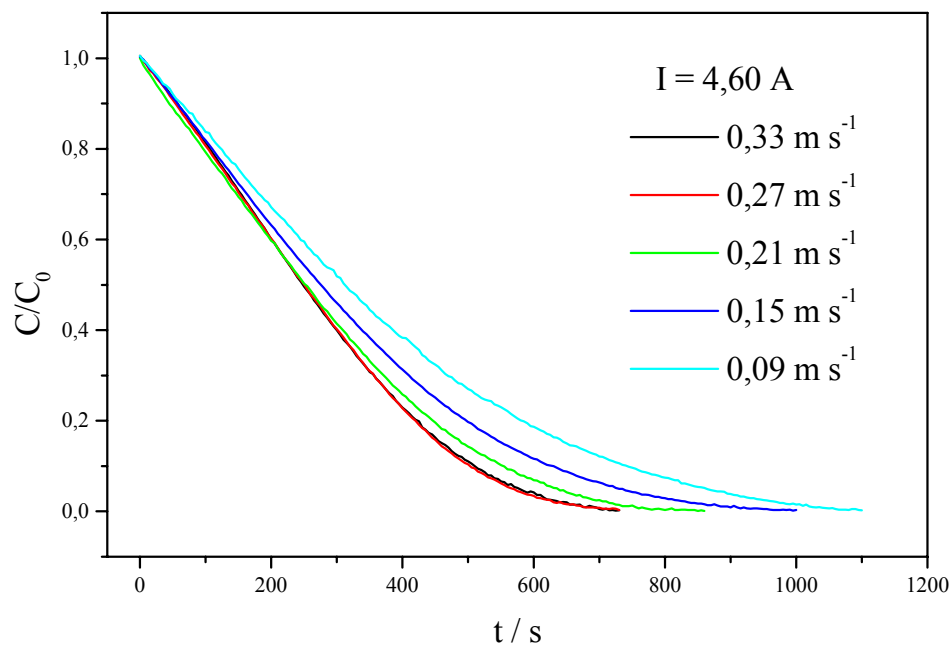


Figura 66. Queda de concentração normalizada em função do tempo, tendo como parâmetro a velocidade de escoamento.  $I = 4,60 \text{ A}$ .



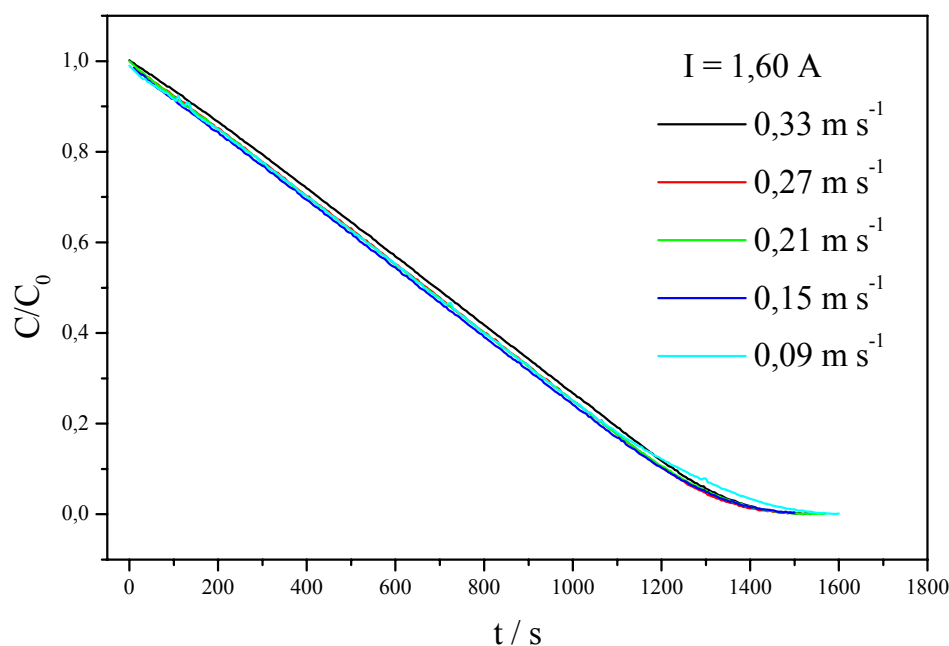


Figura 67. Queda de concentração normalizada em função do tempo, tendo como parâmetro a velocidade de escoamento.  $I = 1,60 \text{ A}$ .

Com os dados experimentais de queda de concentração em função do tempo foram calculadas as eficiências de corrente ( $EC^{at}$ ) e o rendimento espaço-tempo ( $Y_{e-t}^{at}$ ) para o período em que taxa de reação é constante (controle ativado). O consumo energético ( $CE^{at}$ ) para o período de taxa constante foi calculado considerando-se a média da queda de tensão elétrica entre  $t = 0$  e  $t^*$ .

Foram determinadas também as concentrações de transição ( $C^*$ ), que correspondem à concentração em que a taxa de reação deixa de ser constante e o processo passa para um tipo de controle misto, no qual  $EC$ ,  $Y_{e-t}$  e  $CE$  são dependentes da concentração. Utilizando-se somente a região da curva com característica totalmente exponencial (final do processo) em que o controle por transferência de massa em corrente limite é válido, os coeficientes de transferência de massa para o eletrodo de CVR/PANI de 60 ppi foram calculados utilizando-se a Equação 47.

Os valores de  $EC^{at}$ ,  $Y_{e-t}^{at}$ ,  $CE^{at}$ ,  $C^*$  e  $t^*$  (tempo correspondente a  $C^*$ ) são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9. Valores de  $EC^{at}$ ,  $Y_{e-t}^{at}$ ,  $CE^{at}$ ,  $C^*$  e  $t^*$  em função da corrente elétrica e da velocidade de escoamento.

$I / A$	$v / m s^{-1}$	$EC^{at} / \%$	$Y_{e-t}^{at} \times 10^3 / kg m^{-3} s^{-1}$	$CE^{at} / kWh kg^{-1}$	$C^* / ppm$	$t^* / s$
1,60	0,33	100	11,2	3,7	8	1255
1,60	0,27	100	11,2	3,7	10	1205
1,60	0,21	100	11,2	3,2	13	1170
1,60	0,15	100	11,2	4,0	17	1100
1,60	0,09	100	11,2	4,0	21	1065
2,35	0,33	100	16,5	4,2	11	835
2,35	0,27	100	16,5	4,2	13	825
2,35	0,21	98	16,2	4,4	17	815
2,35	0,15	100	16,5	4,9	22	720
2,35	0,09	100	16,5	5,2	26	685
3,10	0,33	100	21,8	5,3	15	605
3,10	0,27	98	21,3	5,5	18	600
3,10	0,21	100	21,8	5,9	23	540
3,10	0,15	100	21,8	6,1	30	495
3,10	0,09	99	21,5	6,2	35	480
3,85	0,33	100	27,0	5,8	21	450
3,85	0,27	98	26,5	6,5	25	445
3,85	0,21	100	27,0	7,1	31	395
3,85	0,15	99	26,7	7,3	40	355
3,85	0,09	100	27,0	7,4	46	315
4,60	0,33	99	32,0	5,8	33	340
4,60	0,27	98	31,3	6,5	37	315
4,60	0,21	94	30,3	7,1	46	275
4,60	0,15	89	28,7	7,1	54	255
4,60	0,09	80	25,8	7,1	65	215

Os valores de  $k_m$  para cada velocidade de escoamento estão mostrados na Tabela 10 e representados graficamente na Figura 68.

Tabela 10. Valores de  $k_m$  em função da velocidade de escoamento.

$v / m s^{-1}$	$k_m \times 10^4 / m s^{-1}$
0,33	3,38
0,27	3,20
0,21	2,69
0,15	2,19
0,09	1,72

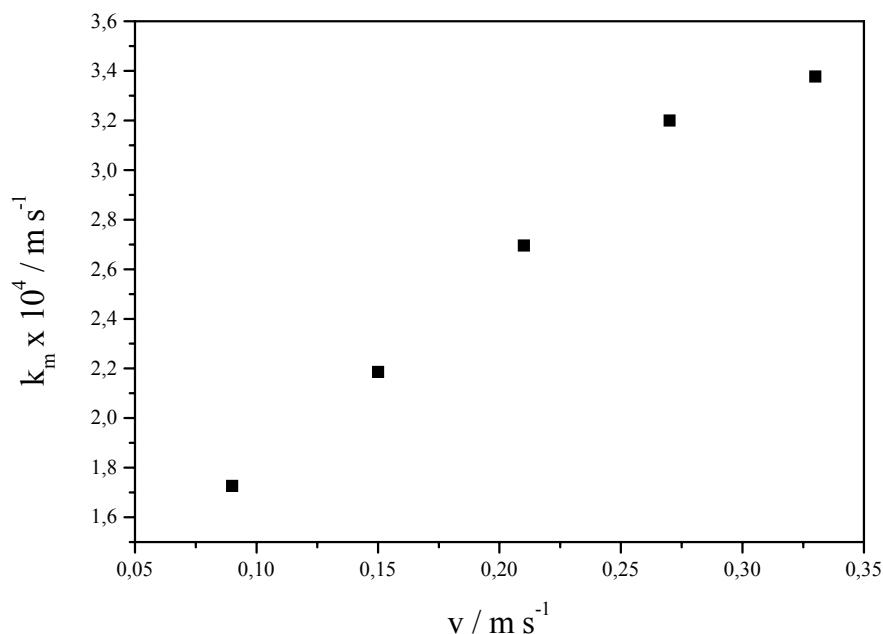


Figura 68.  $k_m$  em função da velocidade de escoamento, para o eletrodo PANI/CVR de 60 ppi.

Observando-se a Tabela 9, verifica-se que na maioria das condições operacionais estudadas a eficiência de corrente foi de praticamente 100%, havendo desvios significativos deste valor somente para a corrente de 4,60 A.

O rendimento espaço-tempo, por ser uma função direta da eficiência de corrente, tem seu valor praticamente constante, considerando-se a mesma corrente elétrica. Apesar de não influenciar no valor do rendimento espaço-tempo para a região de controle ativado, a velocidade de escoamento tem um papel marcante na determinação da concentração de transição, ou seja na determinação do intervalo de concentração em que o processo operará com condições ótimas de EC e CE. Para a corrente de 4,60 A o rendimento espaço-tempo é afetado pela diminuição da eficiência de corrente, sendo que para baixas velocidades de escoamento o rendimento é significativamente prejudicado.

O comportamento da eficiência de corrente quando a concentração cai a níveis inferiores à concentração de transição pode ser observado nas curvas das Figuras 69 a 72. As curvas de EC em função da concentração para as demais velocidades de escoamento e corrente elétrica estão mostradas no Apêndice B.

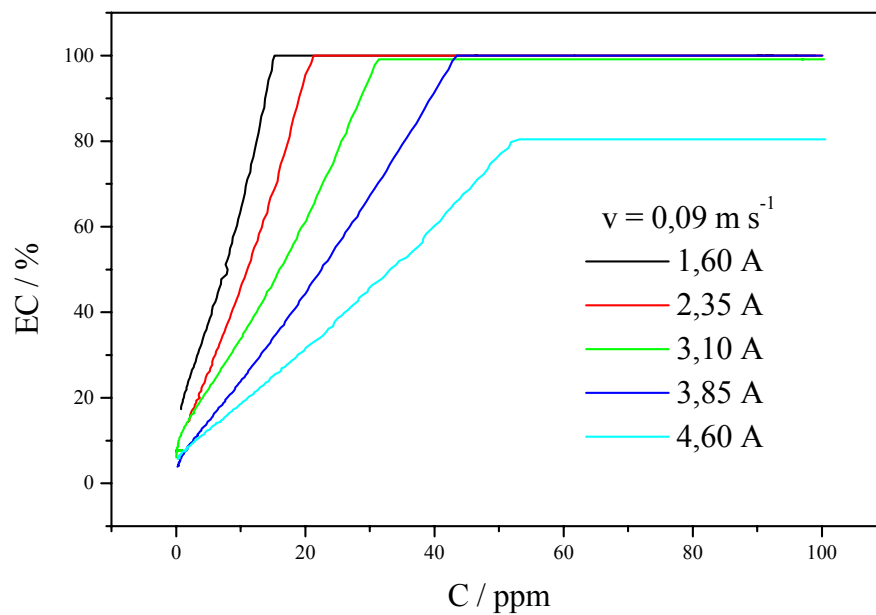


Figura 69. Eficiência de corrente em função da concentração de Cr(VI), tendo como parâmetro a corrente elétrica aplicada.  $v = 0,09 \text{ m s}^{-1}$ .

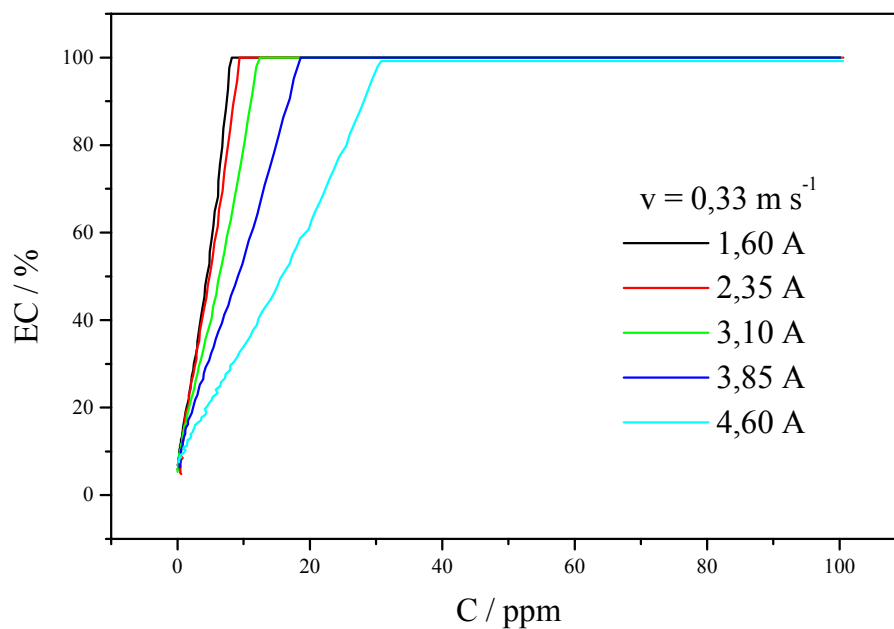


Figura 70. Eficiência de corrente em função da concentração de Cr(VI), tendo como parâmetro a corrente elétrica aplicada.  $v = 0,33 \text{ m s}^{-1}$ .

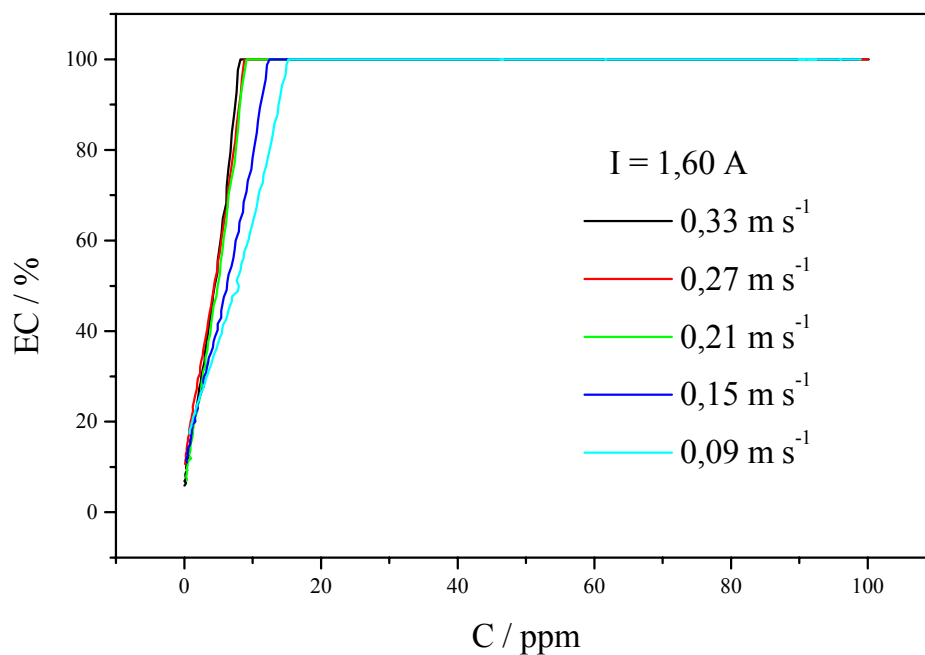


Figura 71. Eficiência de corrente em função da concentração de Cr(VI), tendo como parâmetro a velocidade de escoamento.  $I = 1,60 \text{ A}$ .

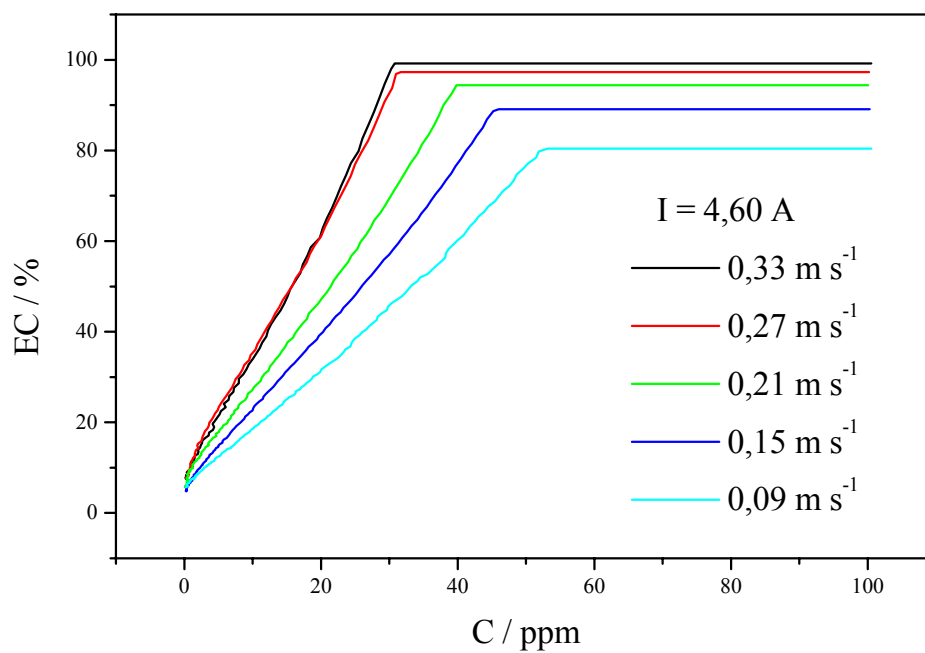


Figura 72. Eficiência de corrente em função da concentração de Cr(VI) tendo, como parâmetro a velocidade de escoamento.  $I = 4,60 \text{ A}$ .

De maneira geral, as curvas de eficiência de corrente em função da concentração são afetadas positivamente pelo aumento da velocidade de escoamento, pois, como pode ser observado nas Figuras 71 e 72, o aumento no valor desta variável sempre atua no sentido de melhorar a eficiência de corrente do processo. Contudo, a corrente elétrica aplicada é o fator determinante da eficiência de corrente. A aplicação de correntes elevadas faz com que a concentração de íons Cr(VI) na superfície do eletrodo não seja suficiente para que toda a carga elétrica fornecida seja utilizada somente para a reação de interesse; conseqüentemente, parte da energia fornecida será desviada para a reação de desprendimento de hidrogênio, provocando então uma diminuição da eficiência. O aumento da velocidade de escoamento tende a minimizar este efeito, fazendo com que a presença de íons disponíveis para reação na superfície do eletrodo aumente; porém, o aumento do coeficiente de transporte de massa apresenta uma limitação física e, como pode ser observado na Figura 68, um aumento de  $k_m$  para níveis de velocidade superiores a  $0,27 \text{ m s}^{-1}$  torna-se cada vez menor.

Diante do que foi colocado acima, fica claro que existe uma condição de ótimo para a velocidade de escoamento e a corrente elétrica em que se consegue 100% de eficiência de corrente e um máximo de rendimento espaço-tempo. Observando-se as Figuras 64 a 72 pode-se concluir que o ponto de máximo para o sistema estudado corresponde à velocidade de  $0,27 \text{ m s}^{-1}$  e corrente de 4,60 A.

Para velocidades superiores a  $0,33 \text{ m s}^{-1}$  o acréscimo de  $k_m$  seria tão pequeno que não justificaria o uso de velocidades de escoamento maiores. Como pode ser observado na Figura 66, um aumento da velocidade de escoamento de  $0,27 \text{ m s}^{-1}$  para  $0,33 \text{ m s}^{-1}$  já não causa nenhuma alteração na taxa de reação. Para estes valores de velocidade de escoamento e para a corrente elétrica de 4,60 A, cabe ressaltar que são encontrados valores de eficiência de corrente de praticamente 100%. O aumento da corrente elétrica aplicada possivelmente levaria o processo a apresentar uma diminuição da eficiência de corrente, uma vez que quando se aplica uma corrente de 4,60 A, a eficiência de corrente já é ligeiramente menor que 100% (ver Tabela 9).

Observa-se também nas Figuras 66 a 72 que a eficiência de corrente mantém-se constante até determinada concentração ( $C^*$ ), após a qual começa a

diminuir bruscamente. A concentração de transição ( $C^*$ ) é função da velocidade de escoamento e da corrente aplicada e, de maneira geral,  $C^*$  aumenta proporcionalmente ao aumento da corrente elétrica e à diminuição da velocidade de escoamento, o que corresponde justamente às condições de melhores taxas de reação. Este fato poderia inviabilizar o uso de tais condições operacionais, visto que o período em que o processo trabalha sob condições de baixa eficiência poderia ser demasiadamente grande o que não compensaria, em termos de custo, manter as altas taxas de reação que fariam com que o tempo de processamento fosse menor (ver Figuras 64 e 72). Diante disto será proposto mais adiante um método operacional de controle de corrente que garantirá que o sistema trabalhe continuamente numa região próxima a 100% de eficiência de corrente e, conseqüentemente, com as melhores taxas de reação.

Relacionado ao custo operacional do processo, o consumo energético é uma variável de importante análise na otimização. De maneira geral, pode ser observado nos gráficos das Figuras 73 e 76 que o aumento do consumo energético na região de concentrações menores que  $C^*$  se deve mais à perda de eficiência de corrente (ver Equação 20) do que a um aumento da queda de tensão elétrica propriamente dito. Em concentrações maiores que  $C^*$ , o ligeiro aumento do consumo energético se deve principalmente ao aumento da queda de tensão elétrica no reator, provavelmente causado por alterações na condutividade elétrica efetiva da solução ao longo do processo.

As curvas de CE em função da concentração para as demais condições de corrente elétrica e velocidade de escoamento estão mostradas no Apêndice B.

Verifica-se na Tabela 9 que, para as melhores condições de taxa de reação, correspondentes à corrente de 4,60 A e velocidades de 0,33 m s<sup>-1</sup> e 0,27 m s<sup>-1</sup>, os valores de CE médio para a região de EC constante se situa entre 5 kWh kg<sup>-1</sup> e 7 kWh kg<sup>-1</sup>, valor aceitável e que acredita-se poder ser bastante reduzido com a substituição do alimentador de corrente de Ti/RuO<sub>2</sub> por, por exemplo, aço inox, e também pela melhoria do contato elétrico entre alimentador de corrente e catodo.

Em seguida é feita uma comparação do desempenho dos eletrodos de CVR e CVR/PANI na redução de Cr(VI) utilizando-se as mesmas condições operacionais de velocidade de escoamento e corrente empregadas neste item.

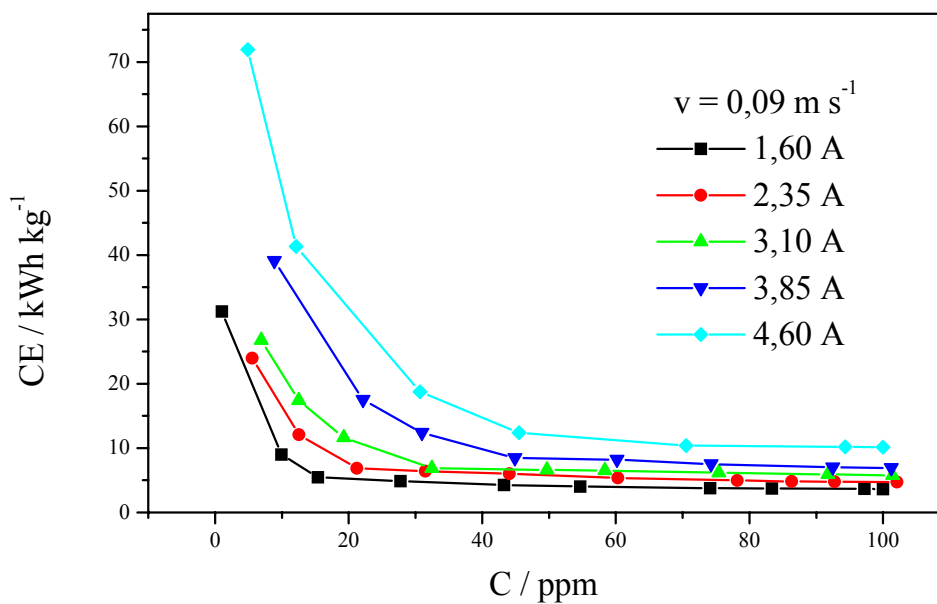


Figura 73. Consumo energético em função da concentração de Cr(VI), tendo como parâmetro a corrente aplicada.  $v = 0,09 \text{ m s}^{-1}$ .

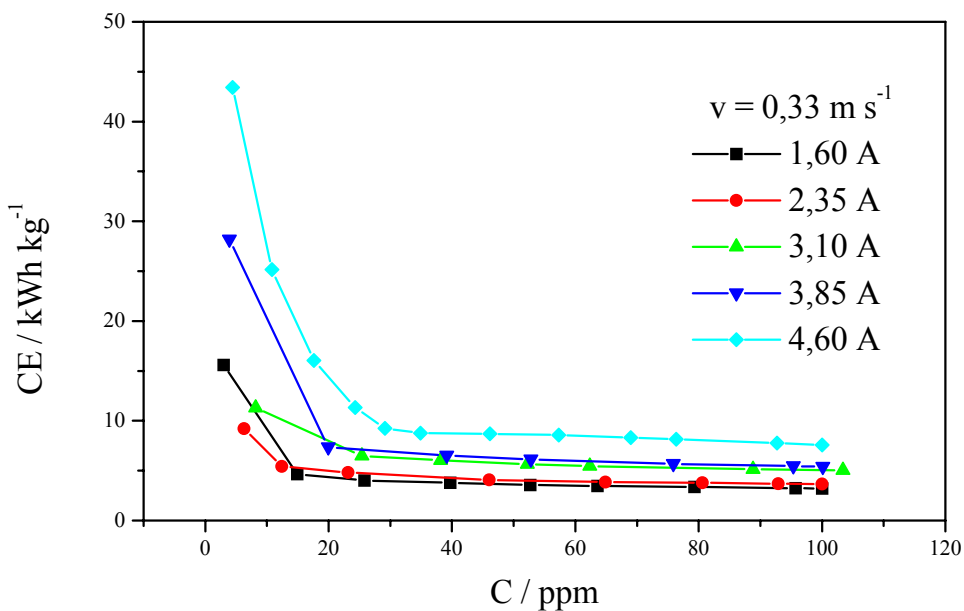


Figura 74. Consumo energético em função da concentração de Cr(VI), tendo como parâmetro a corrente aplicada.  $v = 0,33 \text{ m s}^{-1}$ .



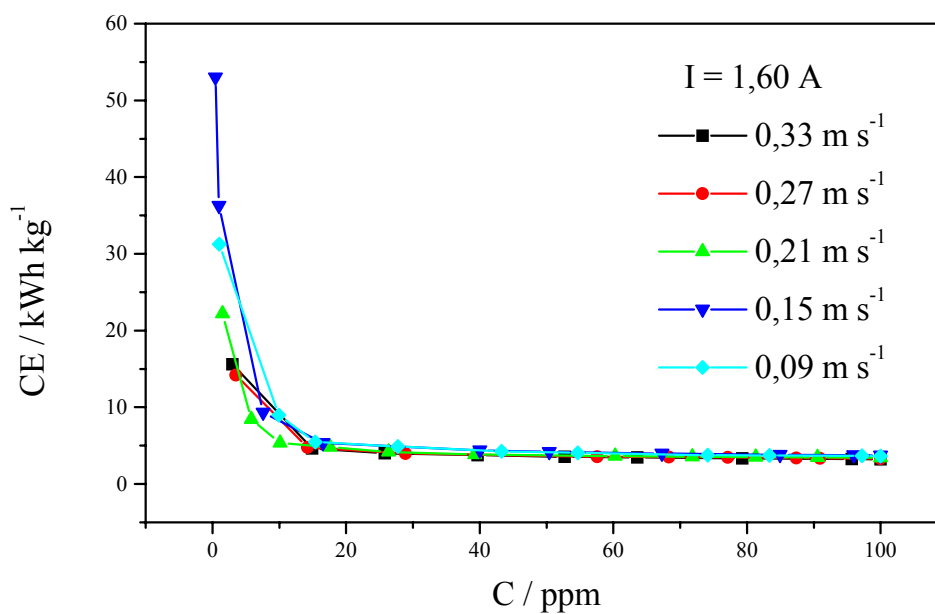


Figura 75. Consumo energético em função da concentração de Cr(VI), tendo como parâmetro a velocidade de escoamento. I = 1,60 A.

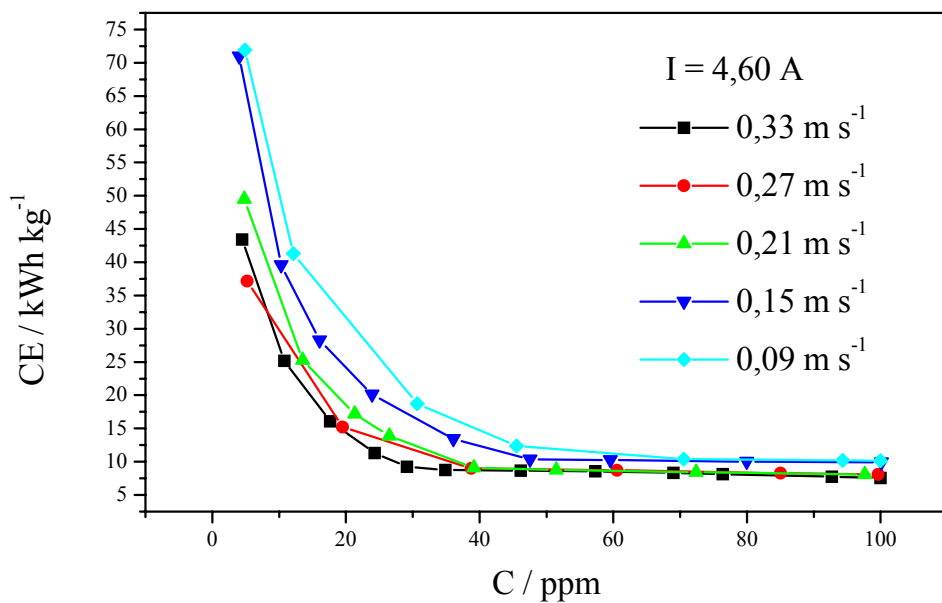


Figura 76. Consumo energético em função da concentração de Cr(VI) tendo como parâmetro a velocidade de escoamento. I = 4,60 A.

#### **4.7. Influência da velocidade de escoamento e da corrente elétrica sobre o processo de redução de Cr(VI). Comparação do processo utilizando eletrodos de CVR e CVR recoberto com PANI**

Com a finalidade de se comprovar definitivamente a eficiência da polianilina como um eletrocatalisador da reação de Cr(VI), foram realizados experimentos com CVR sem recobrimento de polianilina e obtidas as curvas de queda de concentração normalizada em função do tempo que foram então comparadas às curvas obtidas no processo utilizando o eletrodo de CVR modificado com polianilina.

O comportamento da curva de queda de concentração normalizada de Cr(VI) em função do tempo, para o eletrodo de CVR, Figura 77, é bastante semelhante ao observado para o eletrodo de CVR modificado com polianilina. Porém, quando se comparam as curvas dos eletrodos de CVR e CVR/PANI para a mesma condição experimental, Figura 78, constata-se que a taxa de reação para o eletrodo modificado com polianilina é bastante superior, comprovando-se desta maneira o efeito eletrocatalisador da PANI na redução de Cr(VI).

Ainda observando as curvas da Figura 78, é possível constatar que existe uma condição operacional para o eletrodo de CVR que mostra uma taxa de reação consideravelmente alta (4,60 A e 0,33 m s<sup>-1</sup>), praticamente da mesma ordem de grandeza que a do eletrodo de CVR/PANI nas condições operacionais de 4,60 A e 0,09 m s<sup>-1</sup>. Tal fato poderia sugerir que a utilização do eletrodo sem a necessidade de um prévio recobrimento com polianilina poderia ser mais interessante devido à eliminação da necessidade de um processo adicional que seria o de preparação do filme de polímero. Contudo, quando são analisados os valores de  $EC^{at}$ ,  $Y_{e-t}^{at}$ ,  $CE^{at}$  e  $C^*$ , mostrados na Tabela 11, descarta-se imediatamente esta possibilidade, pois o processo utilizando CVR apresenta eficiência de corrente e rendimento espaço-tempo bastante inferiores ao processo utilizando o eletrodo de CVR/PANI; além do mais, o consumo energético aumenta significativamente. No caso do rendimento espaço-tempo, pode-se observar, através da análise comparativa das Tabelas 9 e 11, que seu valor para o eletrodo CVR/PANI pode ser até mais de

duas vezes superior ao do eletrodo de CVR, considerando-se a mesma condição operacional.

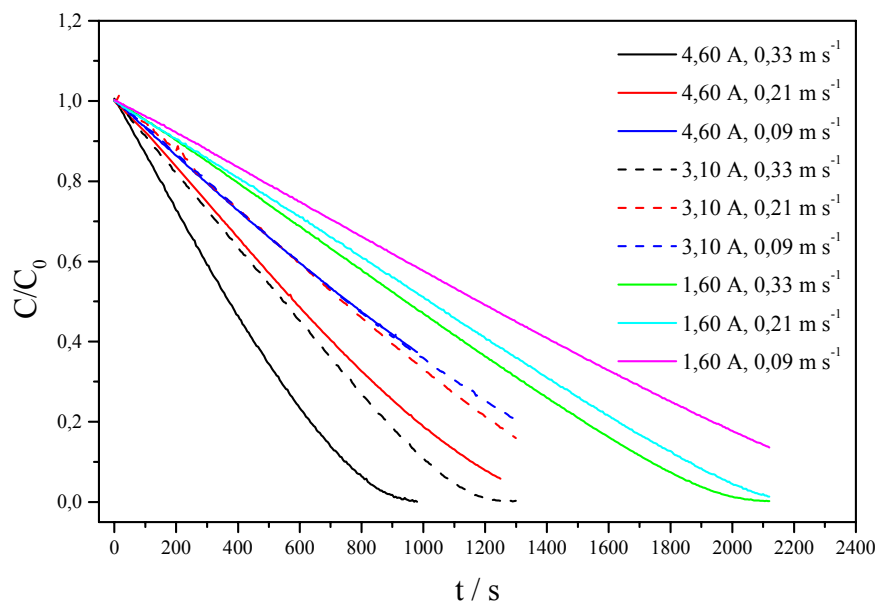


Figura 77. Queda de concentração normalizada de Cr(VI) em função do tempo, para o eletrodo de CVR.

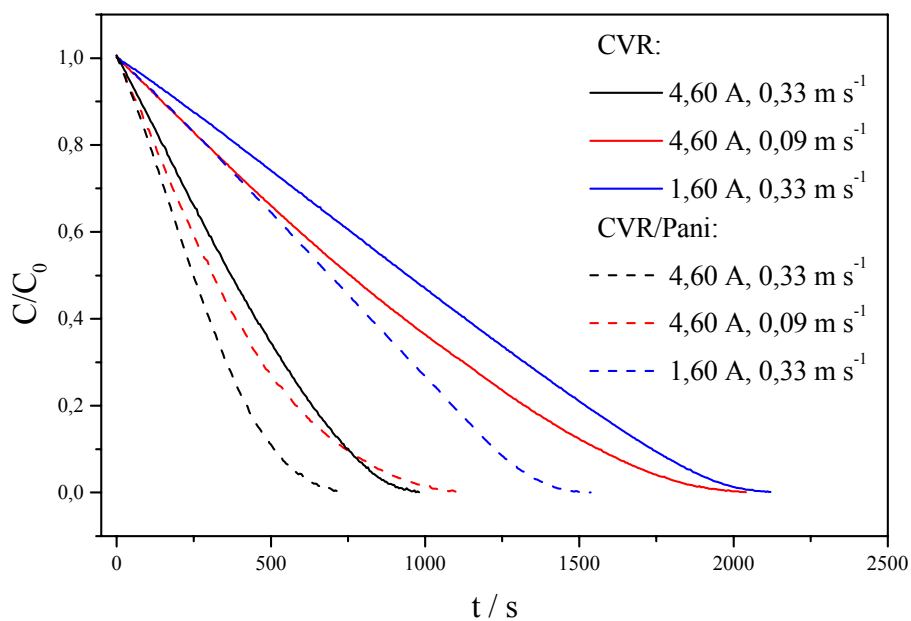


Figura 78. Comparação entre as curvas de queda de concentração normalizada de Cr(VI) em função do tempo, para os eletrodos de CVR e CVR/PANI.

Tabela 11. Valores de  $EC^{at}$ ,  $Y_{e-t}^{at}$ ,  $CE^{at}$ ,  $C^*$  e  $t^*$  em função da corrente elétrica e da velocidade de escoamento, para o eletrodo de CVR.

I / A	v / m s <sup>-1</sup>	EC <sup>at</sup> / %	Y <sub>e-t</sub> <sup>at</sup> x 10 <sup>3</sup> / kg m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>	CE <sup>at</sup> / kWh kg <sup>-1</sup>	C* / ppm	t* / s
4,60	0,33	64,4	14,96	12,5	31	530
4,60	0,21	41,7	9,69	18,6	43	665
4,60	0,09	32,4	7,53	26,2	58	620
3,10	0,33	65,8	10,30	9,7	23	840
3,10	0,21	49,9	7,81	13,1	36	945
3,10	0,09	48,9	7,66	14,4	49	740
1,60	0,33	74,6	6,03	7,1	17	1570
1,60	0,21	68,9	5,57	7,1	25	1520
1,60	0,09	59,0	4,77	8,4	36	1530

Os valores de  $k_m$  calculados para o CVR sem recobrimento de PANI foram de  $2,88 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ ,  $2,25 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$  e  $1,64 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ , para as velocidades de escoamento de  $0,33 \text{ m s}^{-1}$ ,  $0,21 \text{ m s}^{-1}$  e  $0,09 \text{ m s}^{-1}$ , respectivamente. Os valores superiores de  $k_m$  para o eletrodo CVR/PANI podem ser explicados pelo aumento da rugosidade e área superficial ocasionado pela morfologia em forma de grânulos da polianilina, como pode ser verificado na Figura 7.

Diante de tudo que foi constatado anteriormente, fica claro que o filme de polianilina exerce um papel fundamental na reação de redução do Cr(VI) no sentido de aumentar a velocidade da reação mantendo a eficiência de corrente em valores elevados e diminuindo, conseqüentemente, o tempo operacional do processo e o consumo energético.

A seguir serão mostrados os perfis de sobrepotencial no interior do eletrodo poroso para os eletrodos de CVR e CVR/PANI. Estes perfis foram obtidos com a finalidade de um maior entendimento do processo eletroquímico que ocorre no interior do eletrodo poroso, alcançando-se assim um maior entendimento do efeito das variáveis estudadas sobre a reação, auxiliando também num projeto otimizado do eletrodo.

#### 4.8. Perfis de sobrepotencial

Foram obtidos experimentalmente os perfis de potencial e o potencial de equilíbrio em função da concentração de Cr(VI). A partir da diferença entre ambos foram calculados os sobrepotenciais para o CVR e CVR/PANI com espessura  $L = 1,27$  cm, nas mesmas condições experimentais de velocidade e corrente mostradas nos itens 4.6 e 4.7. Nas Figuras 79 a 88 são mostrados típicos perfis de sobrepotencial ao longo da espessura reduzida ( $x/L$ ). Os demais perfis apresentam comportamento semelhante e, portanto, não são mostrados.

Uma análise geral das curvas mostradas nas Figuras 79 a 88 permite concluir que o eletrodo poroso apresenta uma atividade eletroquímica desigual ao longo do campo elétrico, mostrando que mesmo o fato da polianilina doar elétrons espontaneamente para a redução do cromo VI não interfere positivamente no sentido de eliminar zonas de baixas taxas de reação (sobrepotenciais menos negativos). Observa-se que a porção mais ativa do eletrodo se concentra apenas em 40% de sua espessura na região próxima ao contra-eletrodo ( $x/L = 1$ ); portanto, eletrodos com 5 milímetros de espessura otimizariam simultaneamente as variáveis taxa de reação e custo com eletrodo.

O fato dos sobrepotenciais mais negativos se concentrarem numa pequena espessura do eletrodo ajuda a entender porque um aumento da espessura do mesmo para 2,54 cm e 3,81 cm provoca uma queda brusca na eficiência de corrente. Para manter-se a mesma densidade de corrente quando se aumenta a espessura do eletrodo é necessário um aumento da corrente elétrica que por sua vez se concentrará nesta estreita faixa de espessura. Uma vez que a quantidade de carga elétrica disponível não será utilizada para a reação de redução do Cr(VI) em virtude de limitações impostas pela cinética intrínseca do processo, uma grande quantidade desta carga será desviada para a reação de desprendimento de hidrogênio, que é favorecida pelos potenciais extremamente negativos presentes nesta região próxima ao contra-eletrodo, fazendo desta maneira com que a eficiência de corrente diminua sensivelmente.

Quanto ao efeito da concentração sobre as respostas estudadas, uma análise das curvas da Figura 79 revela que à medida que a concentração diminui o

sobrepotencial torna-se cada vez mais negativo, favorecendo então o surgimento da reação de desprendimento de hidrogênio, o que por sua vez fará com que a eficiência de corrente e o rendimento espaço-tempo diminuam e, conseqüentemente, o consumo energético aumente. A reação de desprendimento de hidrogênio torna-se cada vez mais intensa à medida que os sobrepotenciais tornam-se mais negativos.

Analisando-se agora o efeito da concentração para o eletrodo de CVR, Figura 84, pode-se constatar que os sobrepotenciais não sofrem influência da concentração, indicando que o processo de redução do Cr(VI) está sendo limitado pela cinética intrínseca desde o seu início. Comparando-se estes valores de sobrepotenciais com os valores obtidos para o eletrodo de CVR/PANI, Figura 79, verifica-se que para o eletrodo de CVR (Figura 84) os sobrepotenciais são muito mais negativos, explicando, portanto, o porque de eficiências tão baixas para este eletrodo, mesmo em concentração de 100 ppm (ver Tabela 11). Cabe ainda ressaltar que todos os perfis de sobrepotencial para o eletrodo de CVR apresentaram praticamente o mesmo comportamento mostrado na Figura 84, ou seja, a concentração não teve influencia significativa sobre o comportamento dos perfis, quaisquer que fossem as condições de corrente elétrica e velocidade de escoamento empregadas neste trabalho.

Analisando-se agora o efeito da corrente elétrica aplicada sobre os perfis de sobrepotencial, Figuras 80 a 83, verifica-se que um aumento no valor desta variável proporciona sobrepotenciais cada vez mais negativos, os quais, por sua vez, causam um aumento da taxa de reação. Como visto anteriormente, enquanto a diminuição da concentração provoca um deslocamento dos perfis para sobrepotenciais mais negativos, a diminuição da velocidade de escoamento desloca as curvas para sobrepotenciais menos negativos, o que explica a diminuição da taxa de reação em função desta variável. Para o eletrodo de CVR, Figuras 85 a 88, a diminuição da velocidade de escoamento e da concentração praticamente não exercem papel modificador dos perfis de sobrepotencial, o que confirma o controle da reação de redução do Cr(VI) pela cinética intrínseca do processo. O aumento da corrente elétrica aplicada tem o mesmo efeito observado para o eletrodo CVR/PANI, ou seja, leva a valores mais negativos de perfis de

sobrepotencial; entretanto, para o eletrodo de CVR, valores mais negativos de sobrepotencial também fazem com que a taxa de produção de hidrogênio aumente, tornando a eficiência de corrente cada vez menor.

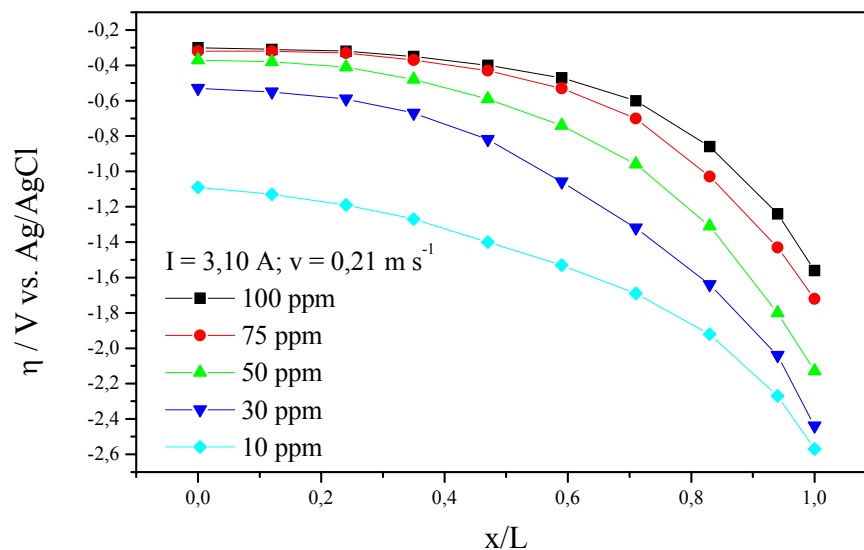


Figura 79. Perfis de sobrepotencial para o eletrodo CVR modificado com polianilina, tendo como parâmetro a concentração de Cr(VI).  $3,10 \text{ A}$ ;  $0,21 \text{ m s}^{-1}$ .

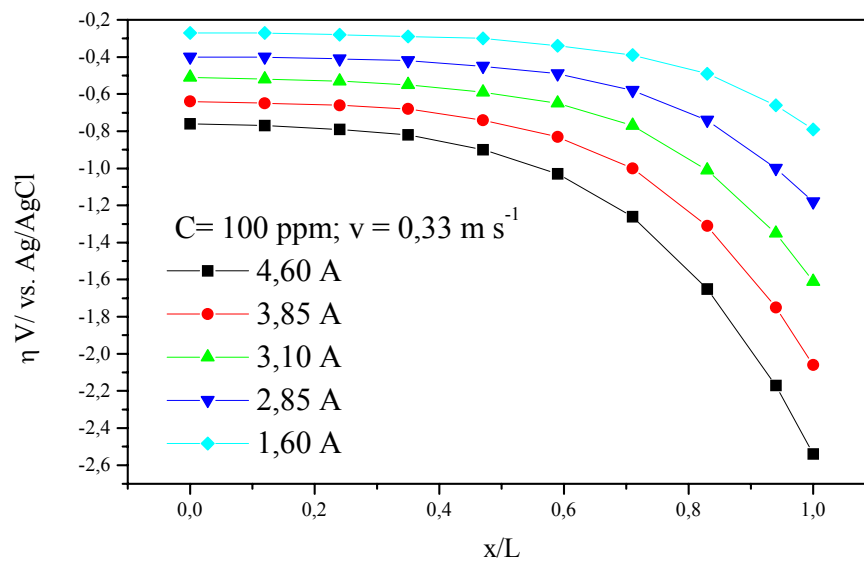


Figura 80. Perfis de sobrepotencial para o eletrodo CVR modificado com polianilina, tendo como parâmetro a corrente aplicada.  $100 \text{ ppm}$ ;  $0,33 \text{ m s}^{-1}$ .

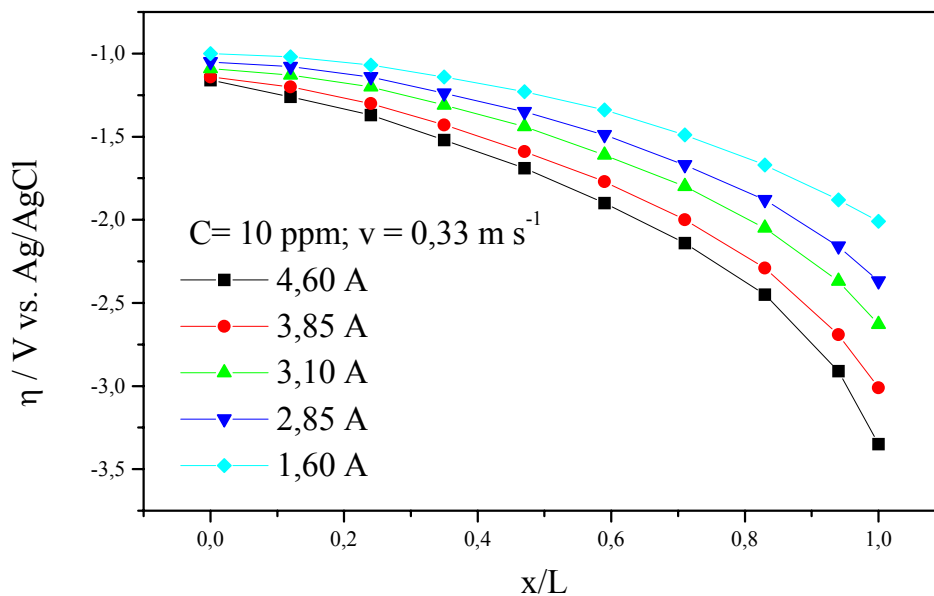


Figura 81. Perfis de sobrepotencial para o eletrodo CVR modificado com polianilina, tendo como parâmetro a corrente aplicada. 10 ppm;  $0,33 \text{ m s}^{-1}$ .

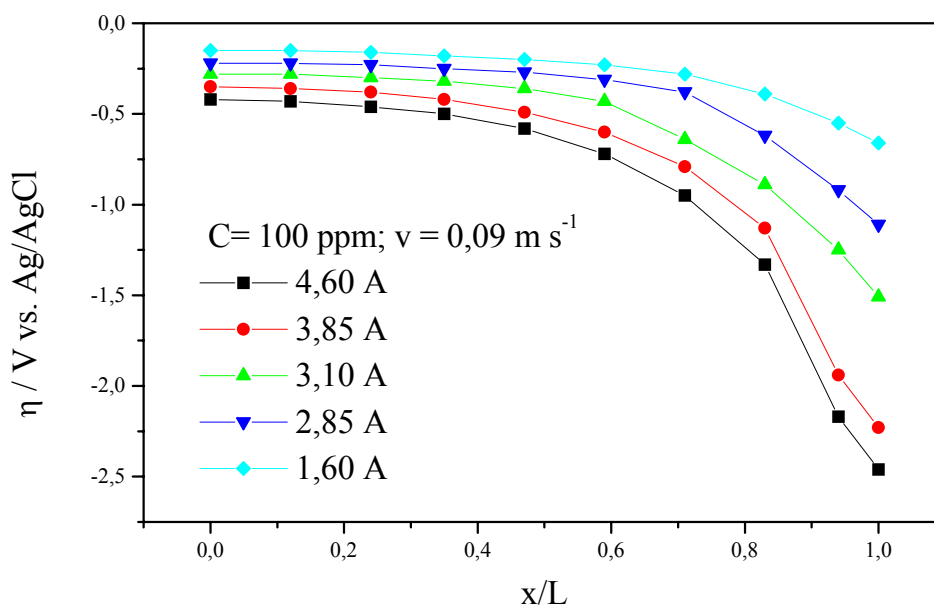


Figura 82. Perfis de sobrepotencial para o eletrodo CVR modificado com polianilina, tendo como parâmetro a corrente aplicada. 100 ppm;  $0,09 \text{ m s}^{-1}$ .



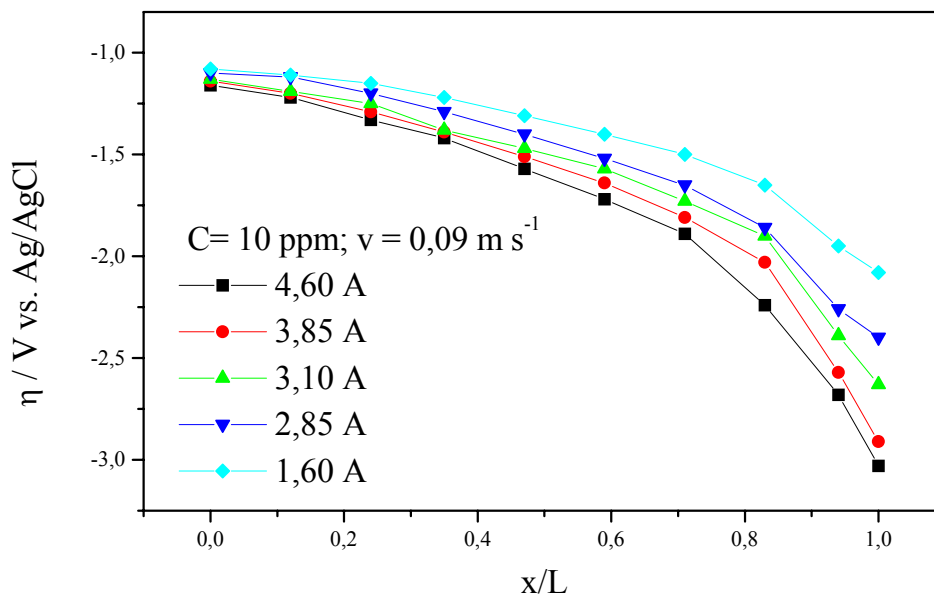


Figura 83. Perfis de sobrepotencial para o eletrodo CVR modificado com polianilina, tendo como parâmetro a corrente aplicada. 10 ppm;  $0,09 \text{ m s}^{-1}$ .

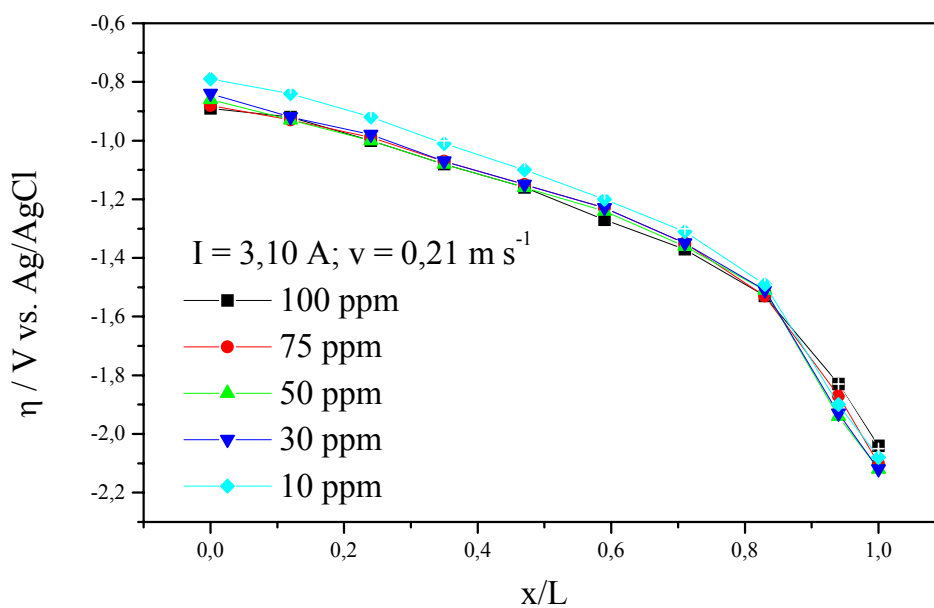


Figura 84. Perfis de sobrepotencial para o eletrodo CVR, tendo como parâmetro a corrente aplicada. 3,10 A;  $0,21 \text{ m s}^{-1}$ .

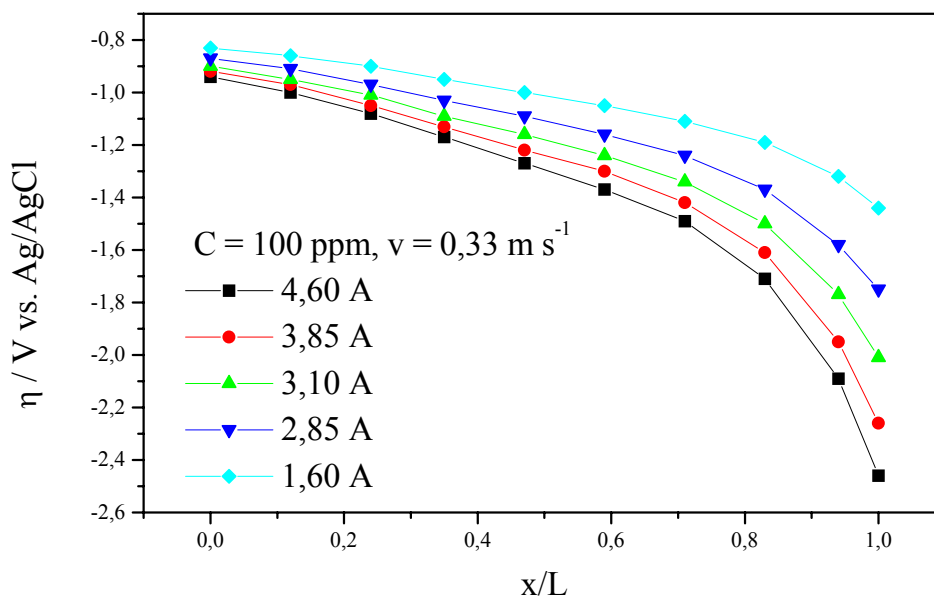


Figura 85. Perfis de sobrepotencial para o eletrodo de CVR, tendo como parâmetro a corrente aplicada. 100 ppm;  $0,33 \text{ m s}^{-1}$ .

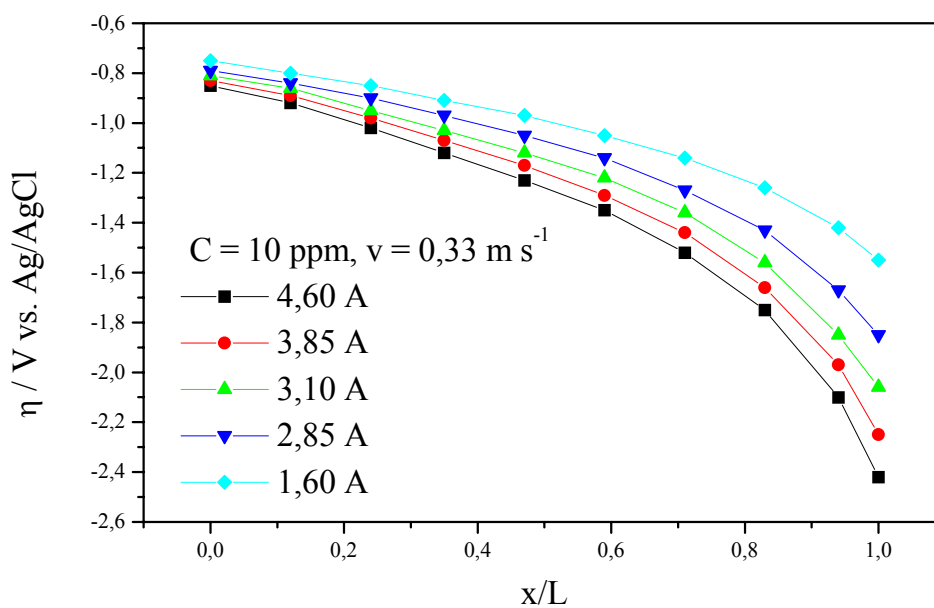


Figura 86. Perfis de sobrepotencial para o eletrodo de CVR, tendo como parâmetro a corrente aplicada. 10 ppm;  $0,33 \text{ m s}^{-1}$ .

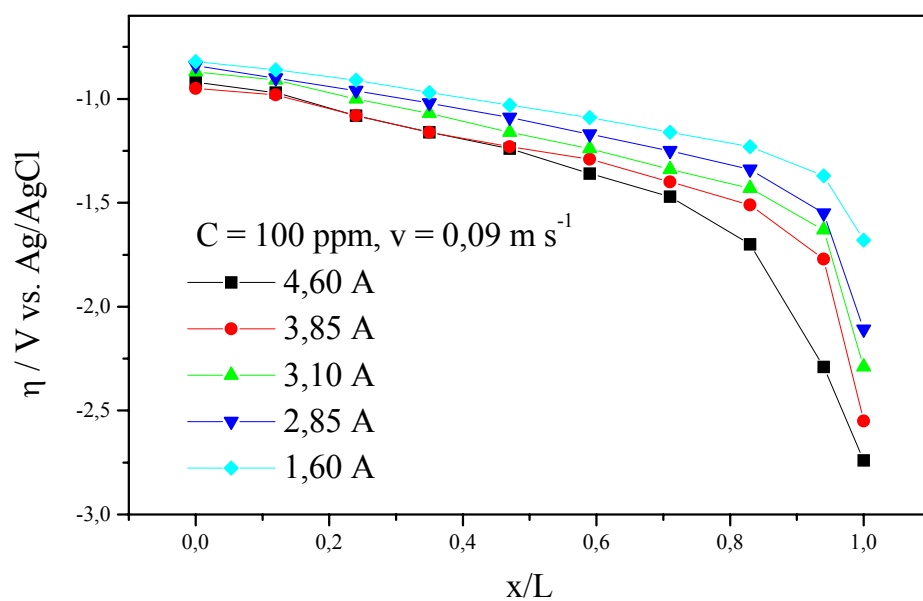


Figura 87. Perfis de sobrepotencial para o eletrodo de CVR, tendo como parâmetro a corrente aplicada. 100 ppm;  $0,09 \text{ m s}^{-1}$ .

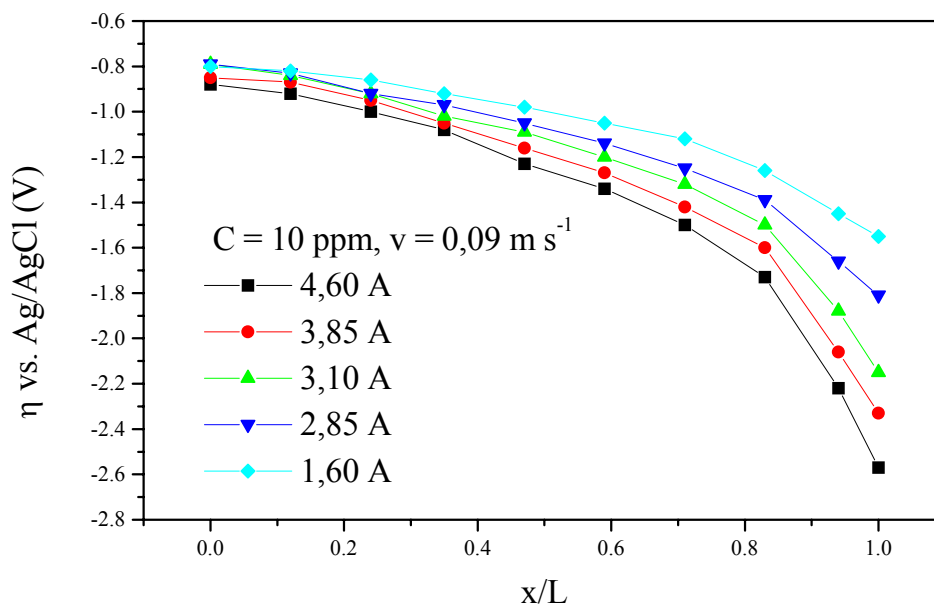


Figura 88. Perfis de sobrepotencial para o eletrodo de CVR, tendo como parâmetro a corrente aplicada. 10 ppm;  $0,09 \text{ m s}^{-1}$ .

#### 4.9. Otimização do processo através do controle da corrente elétrica aplicada

O processo de otimização baseou-se no conhecimento da concentração de transição em função da corrente aplicada e da velocidade de escoamento, conforme mostrado nas Figuras 89 e 90, respectivamente. Uma vez que a concentração de transição corresponde àquela em que o processo deixa de operar em condições de máxima de eficiência de corrente e máximo rendimento espaço-tempo (ver Tabela 9), bem como em condições mínimas de consumo energético, o processo ideal seria trabalhar-se com uma corrente aplicada até  $C^*$  e, em seguida, mudá-la para uma corrente em que se mantivessem as mesmas condições de EC e CE. O processo de otimização utilizado aqui baseou-se justamente neste procedimento. O ajuste simultâneo das curvas mostradas nas Figuras 89 e 90, segundo um polinômio de segunda ordem, fornece a seguinte equação para o processo otimizado:

$$C^* = 24,60 - 1,43 \cdot I + 2,89 \cdot I^2 - 65,96 \cdot v + 142,86 \cdot v^2 - 27,11 \cdot I \cdot v \quad (67)$$

onde  $C^*$  está em ppm,  $I$  está em ampère e  $v$  em  $m \cdot s^{-1}$ . O coeficiente de correlação ao quadrado para o ajuste representado pela Equação 67 foi de 0,99569, indicando que o ajuste é de ótima qualidade.

Observa-se ainda nas Figuras 89 e 90 que o aumento da velocidade de escoamento e da corrente aplicada provoca um aumento de  $C^*$ ; entretanto, as taxas de reação ou rendimento espaço-tempo aumentam expressivamente, o que implicará numa maior rapidez no tratamento do efluente.

Quanto à velocidade de escoamento, um aumento desta variável de  $0,27 m \cdot s^{-1}$  para  $0,33 m \cdot s^{-1}$  não proporciona um aumento considerável nem no rendimento espaço-tempo nem na eficiência de corrente, pois, como pode-se observar na Figura 68, um aumento de velocidade a níveis superiores a  $0,27 m \cdot s^{-1}$  já não causa um aumento significativo do coeficiente de transporte de massa. Portanto, o uso de velocidades superiores a  $0,27 m \cdot s^{-1}$  poderia significar um aumento no custo de bombeamento que talvez não seja justificável em termos do pequeno ganho com o

aumento da taxa de reação. Diante disto, para o experimento realizado utilizando-se o controle de corrente foi empregada uma velocidade de  $0,27 \text{ m s}^{-1}$ .

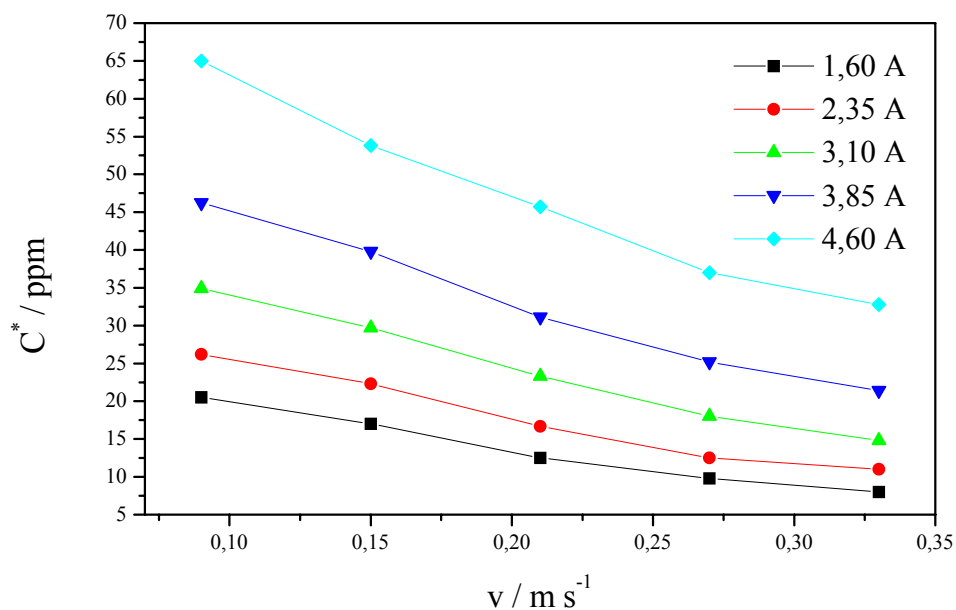


Figura 89. Concentração de transição em função da velocidade de escoamento, tendo como parâmetro a corrente aplicada.

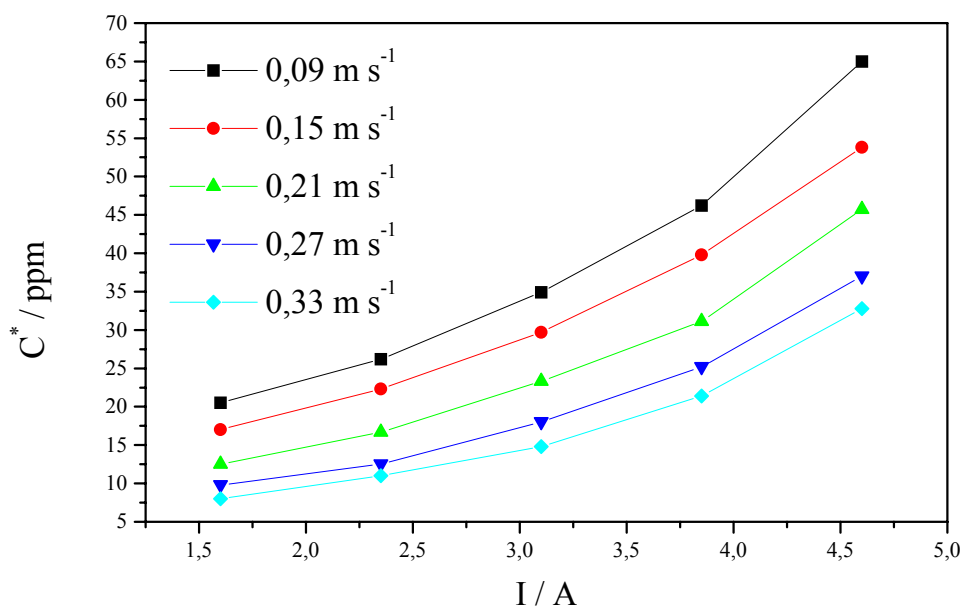


Figura 90. Concentração de transição em função da corrente aplicada, tendo como parâmetro a velocidade de escoamento.

Foi construída uma curva operacional para o processo, Figura 91, considerando-se uma margem de segurança de 10% para a concentração de transição calculada pela Equação 67. A corrente aplicada era mantida constante até que se atingia a concentração de transição, momento no qual era então ajustada uma nova corrente, seguindo-se a curva operacional previamente elaborada e mostrada na Figura 91.

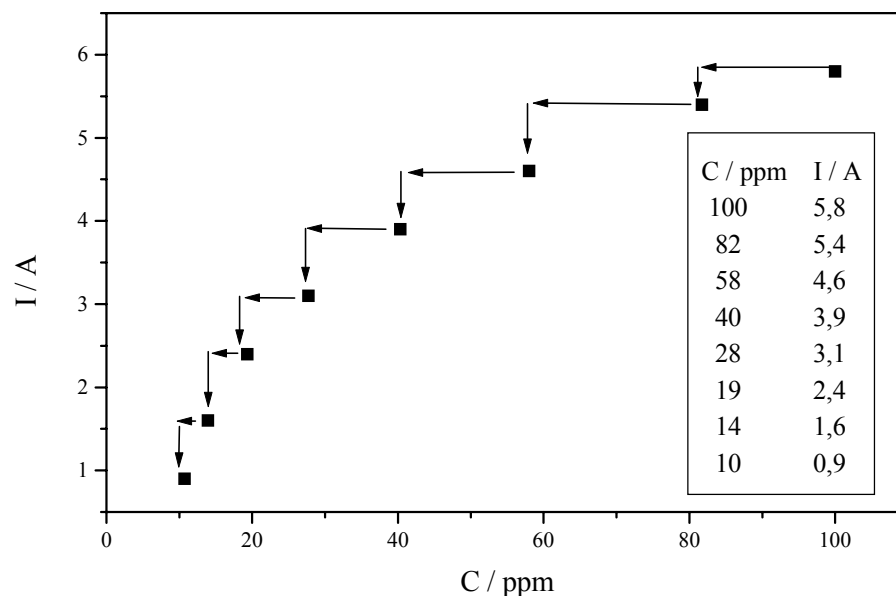


Figura 91. Curva operacional para o controle da corrente elétrica aplicada em função da concentração de Cr(VI).

A Figura 92 mostra a curva experimental de queda de concentração normalizada em função do tempo. Aplicou-se, para cada intervalo de concentração, a corrente determinada no gráfico da Figura 91. Observa-se que, para cada intervalo de corrente elétrica, o trecho correspondente de queda de concentração em função do tempo é linear, atestando que o processo estava ocorrendo sob condições de controle ativado. Através dos coeficientes angulares pra cada trecho da curva da Figura 92, foram calculadas as eficiências de corrente, o rendimento espaço-tempo e o consumo energético, mostrados na Tabela 12.

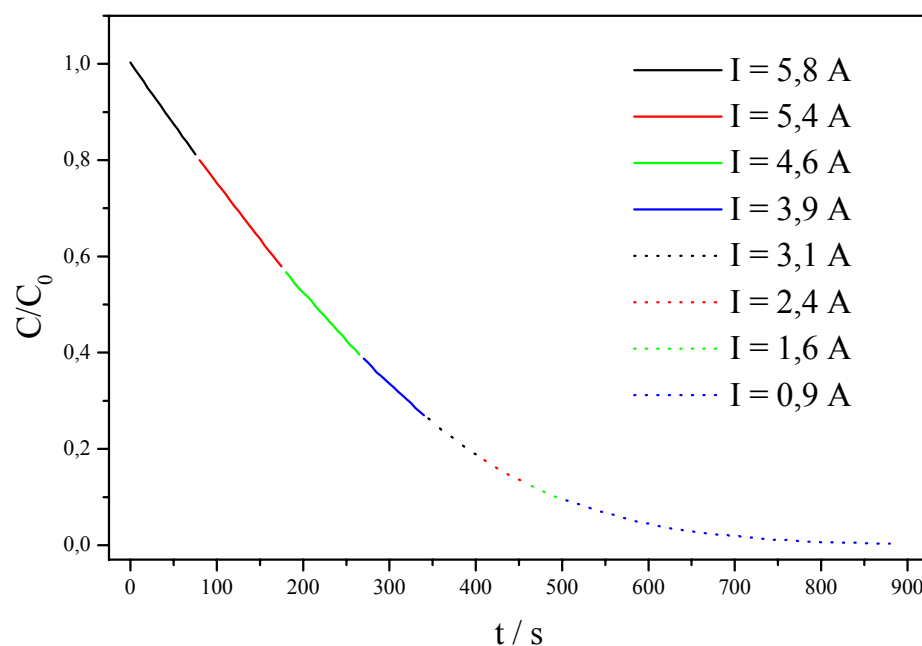


Figura 92. Queda de concentração normalizada de Cr(VI) em função do tempo para o experimento conduzido sob condições otimizadas.

Tabela 12. Eficiência de corrente, rendimento espaço-tempo e consumo energético para cada trecho de corrente aplicada mostrada na Figura 92.

Intervalo de concentração / ppm	I / A	$\Delta U_{\text{média}} / V$	EC / %	$Y_{e-t} \times 10^3 / \text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	CE / kWh kg <sup>-1</sup>
100 – 82	5,80	5,94	97,1	28,4	9,5
82 – 58	5,40	5,79	96,1	26,2	9,3
58 – 40	4,60	5,29	96,8	22,5	8,5
40 – 28	3,90	4,91	95,9	18,9	7,9
28 – 19	3,10	4,36	96,3	15,1	7,0
19 – 14	2,40	3,94	95,6	11,4	6,5
14 – 10	1,60	3,25	100	8,1	5,0
10 – 5	0,90	2,71	100	4,5	4,2
5 – 0	0,90	2,52	média: 37,5	média: 1,7	média: 10,4

O controle da corrente aplicada em função da concentração mostrou-se eficiente na manutenção de altas EC e baixas CE, conforme mostrado na Tabela

12. Ao final do experimento não foi detectado Cr(VI) utilizando-se o método qualitativo de análise por DFC (*Seymor, 1999*).

Conseguiu-se fazer o sistema operar com eficiências de corrente superiores a 95% até a concentração de 5 ppm. O controle pode ainda ser feito para concentrações menores que 5 ppm, porém, como este foi feito manualmente, mudando-se a corrente aplicada diretamente na fonte de corrente, quando se atingia a concentração desejada, a precisão para concentrações baixas utilizando-se este procedimento tornava-se cada vez mais difícil. Contudo, o uso de controladores possibilitaria esta tarefa facilmente e de maneira mais precisa. Deve-se considerar também que o controle de corrente para concentrações menores que 5 ppm pode aumentar demasiadamente o tempo de processamento o que pode não ser interessante quando comparado à economia produzida.

Quanto à estabilidade do filme, esta foi preservada, não se observando nenhuma alteração entre as respostas eletroquímicas obtidas antes e após a reação com o Cr(VI).

A finalidade deste experimento era demonstrar a viabilidade deste procedimento de controle com a finalidade de se otimizar o processo. Pode-se concluir que este procedimento teve êxito neste sentido. Quanto aos valores de EC estes podem ser melhorados até 100% diminuindo-se ligeiramente as correntes aplicadas ou aumentando a velocidade de escoamento, ou ainda, através do controle mais preciso da corrente elétrica aplicada.

#### **4.10. Estudo de caso**

O caso estudado refere-se ao tratamento de efluentes contendo Cr(VI), da empresa fabricante de válvulas Shrader, de Jacareí, São Paulo. As informações concernentes a esta indústria foram extraídas de *Botelho (1967)* e apesar da data de publicação deste artigo ainda hoje este exemplo é bastante atual pois, de maneira geral, poucas modificações técnicas foram realizadas até o momento. A Shrader emprega o processo de redução do Cr(VI) utilizando metabissulfito de sódio, que é adicionado na proporção de 3 g para cada 1 g de Cr(VI). Apenas para fins de comparação, a empresa TRW, de Limeira, fabricante de peças



automotivas, emprega exatamente o mesmo processo para a redução do Cr(VI), conforme constatado em visita realizada à empresa em outubro de 2002.

A indústria de válvulas gera 26.500 litros de efluente contendo Cr(VI) diariamente na concentração máxima de 83 ppm e mínima de 42 ppm. A Figura 93 mostra um esquema do processo proposto para o tratamento deste efluente. O tratamento seria feito utilizando um sistema de circuito fechado, com recirculação do efluente, e o reator seria composto por placas de eletrodos justapostas paralelamente de maneira que, dada uma vazão total  $Q$  (em  $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ ), esta seja distribuída igualmente pelos  $N$  eletrodos de maneira que em cada um deles a velocidade de escoamento seja de  $0,27 \text{ m s}^{-1}$ .

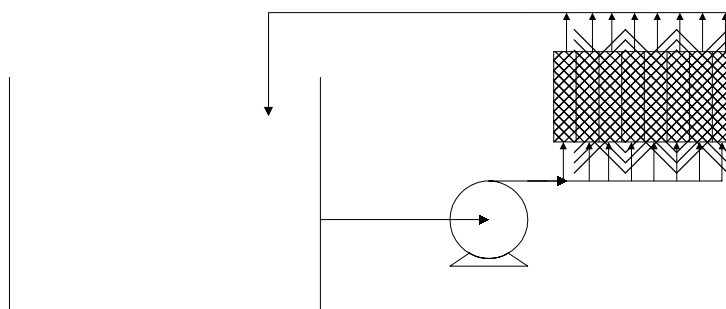


Figura 93. Diagrama esquemático do processo proposto para o tratamento de efluentes da indústria de válvulas Shrader.

Na Tabela 13 são apresentados os dados de consumo energético e tempo de processamento calculado em função do número de eletrodos necessário para reduzir-se a concentração de Cr(VI) a praticamente zero, considerando-se uma concentração inicial de 83 ppm. Considerou-se também o controle da corrente em função da concentração mostrado na Figura 92. Como um eletrodo, foi considerada uma placa de CVR de 60 ppi nas dimensões originalmente fornecidas pelo fabricante, ou seja, placas de 1,27 cm x 15 cm x 15 cm. Os dados de vazão mostrados na Tabela 13 foram calculados considerando-se a área de seção transversal de cada eletrodo independente, com as dimensões de 1,7 cm x 15 cm, sendo que na espessura de 1,7 cm estão consideradas a espessura do eletrodo (1,27 cm), a espessura do alimentador (0,2 mm) e a espessura das telas de separação ( $\sim 0,2 \text{ mm}$ ).

Para a determinação da potência da bomba necessária para obter-se a vazão desejada, foi utilizada a curva de perda de carga ( $H$ ) em função da velocidade de escoamento mostrada na Figura 94. Através desta curva, obtida experimentalmente, determinou-se a perda de carga para um eletrodo de altura de 15 cm, sendo que utilizando-se o catálogo de bombas centrífugas da “Alfa-Laval” escolheu-se então o tipo de bomba, a potência e o preço das mesmas (Tabela 14). Cabe salientar ainda que as bombas dimensionadas e cotadas têm suas partes em contato com o fluido confeccionadas em material inerte. A velocidade de escoamento considerada para o cálculo das vazões foi de  $0,27 \text{ m s}^{-1}$ .

Na Tabela 13 também é mostrada a corrente máxima a ser aplicada no sistema, calculada de maneira a manter-se a mesma relação corrente/área utilizada no experimento mostrado no item 4.9. A corrente máxima foi calculada para a concentração de 83 ppm de Cr(VI).

Para a análise de custo de capital foram considerados apenas os componentes principais do processo. Custos, como por exemplo, de telas de separação (R\$ 8,00 /  $\text{m}^2$ ) foram omitidos por não terem impacto sobre a análise global do processo. Custos como agitação e construção de tanques também foram omitidos por já estarem presentes no processo de redução/precipitação empregados atualmente e, portanto, seriam anulados numa análise comparativa.

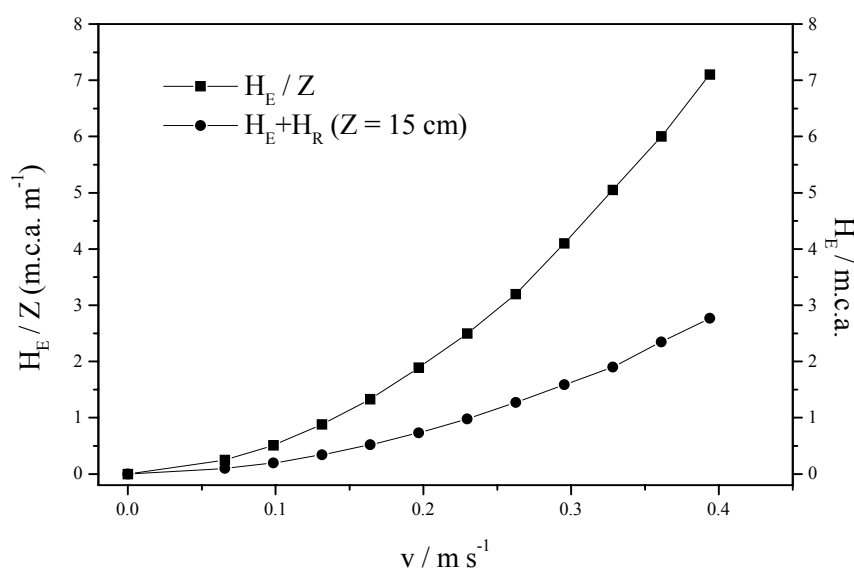


Figura 94. Perda de carga em função da velocidade de escoamento.

Tabela 13. Dados de processo em função do número de eletrodos empregados para a redução do Cr(VI).

<b>N</b>	<b>t<sub>op</sub> / h</b>	<b>Q / m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup></b>	<b>Potência da bomba /HP</b>	<b>CE<sub>eletrodo</sub> / kWh</b>	<b>CE<sub>bomba</sub> / kWh</b>	<b>CE<sub>total</sub> / kWh</b>	<b>I<sub>máx</sub> / A</b>
8	23,3	19,8	0,75	14	13	27,0	347
9	20,7	22,3	0,75	15,8	11,6	27,4	391
10	18,6	24,8	1	17,5	13,9	31,4	434
11	16,9	27,3	1,5	19,3	19	38,3	477
12	15,5	29,7	1,5	21	17,4	38,4	521
13	14,3	32,2	2	22,8	21,4	44,2	564
14	13,3	34,7	3	24,5	29,8	54,3	608
15	12,4	37,2	3	26,3	27,8	54,1	651
16	11,6	39,7	3	28	26,1	54,1	694
17	11,0	42,1	5	29,8	40,9	70,6	738
18	10,4	44,6	5	31,5	38,6	70,1	781
19	9,8	47,1	5	33,3	36,6	69,8	825
20	9,3	49,6	5	35	34,8	69,8	868

Nas Tabelas 14 e 15 estão mostrados, respectivamente, os componentes do custo de capital e do custo operacional em função do número de eletrodos empregado. Os preços fonecidos em dólar, como o do ânodo DSA<sup>®</sup> e do eletrodo de CVR, foram convertidos para reais utilizando a taxa de câmbio de R\$ 1,00 = US\$ 0,30.

Na Tabela 15 também está mostrada uma análise do tempo de retorno do investimento (TRI), considerando a economia gerada empregando-se o reator eletroquímico. A TRI foi calculada utilizando-se a seguinte equação:

$$TRI = \frac{CC \cdot (1 + i)^{TRI}}{385 \cdot EB} \quad (68)$$

onde CC é o custo de capital,  $i$  é a taxa de juros e EB é a economia proporcionada em uma batelada empregando-se a tecnologia eletroquímica. Considerou-se uma taxa de juros de 1,5% ao mês e 385 bateladas / ano.

O metabissulfito de sódio custa aproximadamente R\$ 5,95 / kg e a quantidade utilizada em uma batelada é de 6,6 kg. Estas quantidades foram utilizadas para o cálculo da economia (em R\$) gerada por batelada (EB).

Tabela 14. Custo de capital em função do número de eletrodos utilizados. Os valores estão dados em R\$.

<b>N</b>	<b>construção do reator</b>	<b>alimentador de corrente</b>	<b>DSA<sup>®</sup> Ti-RuO<sub>2</sub></b>	<b>CVR 60 ppi</b>	<b>bomba</b>	<b>fonte de corrente</b>	<b>custo de capital</b>
8	1.680	86	158	980	1.670	7.350	11.862
9	1.890	95	177	1.103	1.670	7.350	12.215
10	2.100	104	197	1.225	1.691	10.850	16.093
11	2.310	112	217	1.348	1.750	10.850	16.506
12	2.520	121	236	1.470	1.750	10.850	16.860
13	2.730	130	256	1.593	1.782	10.850	17.248
14	2.940	138	276	1.715	1.876	14.350	21.196
15	3.150	147	295	1.838	1.876	14.350	21.550
16	3.360	156	315	1.960	1.876	14.350	21.907
17	3.570	165	335	2.083	1.974	14.350	22.358
18	3.780	173	354	2.205	1.974	14.350	22.712
19	3.990	182	374	2.328	1.974	18.200	26.919
20	4.200	191	394	2.450	1.974	18.200	27.272

Tabela 15. Custo operacional do processo em função do número de eletrodos utilizados. Os valores estão dados em R\$ e se referem a uma batelada (26,3 m<sup>3</sup>).

N	Energia	Anilina	ác. Sulfúrico para síntese	Custo operacional	EB	TRI (anos)
8	7,39	1,75	1,33	10,43	29,57	1,05
9	7,46	1,96	1,51	10,92	29,08	1,1
10	8,58	2,17	1,68	12,39	27,61	1,5
11	10,43	2,38	1,82	14,63	25,37	1,7
12	10,47	2,63	2	15,09	24,92	1,8
13	12,04	2,84	2,17	17,01	22,99	2,0
14	14,81	3,05	2,35	20,2	19,81	2,9
15	14,74	3,26	2,49	20,51	19,49	3,0
16	14,74	3,47	2,66	20,9	19,11	3,1
17	19,25	3,71	2,84	25,8	14,21	4,4
18	19,11	3,92	3,01	26,04	13,96	4,5
19	19,04	4,13	3,15	26,32	13,68	5,5
20	19,01	4,34	3,33	26,71	13,3	5,8

Analisando-se os dados apresentados nas Tabelas 13, 14 e 15, fica claro que um aumento do número de eletrodos diminui sensivelmente o tempo de operação, mas em contrapartida há um aumento significativo do custo de capital, principalmente devido à fonte de corrente, e também uma diminuição da economia proporcionada por batelada em virtude principalmente do aumento do custo com energia derivado da necessidade de utilização de bombas mais potentes.

Acredita-se que uma alternativa viável seria a utilização de 10 eletrodos, o que demandaria um tempo operacional de aproximadamente 19 horas com uma folga de 5 horas para eventuais manutenções. O uso de três tanques (como já é

empregado no processo convencional) permitiria que enquanto em um deles se processasse a redução do Cr(VI), num segundo tanque seria feita a precipitação e no terceiro a recepção de novos efluentes.

A utilização de 10 eletrodos tornaria o processo economicamente viável uma vez que demandaria um baixo consumo energético aliado à não necessidade de fontes de corrente e bombas de grande porte que somam um grande valor ao custo de capital. Desta maneira, o retorno do capital investido seria de aproximadamente um ano e meio, valor bastante aceitável. Após o retorno do capital investido a utilização do processo eletroquímico geraria uma economia de custos de aproximadamente R\$ 10.600 ao ano, sem considerar os benefícios ambientais e também reduções de custos como por exemplo a redução da lama residual e conseqüente diminuição da área de estocagem.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Desde o primeiro encontrado na literatura sobre a utilização do polipirrol para a redução de Cr(VI) sob condições de circuito aberto (*Wei et al., 1993*), verifica-se um pequeno grau de degradação do polímero ao final do processo. Dentre esses trabalhos, realizados em bancadas e sob condições de fluido estagnado ou então de baixas vazões, surgiram algumas propostas que eliminavam a degradação do polipirrol sob condições de circuito aberto. Porém, como uma das principais conclusões deste trabalho destaca-se o fato do uso do polímero condutor para redução do Cr(VI) sob condições de circuito aberto e alta taxa de transferência de massa (alta velocidade de escoamento) ser totalmente inviável, devido à degradação total ou parcial do polímero em pequenos tempos de reação. Com a finalidade de se eliminar o problema da degradação do polímero propôs-se então um método denominado de proteção catódica, o qual consiste na aplicação de uma corrente elétrica de maneira a eliminar zonas de potenciais extremamente positivos no qual a reação de degradação ocorre. A proteção catódica mostrou-se muito eficaz na eliminação da reação de degradação da polianilina, porém para o polipirrol houve uma aceleração da perda da atividade eletroquímica, constatada através da comparação dos voltamogramas antes e após a reação com Cr(VI).

Outra constatação importante concerne à taxa de reação quando se compara o desempenho da polianilina sob condição de proteção catódica e o polipirrol sob condição de circuito aberto. A taxa de reação para a polianilina é quase quatro vezes maior que para o polipirrol; portanto, mesmo obtendo-se uma eventual eliminação total da degradação do polipirrol sob condições de circuito aberto, ainda assim o uso da polianilina é muito mais interessante no sentido de se diminuir o tempo de processo. Também com relação à eficiência do processo de redução do Cr(VI), comparou-se o desempenho do eletrodo de CVR com o do eletrodo de CVR modificado com polianilina. O eletrodo de CVR/PANI apresentou eficiências de corrente bastante superiores às do eletrodo de CVR,

proporcionando um aumento de cerca de três vezes na taxa de reação, o que permite concluir que a polianilina realmente exerce um forte efeito eletrocatalisador na redução de Cr(VI).

Uma vez que a redução do Cr(VI) ocorre em meio ácido, foi estudada a influência da concentração de eletrólito suporte sobre a taxa de reação e a estabilidade do filme, tendo-se constatado que a concentração de ácido, dentro do intervalo estudado de 0,1 M a 1,0 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, não interfere; porém, é observado um pequeno aumento da queda de tensão elétrica no reator quando se diminui a concentração de ácido.

Para processos controlados por transporte de massa, não foi observada nenhuma influência da espessura de filme sobre a taxa de reação, porém acredita-se que em um processo sob controle ativado o aumento de espessura de filme possa contribuir para uma maior taxa de reação, por proporcionar uma maior área superficial decorrente da morfologia porosa da polianilina.

A estabilidade do filme polimérico foi testada em função de vários potenciais aplicados, variando de -0,8 V a 0,8 V vs. Ag/AgCl. Constata-se que, para potenciais superiores a 0,5 V, a taxa de reação diminui progressivamente devido ao desaparecimento do polímero da superfície do substrato decorrente de sua degradação. Para potenciais muito negativos, como os observados nos experimentos de obtenção dos perfis de sobrepotencial, a reação de desprendimento de hidrogênio não se constitui numa limitação do processo pois nenhuma degradação foi observada nestas condições.

Do estudo paramétrico é possível traçar-se as seguintes conclusões com respeito às variáveis estudadas:

- velocidade de escoamento: o aumento da velocidade de escoamento faz com que haja um aumento do coeficiente de transporte de massa, que por sua vez proporciona um aumento do rendimento espaço-tempo e da eficiência de corrente e uma diminuição do consumo energético. Porém, o aumento de  $k_m$  somente é significativo até velocidades de escoamento de  $0,27 \text{ m s}^{-1}$ . A partir desta velocidade o aumento de  $k_m$  passa a ser menor e seu efeito é então menos incisivo sobre a taxa de reação. Um aumento da taxa de reação provocado pelo aumento da velocidade de escoamento a níveis superiores a  $0,33 \text{ m s}^{-1}$ , por



exemplo, pode não compensar custos adicionais de consumo energético com a operação de bombeamento.

- corrente elétrica aplicada: o aumento da corrente elétrica proporciona sempre um aumento do rendimento espaço-tempo, porém este aumento pode não ser acompanhado por um aumento da eficiência de corrente e uma diminuição do consumo energético. Como observado nos experimentos de redução de Cr(VI) e confirmado pelos perfis de sobrepotencial, o aumento da corrente pode levar ao surgimento de sobrepotenciais muito negativos, para os quais a reação de desprendimento de hidrogênio passa a competir com a reação de redução de Cr(VI) e, como consequência imediata, há a diminuição da eficiência de corrente acompanhada por um aumento do consumo energético.

- espessura do eletrodo: o aumento da espessura do eletrodo de 1,27 cm para 2,54 cm ou 5,08 cm, apesar de causar um aumento na taxa de reação, provoca também uma queda abrupta da eficiência de corrente e do rendimento espaço-tempo, assim como um aumento inaceitável do consumo energético. O aumento da espessura do eletrodo, acompanhado pelo aumento da corrente elétrica visando manter-se a mesma densidade de corrente, causa um acúmulo de cargas elétricas cada vez maior na região próxima ao contra-eletrodo, ocasionando assim sobrepotenciais muito negativos, que, por motivos já mencionados, levam o sistema a apresentar eficiências de corrente cada vez menores. Determinou-se através das medidas de perfis de sobrepotencial que a região mais ativa do eletrodo concentra-se aproximadamente em 5 mm de espessura, na região próxima ao contra-eletrodo.

- porosidade do eletrodo: a aumento da porosidade do eletrodo, em ppi, tem um efeito marcante no aumento do rendimento espaço-tempo, uma vez que proporciona um grande aumento de área superficial e do coeficiente de transferência de massa. Quanto à eficiência de corrente e ao consumo energético, estes são pouco afetados pela porosidade do eletrodo; no entanto, parece haver uma pequena diminuição da eficiência de corrente com o aumento da porosidade, que pode ser causado por alterações na condutividade efetiva da solução.

- concentração de Cr(VI): A diminuição da concentração em função do tempo, quando o processo operou galvanostaticamente, proporcionou uma

região de taxa de reação constante (controle ativado) até determinado momento em que o processo passa a ser também controlado pelo transporte de massa. Para cada condição de corrente elétrica e velocidade de escoamento, verificou-se que existe uma concentração específica em que o processo passa de controle ativado para misto. Para concentrações superiores a essa concentração de transição correspondem as melhores condições operacionais em termos de eficiência de corrente, rendimento espaço-tempo e consumo energético, sendo que baseado nestas considerações foi elaborado um protocolo de controle de corrente, de maneira que o processo funcionasse em condições ótimas mesmo em concentrações muito baixas.

O controle otimizado de corrente mostrou-se capaz de manter eficiências de corrente superiores a 95% até concentrações da ordem de 5 ppm, mostrando então a sua adequabilidade de aplicação para o processo em questão.

Como sugestão para futuros trabalhos pode-se mencionar o estudo do desempenho do filme de polianilina para a redução de Cr(VI) para concentrações mais elevadas e também para tempos de processo maiores. O uso da metodologia de otimização proposta também poderia ser utilizado para essas condições.

O uso de um modelo matemático que descreva e simule os perfis de sobrepotencial constitui-se numa importante fonte de novos trabalhos, considerando especialmente que dados experimentais de perfis foram medidos e estão disponíveis neste trabalho e que poderão servir para a determinação de parâmetros e validação de modelos.

O desenvolvimento de técnicas mais simples para o preparo dos filmes de polianilina também é de vital interesse para o desenvolvimento tecnológico do processo. Por exemplo, técnicas galvanostáticas, de recobrimento por imersão no meio reacional ou de evaporação de solvente (“casting”) poderiam facilitar bastante o protocolo de preparação do filme polimérico numa indústria.

Finalmente, o emprego do processo proposto para a redução de outros íons metálicos de maneira otimizada também poderia constituir-se numa fonte geradora de novos processos e patentes.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDA, M.; GAVRA, Z.; OREN, Y. Removal of chromium from aqueous solutions by treatment with fibrous carbon electrodes: column effects. Journal of Applied Electrochemistry, 21, 734-739, 1991.
- ABDO, M.S.E.; SEDAHMED, G.H. A new technique for removing hexavalent chromium from waste water and energy generation via galvanic reduction with scrap iron. Energy Conversion Management, 39, 9, 943-951, 1998.
- ALATORRE, M.A.; GUTIÉRREZ, S.; PÁRAMO, U.; IBAÑEZ, J.G. Reduction of hexavalent chromium by polypyrrole deposited on different carbon substrates. Journal of Applied Electrochemistry, 28, 551-557, 1998.
- AMORIM, W.B.; PEREIRA, D.M.; GASPAR, A.T.F.S.; HAYASHI, A.M.; SILVA, M.G.C. Estudo do processo de bio sorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora. In: XIV CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA (COBEQ), Natal, 2002. Anais...Natal, UFRN, 2002.
- ANDREEV, V.N. Electrochemical synthesis and properties of polyaniline films on various substrates. Russian Journal of Electrochemistry, 35, 7, 735-739, 1999.
- BARROS, M.A.S.D.; ARROYO, P.A.; TAVARES, C.R.G.; SOUSA-AGUIAR E.F.; ARAÚJO, I.F.; ZOLA, A.S. Avaliação de parâmetros difusionais na troca iônica dinâmica de cromo em zeólitas. In: XIV CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA (COBEQ), Natal, 2002. Anais...Natal, UFRN, 2002.

- BOCKRIS, J.O'M.; REDDY A.K.N. Modern Electrochemistry, 6<sup>a</sup> edição, Nova Iorque, Plenum Press, 1977, 1432 p.
- BOSE, C.S.C.; BASAK, S.; RAJESHWAR, K. Preparation, voltammetric characterization, and use of a composite containing chemically synthesized polypyrrole and a carrier polymer. Journal of the Electrochemical Society, 139, 9, L75-L76, 1992.
- BOTELHO M.H.C. Tratamento automaticamente controlado de despejos de indústria de galvanização. In: IV CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA. Anais..., 1967, p. 55-61.
- BOX, G.E.P.; BEHNKEN, D.W. Some new three level designs for the study of quantitative variables. Technometrics, 2, 4, 1960.
- BRANDL, V.; HOLZE, R. Influence of the preparation conditions on the properties of electropolymerized polyaniline. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 101, 2, 251-2586, 1997.
- BRASIL Leis, decretos, etc. Meio Ambiente: alteração do decreto 8468 de 8/9/76. São Paulo, CETESB, s.d., 1997, 109 p.
- BÜTTNER, E.; HOLZE R. Hydroquinone oxidation electrocatalysis at polyaniline films. Journal of Electroanalytical Chemistry, 508, 150-155, 2001.
- CASTAGNO, K.; HASSE, E.E.S.; AZAMBUJA, D.; PIATNICK C.M.S. Chromium reduction at polypyrrole coated electrodes. Electrochemical Society Proceedings, Vol. 97, No. 28, p. 257-265, 1997.
- CUI, C.Q.; SU X.H.; LEE, J.Y. Measurement and evaluation of polyaniline degradation. Polymer Degradation and Stability, 41, 69-76, 1993.

- DEL RÍO, R.; ZAGAL J.H.; ANDRADE, G.T.; BIAGGIO, S.R. Synthesis and characterization of a composite of polyaniline and carbon black. Journal of Applied Electrochemistry, 29, 759-764, 1999.
- DI IGLIA, R.A. A redução de Cr(VI) sobre carbono vítreo reticulado: ensaios preliminares de sua remoção eletrolítica. Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 1997, 96 p. (Dissertação).
- DOHERTY, T.; SUNDERLAND, J.G.; ROBERTS, E.P.L.; PICKETT, D.J. An improved model of potential and current distribution within a flow-through porous electrode. Electrochimica Acta, 41, 4, 519-526, 1996.
- FERREIRA, A.D.Q. O impacto do crômio nos sistemas biológicos. Química Nova, 25, 4, 572-578, 2002.
- FOSONG, W.; JINSONG, T.; LIXIANG, W.; HONGFANG, Z.; ZHISHEN M. Study on the crystallinity of polyaniline. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 160, 175-184, 1988.
- FREIRE, J.T.; SILVEIRA, A.M.(org.). Tópicos Especiais em Sistemas Particulados, São Carlos, UFSCar, 1998, 370 p.
- GAUNAND, A.; COEURET, F. Influence of the relative electric conductivity of the two phases on the potential distribution in flow-through porous electrodes under limiting current conditions. Electrochimica Acta, 23, 1197-1203, 1978.
- GENIÈS, E.M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKI, M.; TSINTAVIS, C. Polyaniline: a historical survey. Synthetic Metals, 36, 189-182, 1990.
- GERMAIN, S.; GOODRIDGE, F. Copper deposition in a fluidised bed cell. Electrochimica Acta, 21, 545-550, 1976.

- GOERINGER, S.; TACCONI, N.R.; CHENTHAMARAKSHAN, C.R.; RAJESHWAR, K. Reduction of hexavalent chromium by copper. Journal of Applied Electrochemistry, 30, 891-897, 2000.
- GOLUB, D.; OREN, Y. Removal of chromium from aqueous solutions by treatment with porous carbon electrodes: electrochemical principles. Journal of Applied Electrochemistry, 19, 311-316, 1989.
- GOODRIDGE, F.; SCOTT, K. Electrochemical Process Engineering, Nova Iorque, Plenum Press, 1995, 312 p.
- GOODRIDGE, F.; VANCE, C.J. The electrowinning of zinc using a circulating bed electrode. Electrochimica Acta, 22, 1073-1076, 1977.
- GOODRIDGE, F.; VANCE, C.J. Copper deposition in a pilot-plant-scale fluidized bed cell. Electrochimica Acta, 24, 1237-1242, 1979.
- GREEN, A.G.; WOODHEAD, A.E. Aniline-black and allied compounds. Part I. Journal of the Chemical Society, 97, 2388-2403, 1910.
- GREEN, A.G.; WOODHEAD, A.E. Aniline-black and allied compounds. Part II. Journal of the Chemical Society, 101, 1116-1123, 1912.
- HAN, I.; SCHLAUTMAN, M.A.; BATCHELOR, B. Removal of hexavalent chromium from groundwater by granular activated carbon. Water Environment Research, Vol. 72, No. 1, p. 29-39, 2000.
- HOARE, J.P. On the mechanisms of chromium electrodeposition. Journal of the Electrochemical Society, 126, 2, 190-199, 1979.
- HOARE, J.P. A voltammetric study of the reduction of chromic acid on bright platinum. Journal of the Electrochemical Society, 130, 1475-1479, 1983.

- HU, X.; BAUTISTA, R.G. Mass transfer model of chromium reduction in a fluidized bed electrochemical reactor. Separation Science and Technology, 32, 10, 1769-1785, 1997.
- HUANG, W.S.; HUMPHREY, B.D.; MACDIARMID, A. Polyaniline, a novel conducting polymer. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1, 82, 2385-2400, 1986.
- HUTIN, D.; COEURET, F. Experimental study of copper deposition in a fluidized bed electrode. Journal of Applied Electrochemistry, 7, 463-471, 1977.
- KANG, T.; TING, X.P.; NEOH, K.G.; TAN, K.L. Recovery of precious metals from acid solutions by n-containing electroactive polymers. United States Patent No. 5 411 573, 1995.
- KATZ, S.A.; SALEM, H. The biological and environmental chemistry of chromium. Nova Iorque, VCH Publishers, 1994, 214 p.
- KIMBROUGH, D.E.; COHEN, Y.; WINER, A.M.; CREELMAN, L.; MABUNI, C. A critical assessment of chromium in the environment. Critical reviews in environmental science and technology, 29, 1, 1-46, 1999.
- LIN, W-Y; WEI, C.; RAJESHWAR, K. Photocatalytic reduction and immobilization of hexavalent chromium at titanium dioxide in aqueous basic media. Journal of the Electrochemical Society, 140, 9, 2477-2482, 1993.
- LIPP, L.; PLETCHER, D. Extended area electrodes based on stacked expanded titanium meshes. Electrochimica Acta, 42, 7, 1101-1111, 1997.

- MACDIARMID, A.G.; CHIANG, J.C.; RICHTER, A.F. Polyaniline: a new concept in conducting polymers. Synthetic Metals, 18, 285-290, 1987.
- MALINAUSKAS, A.. Electrocatalysis at conducting polymers. Synthetic Metals, 107, 75-83, 1999.
- MALINAUSKAS, A.; HOLZE, R. Electrocatalysis of the quinone/hydroquinone system by electrodes coated with substituted polyaniline. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 100, 10, 1740-1745, 1996.
- MALINAUSKAS, A.; HOLZE, R. An *in situ* spectroelectrochemical study of redox reactions at polyaniline-modified ITO electrodes. Electrochimica Acta, 43, 18, 2563-2575, 1998<sup>A</sup>.
- MALINAUSKAS, A.; HOLZE, R. An *in situ* UV-Vis spectroelectrochemical investigation of the dichromate reduction at a polyaniline-modified electrode. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 102, 7, 982-984, 1998<sup>B</sup>.
- MALINAUSKAS, A.; HOLZE, R. *In situ* UV-Vis spectroelectrochemical study of polyaniline degradation. Journal of Applied Polymer Science, 73, 287-294, 1999.
- MANDIC, Z.; DUIC, L. Polyaniline as an electrocatalytic material. Journal of Electroanalytical Chemistry, 403, 133-141, 1996.
- MARTÍNEZ, S.A.; RODRÍGUEZ, M.G.; BARRERA, C. A kinetic model that describes removal of chromium VI from rinsing waters of the metal finishing industry by electrochemical processes. Water Science and Technology, 42, 5-6, 55-61, 2000.



- MATTOSO, L.H.C. Síntese, Caracterização e Processamento de Polianilina e seus Derivados. São Carlos, Universidade Federal de São Carlos, 1993, 195 p. (tese).
- MATTOSO, L.H.C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. Química Nova, 19, 4, 388-399, 1996.
- MAZEIKIENÈ, R.; MALINAUSKAS, A. Kinetic study of the electrochemical degradation of polyaniline. Synthetic Metals, 123, 349-354, 2001.
- MONTGOMERY, D.C. Design and Analysis of Experiments, 3ª edição, Nova Iorque, John Wiley & Sons, 1991, 649 p.
- MORTINER, R.J. Organic electrochromic materials. Electrochimica Acta, 44, 2971-2981, 1999.
- NISHIO, K.; FUJIMOTO, M.; YOSHINAGA, N.; ANDO, O.; ONO, H.; MURAYAMA, T. Electrochemical characteristics of polyaniline synthesized by various methods. Journal of Power Sources, 56, 189-192, 1995.
- NJAU, K.N.; JANSSEN, L.J.J. Electrochemical reduction of chromate ions from dilute artificial solutions in a GBC-reactor. Journal of Applied Electrochemistry, 29, 411-419, 1999.
- OLIVE, H.; LACOSTE, G. Application of volumetric electrodes to the recuperation of metals in industrial effluents – II. Design of an axial field flow through porous electrodes. Electrochimica Acta, 25, 1303-1308, 1980.
- PARK, S.J.; KIM, J.S. Anodic surface treatment on activated carbons for removal of chromium. Journal of Colloid and Interface Science, 239, 380-384, 2001.

- PASQUALI, M.; PISTOIA, G.; ROSATI, R.. Storage characteristics of polyanilines. An investigation by cyclic voltammetry and impedance spectroscopy. Synthetic Metals, 58, 1-15, 1993.
- PÉREZ-CANDELA, M.; MARTÍN-MARTÍNEZ, J.M.; TORREGROSA-MACIÁ, R. Chromium(VI) removal with activated carbons. Water Research, 29, 9, 2174-2180, 1995.
- PETRUZZELLI, D.; PASSINO, R.; TIRAVANTI, G. Ion exchange process for chromium removal and recovery from tannery wastes. Ind. Eng. Chem. Res., 34, 2612-2617, 1995.
- PIATNICKI, C.M.S.; AZAMBUJA, D.S.; HASSE, E.E.S.; CASTAGNO, K.R.L.; GUTERRES, S.B. Removal of Cu(II) from dilute solutions at polypyrrole modified electrodes. Separation Science and Technology, 37, 10, 2459-2476, 2002.
- PLETCHER, D.K.; WALSH, F.C. Industrial Electrochemistry, 3ª edição, Cambridge, Chapman and Hall, 1990, 653 p.
- PONTE, M.J.J.S.; PONTE, H.A.; GUBULIN, J.C. Distribuição de sobrepotenciais em um eletrodo de leito fluidizado. In: XXI ENCONTRO SOBRE ESCOAMENTO EM MEIOS POROSOS, Ouro Preto, 1993. Anais...Belo Horizonte, UFMG, Vol. 1, 1994, p. 103-113.
- POUZET, S.; LE BOLAY, N.; RICARD, A. Electrochemical synthesis and characterization of polypyrrole deposited on porous electrode. Synthetic Metals, 55-57, 1495-1500, 1993.
- POUZET, S.; RICARD, A.; BOUDET, A. Pulsed bed reactor for the preparation of polypyrrole deposited on graphite particles. Electrochimica Acta, 36, 13, 1953-1957, 1991.

- PRICE, W.E.; RALPH, S.F.; WALLACE, G.G. Separation and recovery of gold and other metals using conducting polymers. Australian Journal of Chemistry, 54, 615-619, 2001.
- RAJESHVAR, K.; IBANEZ, J.G. Environmental Electrochemistry. Londres, Harcourt Brace, 1997.
- RAJESHWAR, K.; WEI, C.; BASAK, S. Redox polymer films for metal recovery application. United States Patent No. 5 368 632, 1994.
- RAY, A.; RICHTER, A.F.; MACDIARMID, A.G. Polyaniline: protonation/deprotonation of amine and imine sites. Synthetic Metals, 29, E151-E156, 1989.
- REUSSARD, S.; BENEZECH, J.F.; LACOSTE, G. Removal of hexavalent chromium converting to chromium hydroxide by treatment in an electrochemical reactor. ICHEME Symposium Series, 127, 97-110, 1992.
- RODRÍGUES, F.J.; GUTIÉRREZ, S.; IBANEZ, J.G.; BRAVO, J.L.; BATINA, N. The efficiency of toxic chromate reduction by a conducting polymer (polypyrrole): influence of electropolymerization conditions. Environmental Science and Technology, 34, 2018-2023, 2000.
- RODRIGUES, M.A.S.; DALLA COSTA, R.F.; BERNARDES, A.M.; ZOPPAS FERREIRA, J. Influence of ligand exchange on the treatment of trivalent chromium solutions by electro dialysis. Electrochimica Acta, 47, 753-758, 2001.
- ROTH, S.; GRAUPNER, W. Conductive polymers: evaluation of industrial applications. Synthetic Metals, 55-57, 3623-3631, 1993.

- RUOTOLO, L.A.M.; GUBULIN, J.C. Electrodeposition of copper ions on fixed bed electrodes: kinetic and hydrodynamic study. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 19, 1, 105-118, 2002.
- SCOTT, K.; IBHADON, A. An integrated electrochemical reaction and supported liquid membrane approach to recycling. Electrochimica Acta, 38, 6, 847-850, 1993.
- SEILER, H.G.; SIGEL, H.; SIGEL, A. Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds. Nova Iorque, Marcel Dekker, 1988.
- SELGEKE, S.; MAHALINGAM, R.; SUBRAMANIAN, R.V. Rate studies on polyaniline films preparation in static cells and in fluidized bed electrode reactors. Journal of Applied Polymer Science, 40, 297-312, 1990.
- SENTHURCHELVAN, R.; WANG, Y.; RAJESHWAR, K. Reduction of hexavalent chromium in aqueous solutions by polypyrrole. Journal of the Electrochemical Society, 143, 1, 44-51, 1996.
- SEYMOR, P. Chromium pollution: an experiment adapted for freshman engineering students. Journal of Chemical Education, 76, 7, 927-928, 1999.
- SHEN-YANG, T.; KE-AN, L. The distribution of chromium(VI) species in solution as a function of pH and concentration. Talanta, 33, 9, 775-777, 1986.
- SHLUGER, M.A.; SITNIKOVA, T.G. Kinetics of chromium electrodeposition from highly concentrated electrolytes in the presence of sulfate and chloride ions. Russian Journal of Electrochemistry, 33, 3, 335-338, 1997.

- SILVA, A.L. Eletroseparação de Íons Cobre, em Eletrodo de Leito Fluidizado, em Escala Piloto. São Carlos, Universidade Federal de São Carlos, 2000, 158 p. (tese).
- STANKOVIC V.D.; WRAGG A.A. Modelling of time-dependent performance criteria in a three-dimensional cell system during batch recirculation copper recovery. Journal of Applied Electrochemistry, 25, 565-573, 1995.
- STILWELL, D.E.; PARK, S.M. Electrochemistry of conductive polymers. III. Some physical and electrochemical properties observed from electrochemically grown polyaniline. Journal of the Electrochemical Society, 135, 10, 2491-2496, 1988.
- STILWELL, D.E.; PARK, S.M. Electrochemistry of conductive polymers. VI. Degradation reaction kinetics of polyaniline studied by rotating disk electrode techniques. Journal of the Electrochemical Society, 136, 3, 688-698, 1989.
- SUN, Y.P.; XU, W.L.; SCOTT, K. An efficient method for solving the model equations of a two dimensional packed bed electrode. Journal of Applied Electrochemistry, 25, 755-763, 1995.
- TAN, K.L.; TAN, B.T.G.; KHOR, S.H.; NEOH, K.G.; KANG, E.T. The effects of synthesis conditions on the characteristics and chemical structures of polyaniline: a comparative study. Journal of Physical Chemistry of Solids, 52, 5, 673-680, 1991.
- TANDON, R.K.; CRISP, P.T.; ELLIS, J. Effect of pH on chromium(VI) species in solution. Talanta, 31, 3, 227-228, 1984.
- VAN ANDEL, Y.; JANSSEN, L.J.J. Electrochemical regeneration of chrome etching solution. Journal of Applied Electrochemistry, 32, 481-486, 2002.

- WAMPLER, W.A.; BASAK, S.; RAJESHWAR, K. Composites of polypyrrole and carbon black: 4. Use in environmental pollution abatement of hexavalent chromium. Carbon, 34, 6, 747-755, 1996.
- WAMPLER, W.A.; RAJESHWAR, K.; PETHE, R.G.; HYER, R.C.; SHARMA, S.C. Composites of polypyrrole and carbon black: part III. Chemical synthesis and characterization. Journal of Materials Research, 10, 7, 1995.
- WANG, J. Reticulated vitreous carbon – a new versatile electrode material. Electrochimica Acta, 26, 12, 1721-1726, 1981.
- WANG, Y.; RAJESHWAR, K. Electrocatalytic reduction of Cr(VI) by polypyrrole-modified glassy carbon electrodes. Journal of Electroanalytical Chemistry, 425, 183-189, 1997.
- WEI, C.; GERMAN, S.; BASAK, S.; RAJESHWAR, K. Reduction of hexavalent chromium in aqueous solutions by polypyrrole. Journal of the Electrochemical Society, 140, 4, L60-L62, 1993.
- ZHANG, A.G.; CUI, C.Q.; LEE, J.Y. Electrochemical degradation of polyaniline in HClO<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Synthetic Metals, 72, 217-223, 1995.
- ZWART, I.P. Analysis and Design of a GBC-Reactor Operating in a Galvanic Mode. Eindhoven, Eindhoven University, 1999, 181 p. (tese).

# **APÊNDICES**

## APÊNDICE A

### ANOVAS, TESTES DE SIGNIFICÂNCIA, GRÁFICOS DE RESÍDUOS E GRÁFICOS DE VALORES PREDITOS VS. VALORES OBSERVADOS

#### A.1. Influência da espessura de filme, velocidade de escoamento e potencial aplicado sobre a taxa de redução de Cr(VI). Planejamento completo $3^3$

Tabela A1. ANOVA para a taxa de reação – Equação 62.

termo da equação	coeficiente de regressão	desvio padrão	t de Student	
média	1,15	0,036	31,61	
$v^c$	0,84	0,026	32,36	
$v^{c^2}$	0,15	0,045	-3,38	
análise de variância para o ajuste				
	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_c$
<b>ajuste</b>	12,70	2	6,35	
<b>resíduo</b>	0,29	24	0,012	
<b>TOTAL</b>	12,99	26		529,2
$R^2 = 0,97783, F_{0,05; 2,24} = 3,40$				

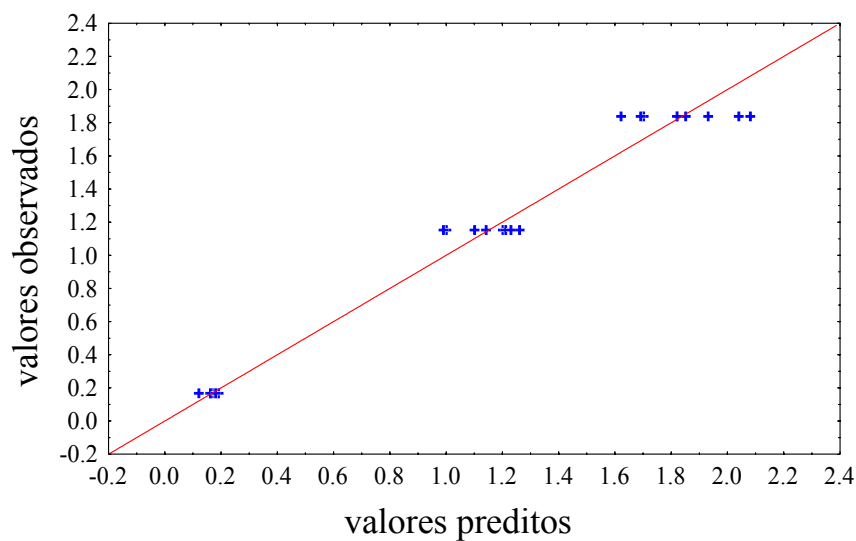


Figura A1. Valores observados em função dos valores preditos pela Equação 63 para a taxa de reação.



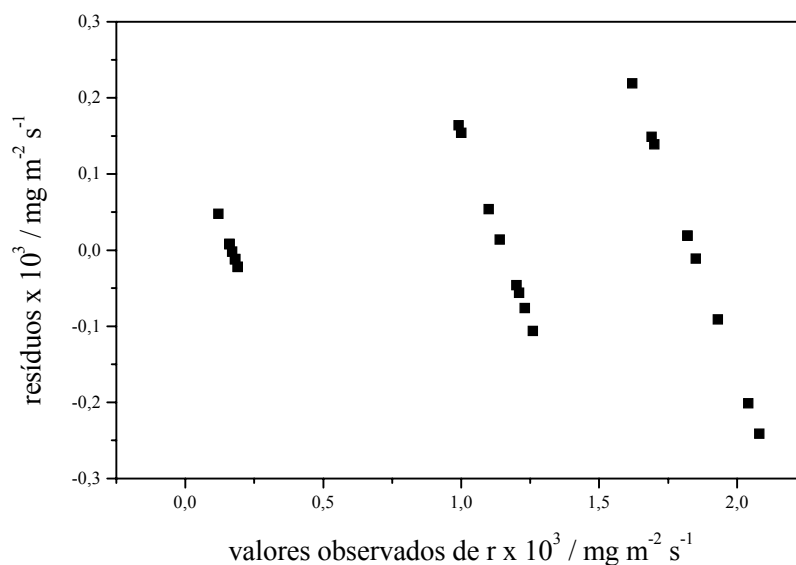


Figura A2. Resíduos em função dos valores observados de taxa de reação.

**A.2. Influência da velocidade de escoamento, densidade de corrente elétrica, concentração de Cr(VI), espessura e porosidade do eletrodo sobre a eficiência de corrente, consumo energético e rendimento espaço-tempo. Planejamento Box-Behnken**

Tabela A2. ANOVA para a eficiência de corrente – Equação 64.

termo da equação	Coefficiente de regressão	desvio padrão	t de Student	
média	66,07	1,92	34,36	
$i^c$	-15,46	2,17	-7,12	
$L^c$	-21,32	2,17	-9,92	
$\epsilon^c$	-10,28	2,17	-4,74	
$(\epsilon^c)^2$	5,59	2,72	2,06	
$C^c$	22,73	2,17	10,47	
$(C^c)^2$	-18,97	2,72	-6,98	
$L^c.C^c$	-9,32	4,34	-2,15	
análise de variância para o ajuste				
	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_c$
ajuste	25819,34	7	2631,3	
resíduo	2865,42	38	75,4	
TOTAL	28684,76	45		34,90
$R^2 = 0,90011, F_{0,05;7,38} = 2,26$				

Tabela A3. ANOVA para o rendimento espaço-tempo – Equação 65.

termo da equação	coeficiente de regressão	desvio padrão	t de Student	
média	7,05	0,18	37,97	
$i^c$	0,64	0,21	3,08	
$L^c$	-2,54	0,21	-12,14	
$(L^c)^2$	0,66	0,26	2,53	
$\epsilon^c$	1,55	0,21	7,41	
$C^c$	2,45	0,21	11,68	
$(C^c)^2$	-1,89	0,26	-7,20	
$i^c.L^c$	-1,08	0,42	-2,57	
$L^c.\epsilon^c$	-1,15	0,42	-2,74	
$L^c.C^c$	-1,06	0,42	-2,52	
análise de variância para o ajuste				
	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_c$
<b>ajuste</b>	304,77	9	19,97	
<b>resíduo</b>	25,29	36	0,70	
<b>TOTAL</b>	330,06	45		28,54
$R^2 = 0,92339, F_{0,05; 9,36} = 2,15$				

Tabela A4. ANOVA para o consumo energético – Equação 66.

termo da equação	coeficiente de regressão	desvio padrão	t de Student	
média	23,67	1,46	16,23	
$i^c$	11,41	1,65	6,93	
$L^c$	19,39	1,65	11,77	
$\epsilon^c$	3,52	1,65	2,13	
$(\epsilon^c)^2$	-7,95	2,06	-3,85	
$C^c$	-17,02	1,65	-10,33	
$(C^c)^2$	14,17	2,06	6,87	
$i^c.L^c$	9,93	3,29	3,01	
$i^c.\epsilon^c$	-7,85	3,29	-2,38	
$L^c.C^c$	-10,04	3,29	-3,05	
análise de variância para o ajuste				
	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_c$
<b>ajuste</b>	17083	9	1434,01	
<b>resíduo</b>	1562	36	43,39	
<b>TOTAL</b>	18645	45		33,05
$R^2 = , F_{0,05; 9,36} = 2,15$				

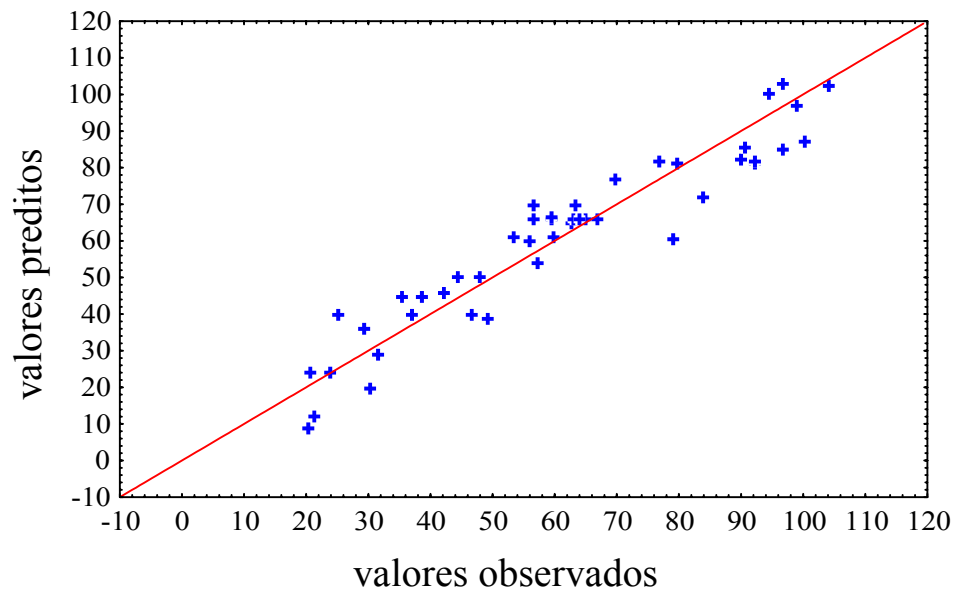


Figura A3. Valores observados em função valores preditos pela Equação 64 para eficiência de corrente.

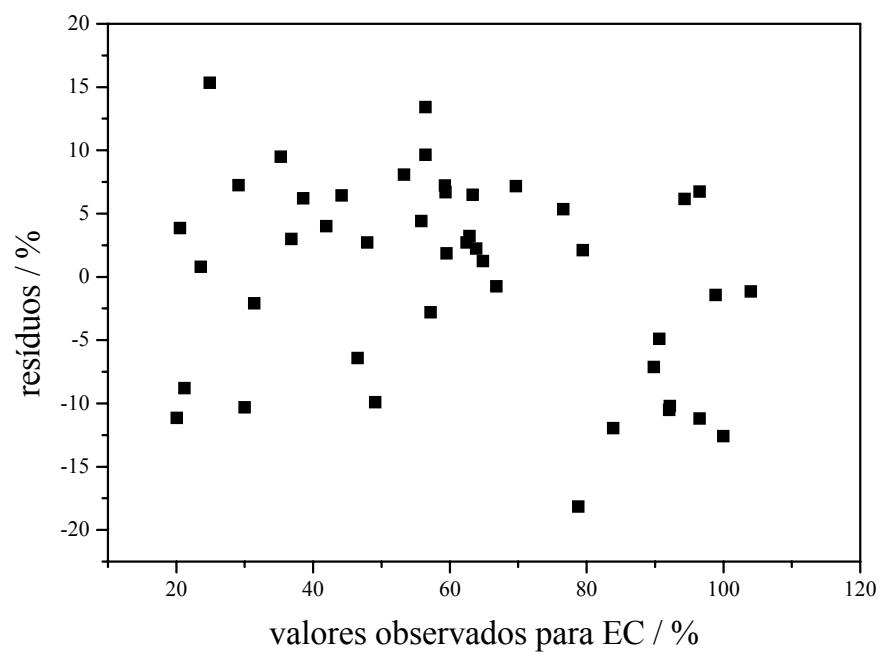


Figura A4. Resíduos em função dos valores observados para a eficiência de corrente.

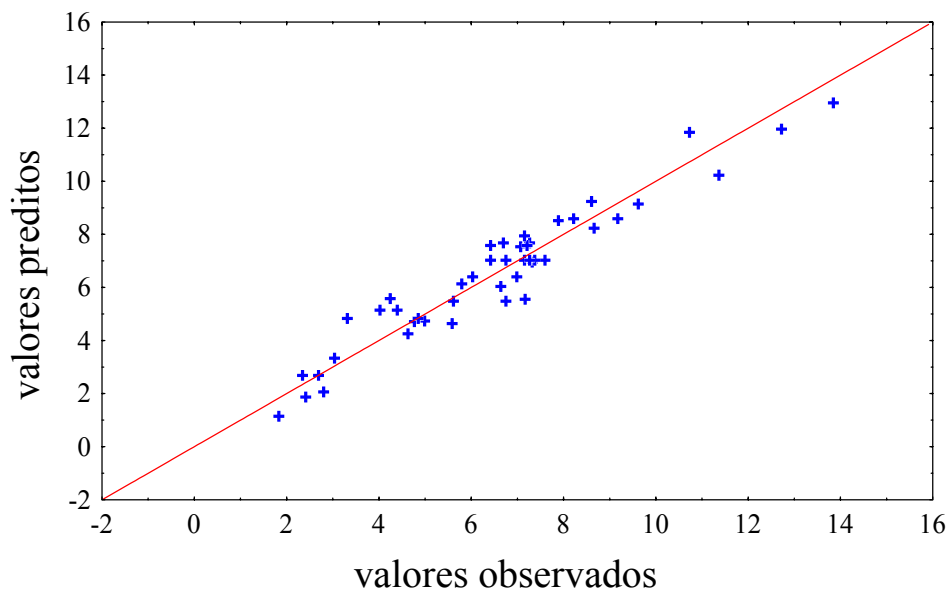


Figura A5. Valores observados em função dos valores preditos pela Equação 65 para o rendimento espaço-tempo.

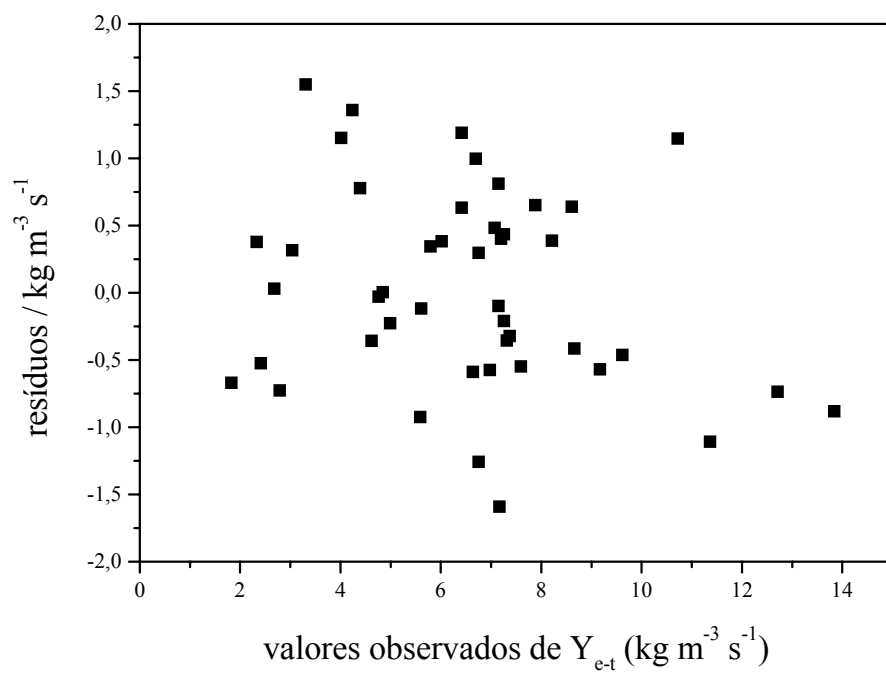


Figura A6. Resíduos em função dos valores observados para o rendimento espaço-tempo.

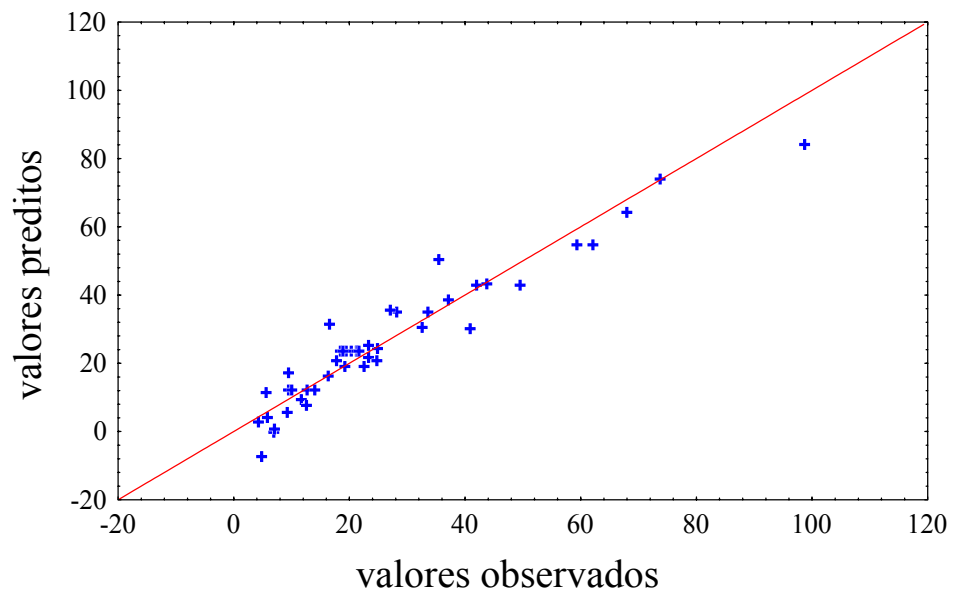


Figura A7. Valores observados em função dos valores preditos pela Equação 66 para o consumo energético.

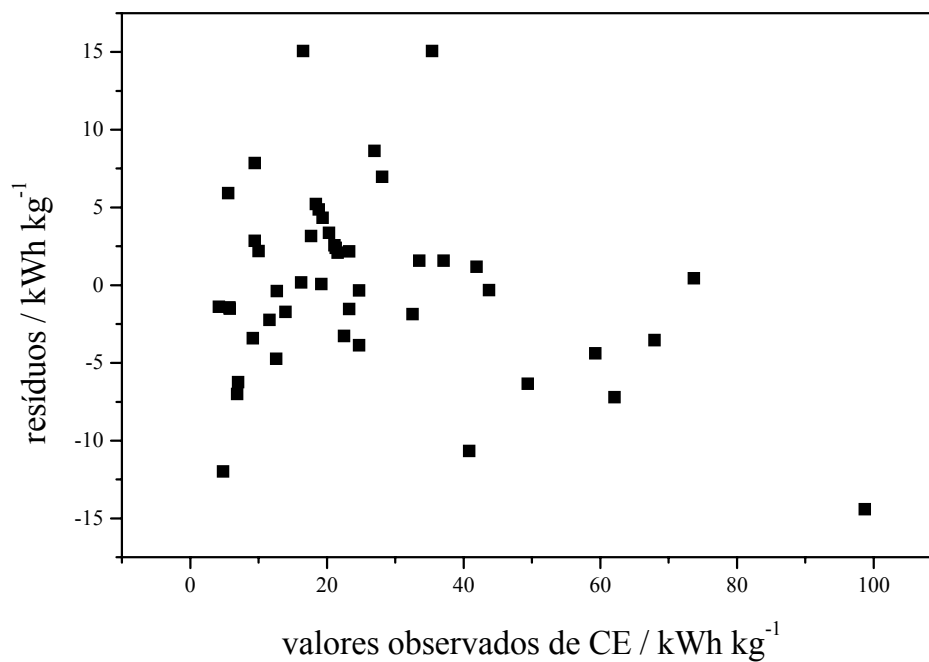


Figura A8. Resíduos em função dos valores observados para o consumo energético.

## APÊNDICE B

### CURVAS DE $C/C_0$ x $t$ , $EC$ x $C$ E $CE$ x $C$ PARA AS DIFERENTES VELOCIDADES DE ESCOAMENTO E CORRENTES ELÉTRICAS ESTUDADAS

#### B.1. Curvas de queda de concentração normalizada de Cr(VI) em função do tempo para o eletrodo de CVR recoberto com polianilina

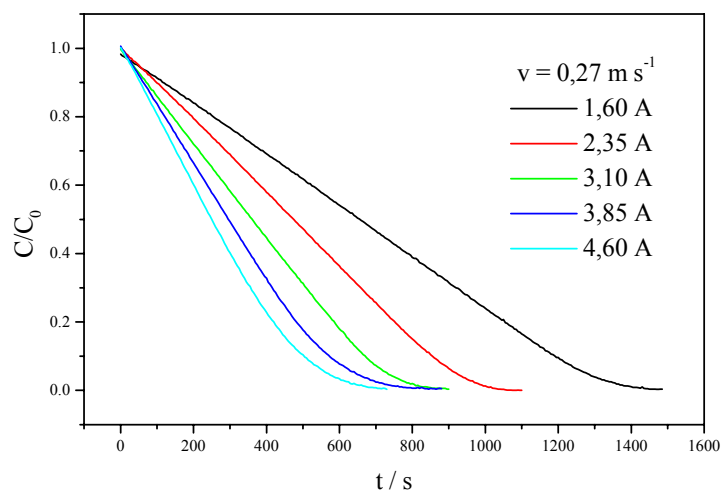


Figura B1. Queda de concentração normalizada em função do tempo, tendo como parâmetro a corrente aplicada.  $v = 0,27 \text{ m s}^{-1}$ .

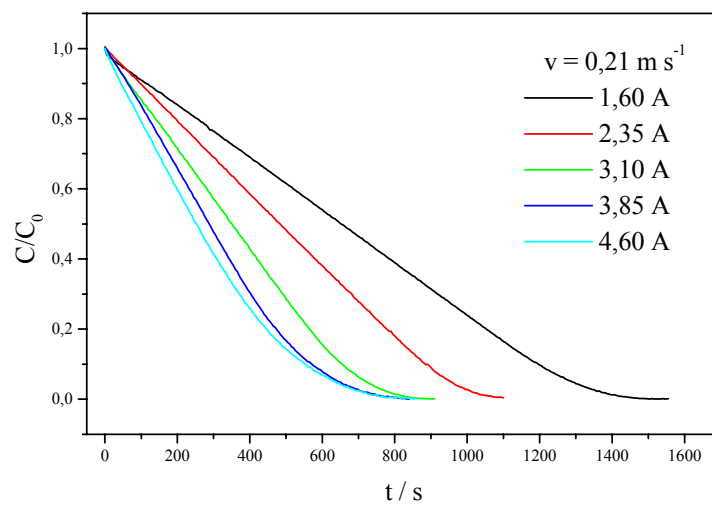


Figura B2. Queda de concentração normalizada em função do tempo tendo, como parâmetro a corrente aplicada.  $v = 0,21 \text{ m s}^{-1}$ .

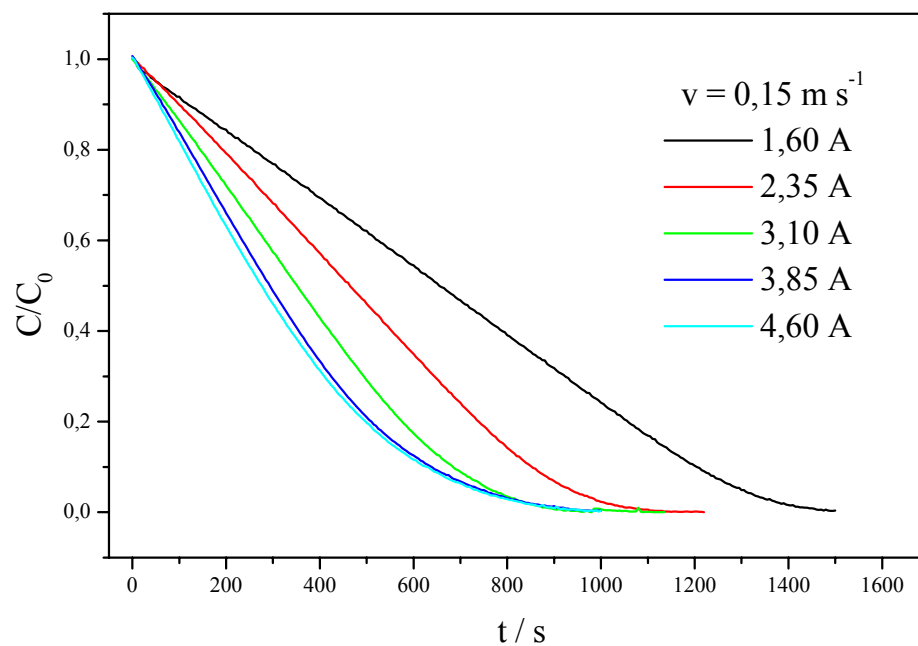


Figura B3. Queda de concentração normalizada em função do tempo tendo, como parâmetro a corrente aplicada.  $v = 0,15 \text{ m s}^{-1}$ .

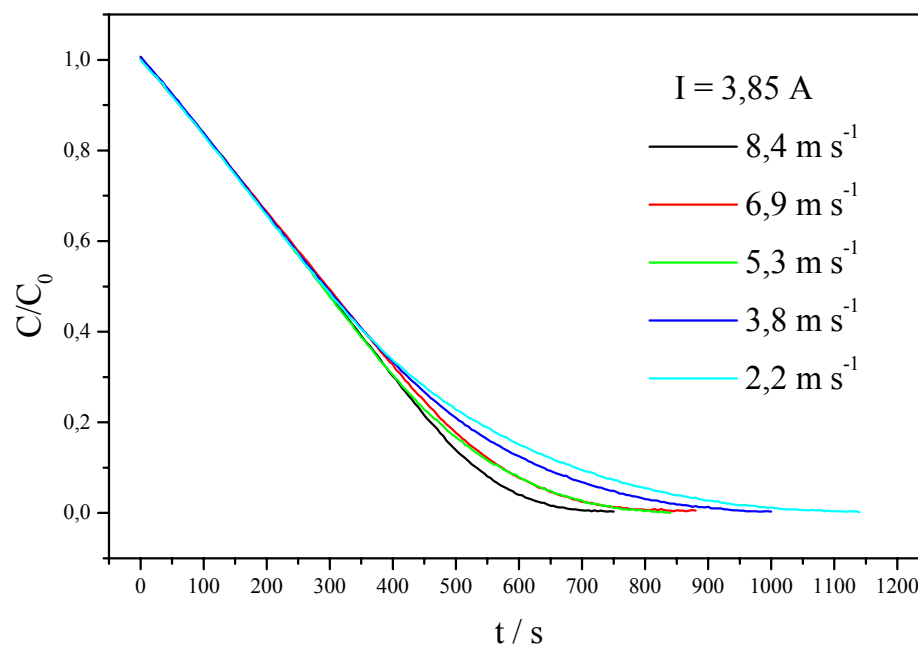


Figura B4. Queda de concentração normalizada em função do tempo, tendo como parâmetro a velocidade de escoamento.  $I = 3,85 \text{ A}$ .

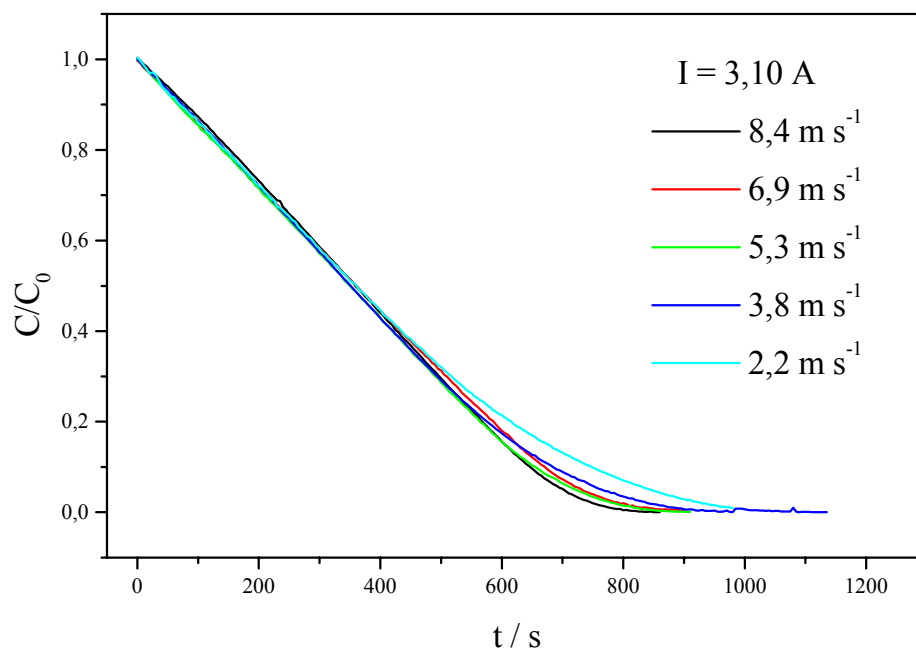


Figura B5. Queda de concentração normalizada em função do tempo, tendo como parâmetro a velocidade de escoamento.  $I = 3,10\text{ A}$ .

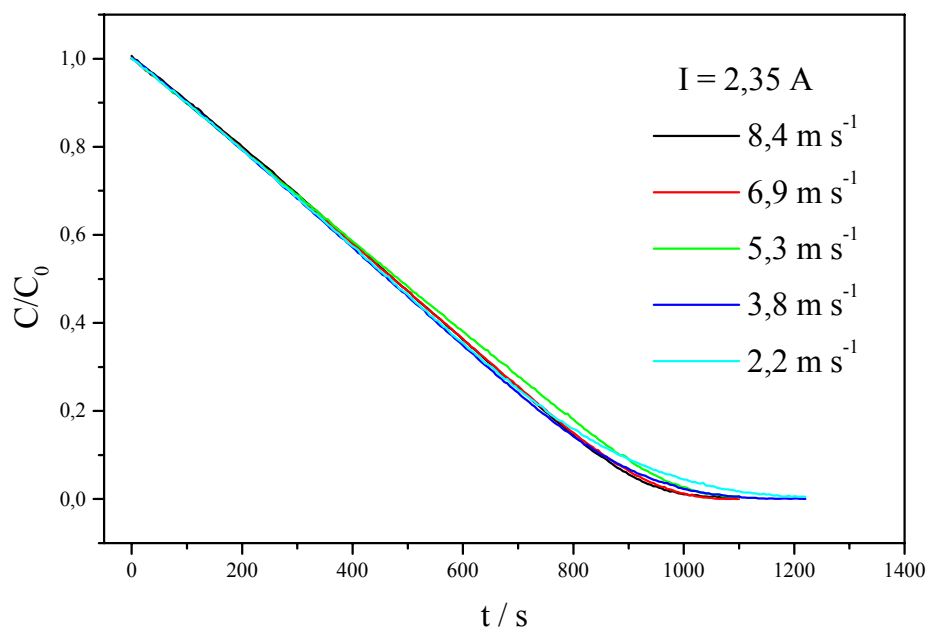


Figura B6. Queda de concentração normalizada em função do tempo, tendo como parâmetro a velocidade de escoamento.  $I = 2,35\text{ A}$ .



**B.2. Curvas de eficiência de corrente em função da concentração de Cr(VI) tempo para o eletrodo de CVR recoberto com polianilina**

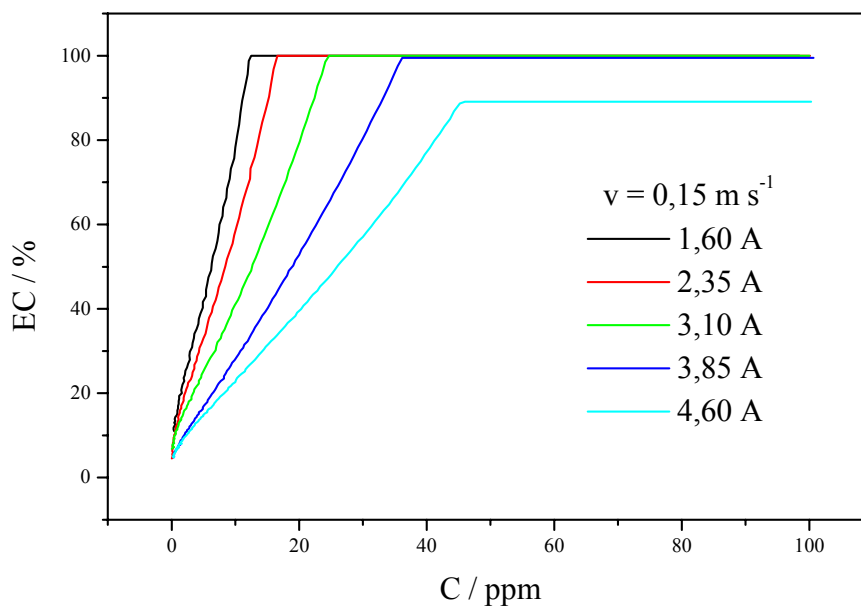


Figura B7. Eficiência de corrente em função da concentração de Cr(VI), tendo como parâmetro a corrente elétrica aplicada.  $v = 0,15 \text{ m s}^{-1}$ .

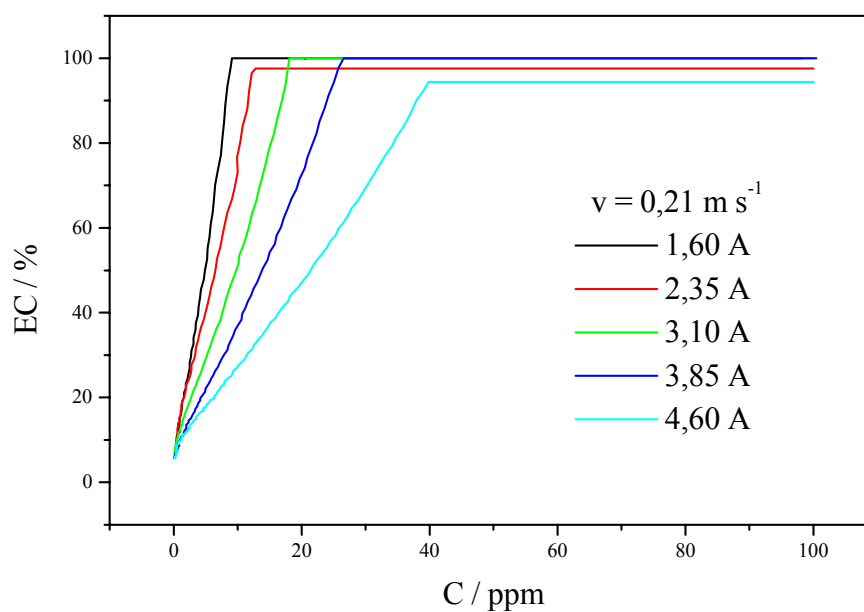


Figura B8. Eficiência de corrente em função da concentração de Cr(VI), tendo como parâmetro a corrente elétrica aplicada.  $v = 0,21 \text{ m s}^{-1}$ .

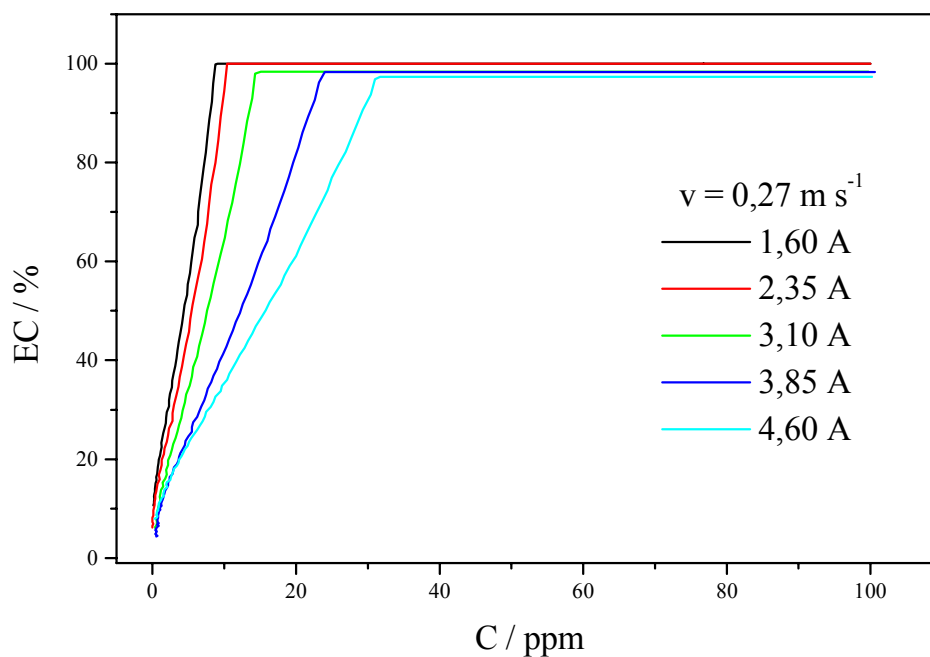


Figura B9. Eficiência de corrente em função da concentração de Cr(VI), tendo como parâmetro a corrente elétrica aplicada.  $v = 0,27 \text{ m s}^{-1}$ .

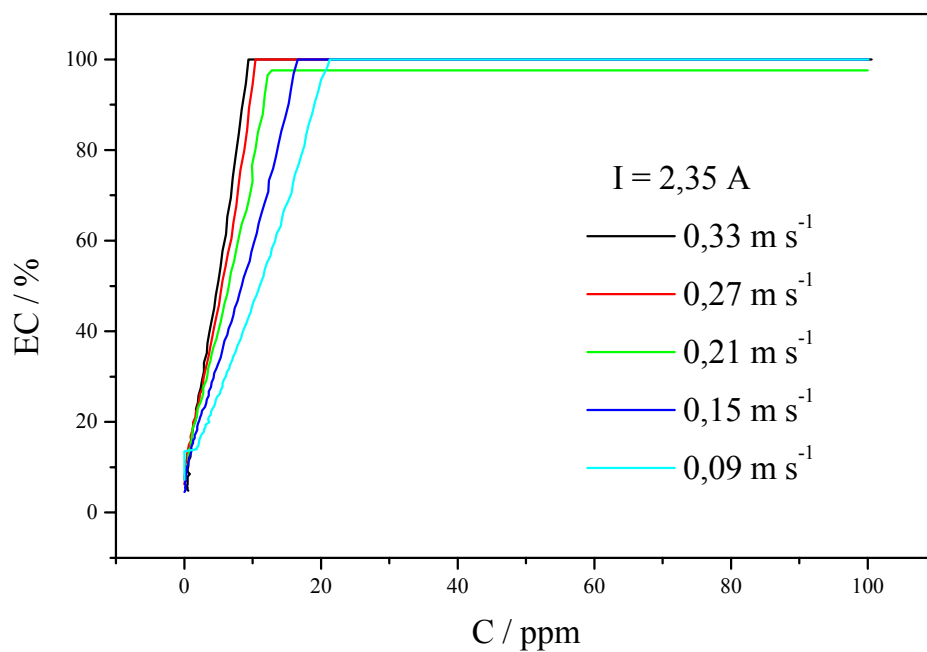


Figura B10. Eficiência de corrente em função da concentração de Cr(VI), tendo como parâmetro a velocidade de escoamento.  $I = 2,35 \text{ A}$ .

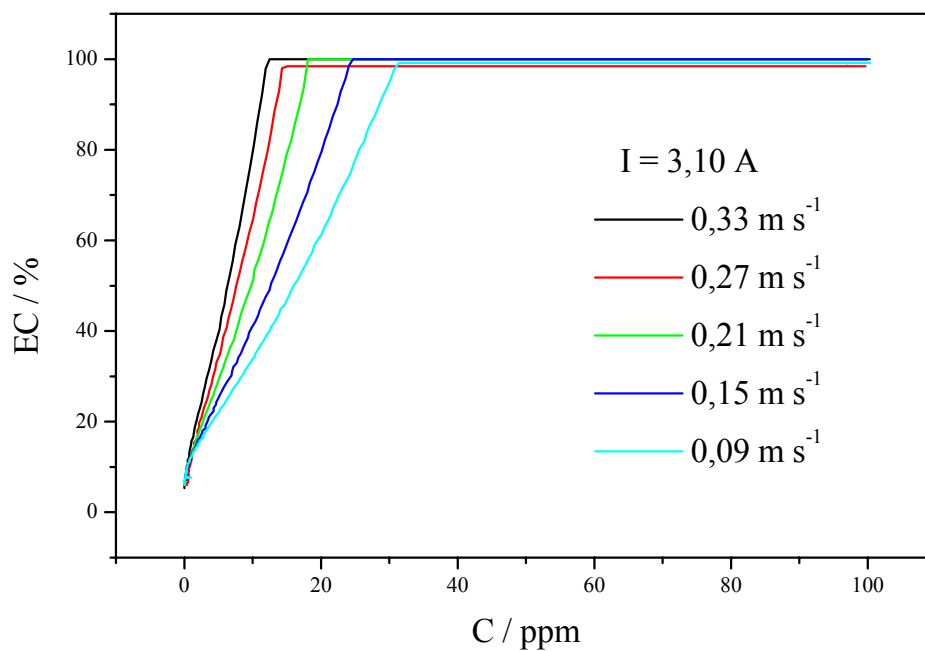


Figura B11. Eficiência de corrente em função da concentração de Cr(VI), tendo como parâmetro a velocidade de escoamento.  $I = 3,10 \text{ A}$ .

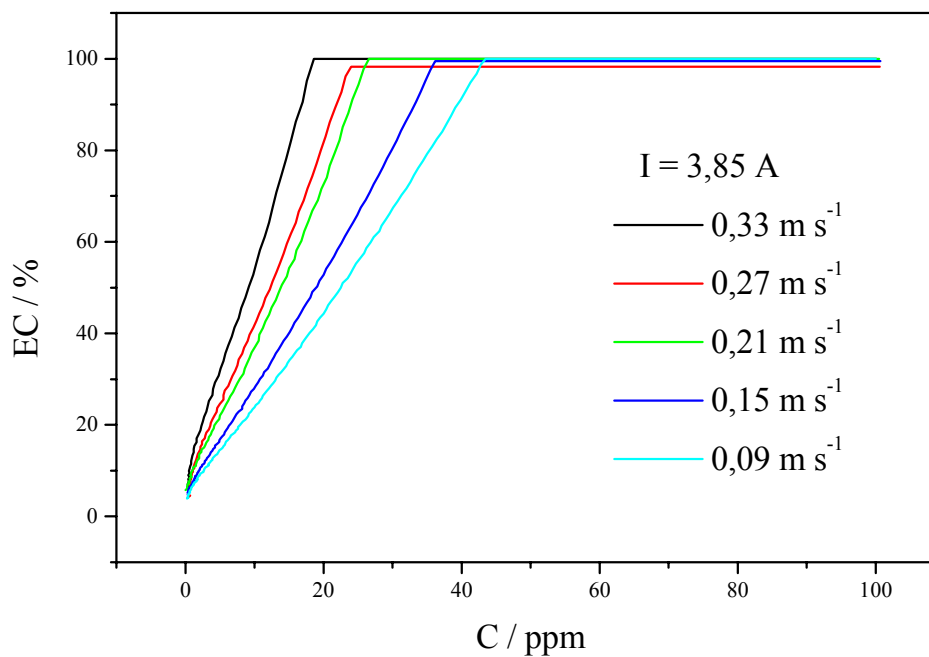


Figura B12. Eficiência de corrente em função da concentração de Cr(VI), tendo como parâmetro a velocidade de escoamento.  $I = 3,85 \text{ A}$ .

**B.3. Curvas de consumo energético em função da concentração de Cr(VI) tempo para o eletrodo de CVR recoberto com polianilina**

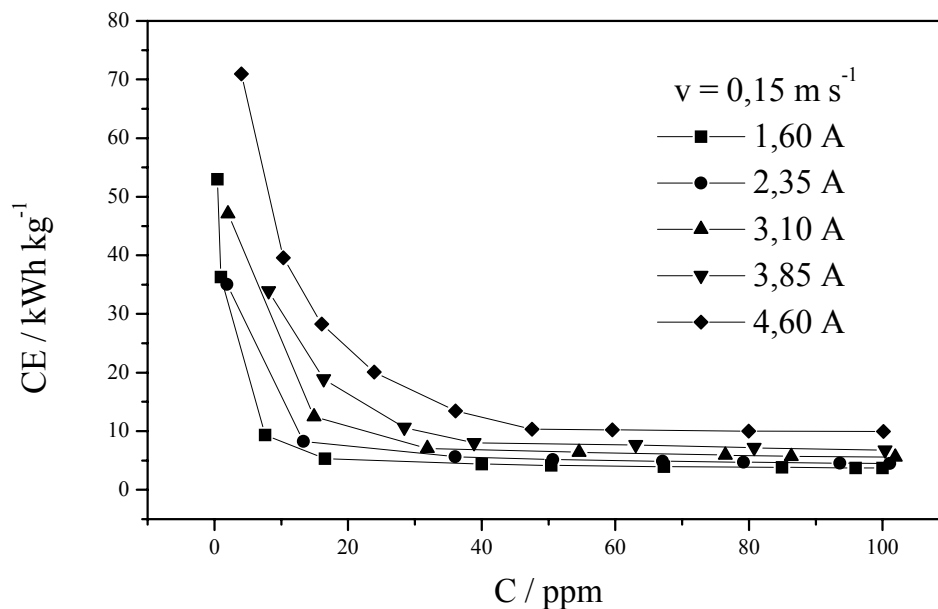


Figura B13. Consumo energético em função da concentração de Cr(VI), tendo como parâmetro a corrente elétrica.  $v = 0,15 \text{ m s}^{-1}$ .

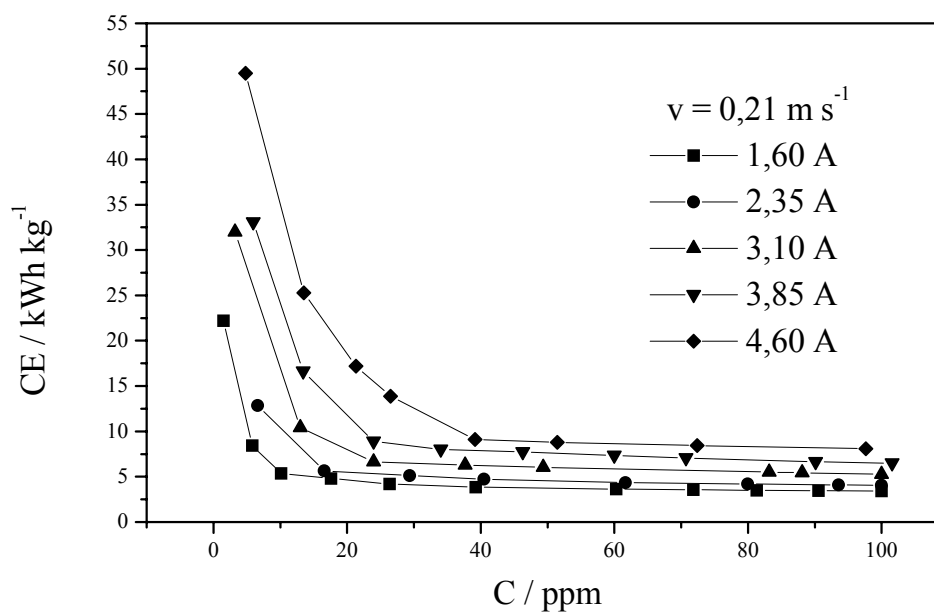


Figura B14. Consumo energético em função da concentração de Cr(VI), tendo como parâmetro a corrente elétrica.  $v = 0,21 \text{ m s}^{-1}$ .

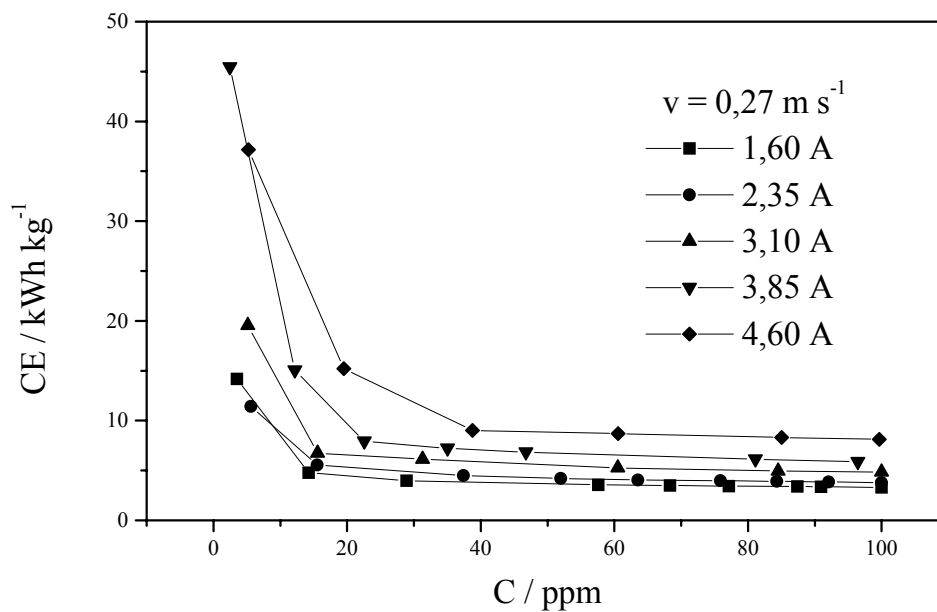


Figura B15. Consumo energético em função da concentração de Cr(VI), tendo como parâmetro a corrente elétrica.  $v = 0,27 \text{ m s}^{-1}$ .

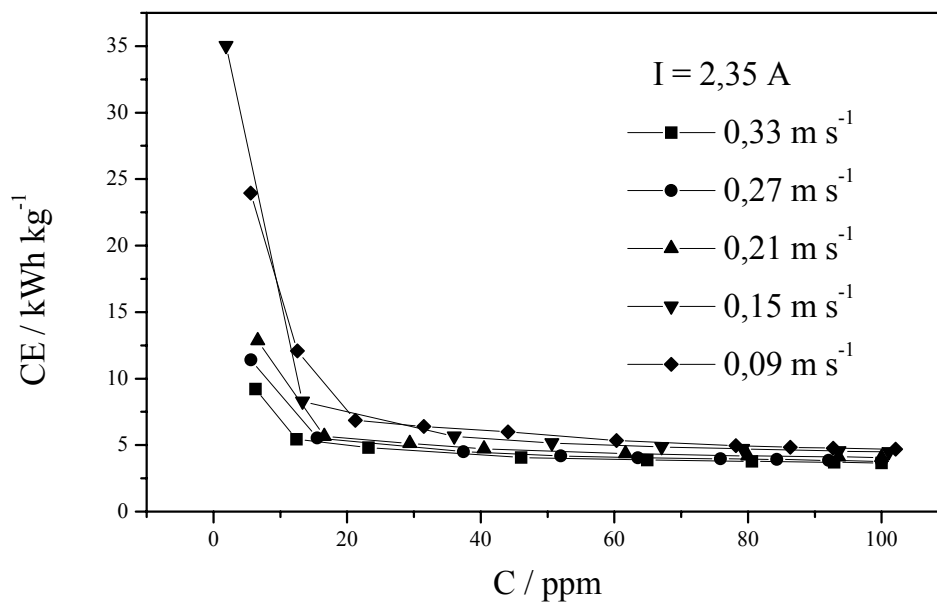


Figura B16. Consumo energético em função da concentração de Cr(VI), tendo como parâmetro a velocidade de escoamento.  $I = 2,35 \text{ A}$ .

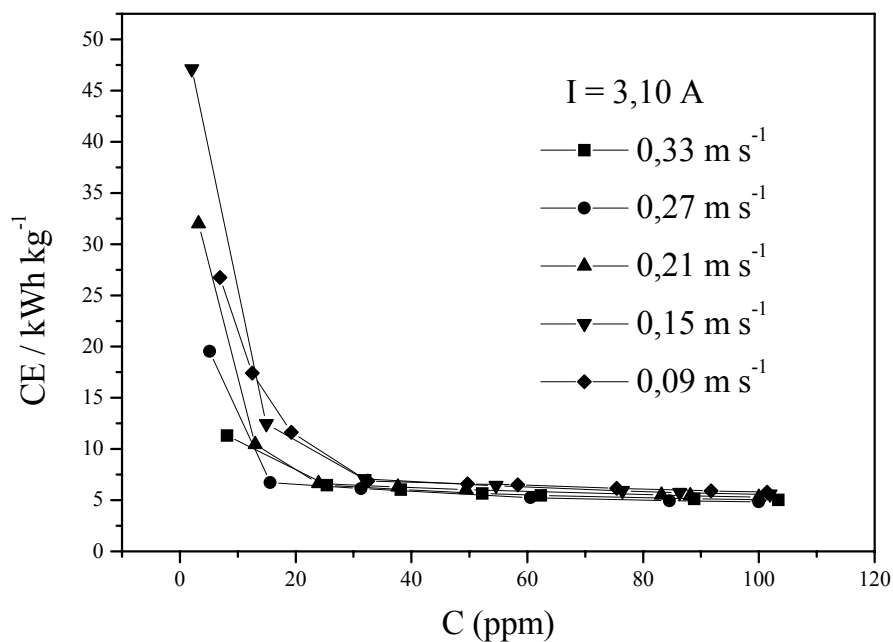
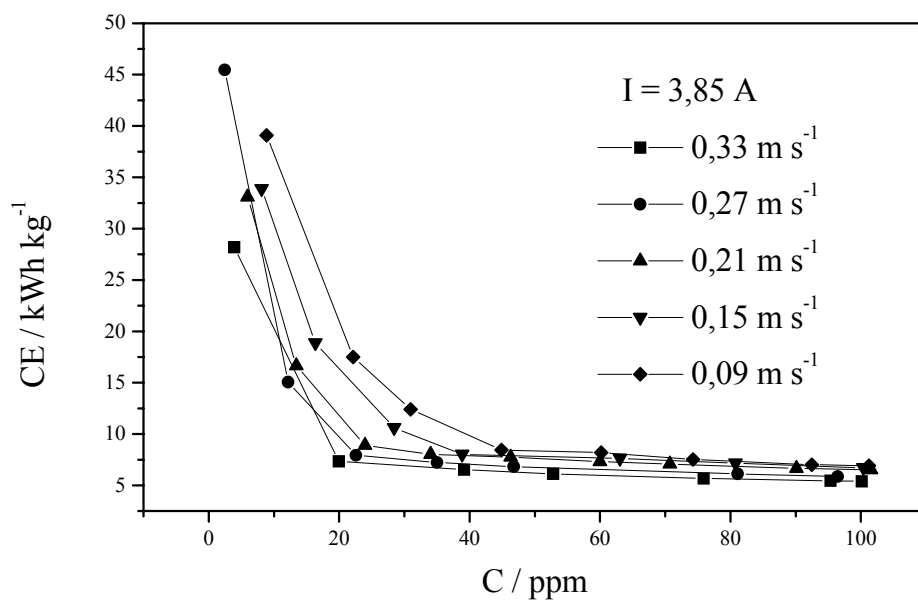


Figura B17. Consumo energético em função da concentração de Cr(VI), tendo como parâmetro a velocidade de escoamento. I = 3,10 A.



B18. Consumo energético em função da concentração de Cr(VI), tendo como parâmetro a velocidade de escoamento. I = 3,85 A