UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

REMOÇÃO DE COBRE (II) EM ELETRODOS DE PLATINA-POLIPIRROL E CARBONO VÍTREO RETICULADO

Eloisa Elena Schwartz Hasse
Engenheira Química e Licenciada em Química

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul para a obtenção do Título de Mestre em Química.

Porto Alegre, junho de 1998.

INSTITUTO DE QUIMICA/UFRGS
BIBLIOTECA

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado entre março de 1996 e maio de 1998, no Laboratório de Eletroquímica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação da Profª. Drª. Clarisse Maria Sartori Piatnicki e co-orientação da Profª. Drª. Denise Schermann Azambuja. Os dados apresentados foram obtidos e discutidos na sua totalidade pela autora, salvo eventuais agradecimentos que apareçam no texto.

Eloisa Elena Schwartz Hasse

Eloisa Elena Schwartz Hasse

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de **Mestre em Química**, e aprovada em sua forma final, pela orientadora e pela Comissão Examinadora, no Curso de Pós-Graduação em Química da UFRGS.

Orientadora: Profª. Drª. Clarisse Maria Sartori Piatnicki

Co-Orientadora: Profª. Drª. Denise Schermann Azambuja

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Lúcio Angnes – Instituto de Química da USP

Profª. Drª. Elina Bastos Caramão – Instituto de Química da UFRGS

Profª. Drª. Emilse Agostini Martini– Instituto de Química da UFRGS

Coordenador do Curso de Pós-Graduação: Profª. Drª. Elina Bastos Caramão.

AGRADECIMENTOS

À Escola Técnica Federal de Pelotas, na pessoa de seu diretor, Prof. Edelbert Krüger, que buscou junto à Secretaria de Educação Média e Tecnológica do MEC os recursos financeiros que viabilizaram o convênio entre a ETFPel e o Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, possibilitando a realização desta pesquisa.

Ao Instituto de Química da UFRGS, por fornecer o suporte institucional e as instalações para a execução do trabalho experimental.

À Profª. Drª. Elina Bastos Caramão, Coordenadora do Curso de Pós-Graduação em Química do IQ/UFRGS, por acreditar no convênio firmado entre a ETFPel e o IQ/UFRGS tornando-o uma realidade, e pela amizade demonstrada.

À Profª. Drª. Clarisse Maria Sartori Piatnicki, pela orientação nesta dissertação e pela compreensão, apoio e amizade demonstrados durante a realização deste trabalho.

À Profª. Drª. Denise Schermann Azambuja, pelo valioso auxílio e relevantes sugestões apresentadas durante a execução deste trabalho.

À Drª. Mirabel Rezende, pelo fornecimento do Carbono Vítreo Reticulado.

Ao Prof. Dr. Carlos Ferreira, pelo fornecimento de pirrol bi-destilado e pelas valiosas informações sobre as técnicas de eletro-polimerização.

Aos colegas de laboratório, Anelise, Doriane, Felipe, Marcelo, Mildred e Ana, pela colaboração e companheirismo. Um agradecimento especial à Vânia e ao Luís, que muito contribuíram na obtenção dos resultados apresentados neste trabalho.

À Profª. Drª. Maria Luíza Ambros von Holleben e família, pela amizade, apoio e afetuoso convívio durante estes dois anos.

Ao Maurício pelo amor, carinho e paciência.

Aos meus pais João Carlos e Edela pelo amor, apoio e compreensão.

Às minhas irmãs Rosa e Teresa pelo apoio e incentivo.

Aos meus sobrinhos Júlio e Roberto pela colaboração durante a digitação deste trabalho.

Aos colegas da ETFPel, Júlia, Luíza, Maritana e Pedro, companheiros de todas as horas, pela compreensão, incentivo e carinho. À Kátia pela grande amizade e pelo apoio nas horas difíceis.

ÍNDICE GERAL

Página

INTRODUÇÃO.....1

I. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....3

I.1. TOXICIDADE DO COBRE.....3

I.2. REMOÇÃO DE ÍONS Cu^{2+}.....3

I.3. MONITORAMENTO DE ÍONS Cu^{2+}.....4

I.4. MÉTODOS VOLTAMÉTRICOS.....5

I.4.1. Introdução.....5

I.4.2. Corrente limite.....6

I.4.3. Voltametria Linear.....6

I.4.4. Voltametria Potenciodinâmica.....7

I.4.5. Voltametria de Redissolução Anódica.....7

I.5. ULTRAMICROELETRODOS.....9

I.5.1. Introdução.....9

I.5.2. Características dos UME.....9

I.5.3. Corrente de difusão.....11

I.5.3.1. Difusão em um eletrodo plano.....11

I.5.3.2. Difusão em um eletrodo esférico ou hemisférico.....12

I.5.3.3. Difusão em um eletrodo de disco.....13

I.5.4. Equação da curva corrente-potencial.....14

I.5.5. Vantagens dos UME.....14

I.5.6. Desvantagens dos UME.....16

I.6. POLÍMEROS CONDUTORES: POLIPIRROL.....18

I.6.1.Introdução.....18

I.6.2. Métodos de Síntese do Polipirrol.....19

I.6.3. Influência do ânion dopante.....22

I.6.4. Morfologia dos Filmes de Polipirrol.....23

I.6.5. Condutividade.....23

I.6.6. Degradação dos Filmes de Polipirrol.....24

I.6.7. Influência do pH.....25

I.7. ELETRODOS POROSOS: CARBONO VÍTREO RETICULADO.....26

I.7.1. Introdução....26
I.7.2. Aplicações em Química Analítica....27
I.7.3. Aplicações na Remoção de Metais....28
II. EXPERIMENTAL....30
II.1. REAGENTES E SOLUÇÕES....30
II.2. ELETROPOLIMERIZAÇÃO DOS FILMES DE PPy SOBRE ELETRODOS DE Pt....30
II.3. DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA DOS FILMES DE PPy....31
II.4. REDUÇÃO ESPONTÂNEA DE COBRE SOBRE Pt-PPy^0....32
II.5. ELETRODEPOSIÇÃO DE COBRE SOBRE Pt-PPy^0....32
II.6. REDISSOLUÇÃO DO COBRE ELETRODEPOSITADO....33
II.7. REUTILIZAÇÃO DOS ELETRODOS DE Pt-PPy^0 COM 3,5 μm DE ESPESSURA NOMINAL....33
II.8. ELETRODEPOSIÇÃO DE COBRE SOBRE CVR 30 ppi....34
II.9. REUTILIZAÇÃO DOS ELETRODOS DE CVR 30 ppi....34
II.10. DETECÇÃO DE Cu^{2+} POR VOLTAMETRIA LINEAR, POTENCIODINÂMICA E DE REDISSOLUÇÃO ANÓDICA....35
II.11. DETERMINAÇÃO DO RAIO DO UME....35
II.12. DETECÇÃO DE Cu^{2+} POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA....36
III. RESULTADOS E DISCUSSÃO....37
III.1.INTRODUÇÃO....37
III.2. MÉTODOS DE DETECÇÃO DOS ÍONS Cu^{2+}....38
III.2.1. Detecção por Voltametria Linear....38
III.2.2. Detecção por Voltametria Potenciodinâmica....42
III.2.2.1. Experimentos em soluções desaeradas....42
III.2.2.2. Experimentos em soluções aeradas....46
III.2.2.3. Experimentos em soluções desaeradas com adição de eletrólito suporte....48
III.2.2.4. Experimentos em soluções aeradas com adição de eletrólito suporte....50
III.2.3. Detecção por Voltametria de Redissolução Anódica....50
III.3. ELETROPOLIMERIZAÇÃO DOS FILMES DE PPy....54

III.3.1. Síntese dos Filmes de PPy.....54
III.3.2. Comportamento Catódico dos Filmes de PPy.....55
III.4. REDUÇÃO DE ÍONS Cu^{2+} SOBRE Pt-PPy^0.....61
III.4.1. Estudo da reação espontânea entre Cu^{2+} e PPy^0.....61
III.4.2. Estudo da eletrodeposição de íons Cu^{2+} sobre eletrodos de Pt-PPy^0.....65
III.5. REDISSOLUÇÃO DO COBRE ELETRODEPOSITADO SOBRE Pt-PPy^0.....69
III.6.REUTILIZAÇÃO DOS ELETRODOS DE Pt-PPy^0 COM 3,5 μm DE ESPESSURA NOMINAL.....72
III.6. III.7. REDUÇÃO DE ÍONS Cu^{2+} SOBRE CVR 30 ppi.....73
III.8. REUTILIZAÇÃO DOS ELETRODOS DE CVR 30 ppi.....78
IV. CONCLUSÕES.....80
V.PERSPECTIVAS.....82
VI. PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA POR ESTE TRABALHO.....83
VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....84

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Mecanismo da oxidação eletroquímica do pirrol.....20

Figura 2: Estados redox e oxidado do polipirrol.....21

Figura 3: Voltamograma Linear de soluções desaeradas de Cu^{2+} em um UME de disco de Pt de 2 μm de raio. a) H_2SO_4 5,0 x 10^{-3} M; b) 0,9 x 10^{-4} M; c) 1,9 x 10^{-4} M. Velocidade de varredura: 0,020 V s^{-1}.....39

Figura 4: Variação da corrente limite de difusão com a concentração dos íons Cu^{2+} para soluções desaeradas em H_2SO_4 5,0 x 10^{-3} M. 40

Figura 5: Variação da absorvância com a concentração dos íons Cu^{2+} para soluções desaeradas em H_2SO_4 5,0 x 10^{-3} M.....41

Figura 6: Voltamograma potenciodinâmico de uma solução desaerada de Cu^{2+} em H_2SO_4 5,0 x 10^{-3} M em um UME de disco de Pt de 2 μm de raio. a) 0,3 x 10^{-4} M; b) 0,6 x 10^{-4} M; c) 2,0 x 10^{-4} M. Velocidade de varredura: 0,020 V s^{-1}.....43

Figura 7: Voltamograma potenciodinâmico de uma solução desaerada de Cu^{2+} 2,0 x 10^{-4} M em H_2SO_4 5,0 x 10^{-3} M em um UME de disco de Pt de 2 μm de raio. a) 0,020 V s^{-1}; b) 0,050 V s^{-1}; c) 0,100 V s^{-1}.....45

Figura 8: Voltamograma potenciodinâmico de uma solução de Cu^{2+} 2,0 x 10^{-4} M em H_2SO_4 5,0 x 10^{-3} M em um UME de disco de Pt de 2 μm de raio. a) solução aerada; b) solução desaerada. Velocidade de varredura: 0,020 V s^{-1} 47

Figura 9: Voltamograma potenciodinâmico de uma solução desaerada de Cu^{2+} 2,0 x 10^{-4} M em H_2SO_4 5,0 x 10^{-3} M em um UME de disco de Pt de 2 μm de raio. a) na presença de $KClO_4$ 0,1 M; b) sem eletrólito suporte. Velocidade de varredura: 0,020 V s^{-1} 49

Figura 10: Voltamograma de redissolução anódica para uma solução aerada de Cu^{2+} 1,2 x 10^{-4} M em H_2SO_4 5,0 x 10^{-3} M em um UME de disco de Pt de 2 μm de raio. Velocidade de varredura: 0,005 V s^{-1}, potencial de deposição: -0,20 V, tempo de deposição: 60 s.....51

Figura 11: Variação da corrente de pico de redissolução anódica com a concentração dos íons Cu^{2+} na presença de $KClO_4$ 0,1 M e H_2SO_4 5,0 x 10^{-3} M. Soluções aeradas.....53

Figura 12: Voltamograma linear entre 0,34 e –1,60 V de um filme de PPy com 33 μm de espessura em solução de KCl 0,1 M. Velocidade de varredura: 0,020 V s^{-1} 55

Figura 13: Voltamograma linear entre 0,30 e –1,10 V de um filme de PPy com 3,5 μm de espessura em solução de KCl 0,1 M. Velocidade de varredura: 0,020 V s^{-1} 57

Figura 14: Voltamograma linear entre –0,54 e –1,60 V de um filme de PPy com 3,5 μm de espessura após redução a –0,90 V por 15 minutos, em solução de KCl 0,1 M. Velocidade de varredura: 0,020 V s^{-1} 59

Figura 15: Variação do percentual de recuperação dos íons Cu^{2+} com o tempo para a reação espontânea com PPy^0. $[Cu^{2+}] = 1,9 \times 10^{-4}$ M para t = 0 63

Figura 16: Voltamograma linear entre 0,00 e –1,50 V de um filme de PPy com 33 μm de espessura após reação com os íons Cu^{2+}, em solução de KCl 0,1 M. Velocidade de varredura: 0,020 V s^{-1} 64

Figura 17: Variação do percentual de recuperação dos íons Cu^{2+} com o tempo para a eletrodeposição sobre PPy^0. $[Cu^{2+}] = 1,9 \times 10^{-4}$ M para t = 0 67

Figura 18: Variação do log $[C_{(t)} / C_0]$ com o tempo na eletrodeposição de Cu^{2+} sobre um filme de PPy^0 de 3,5 μm de espessura depositado sobre platina 68

Figura 19: Representação esquemática da reação de oxidação do depósito de cobre pelo oxigênio 71

Figura 20: Variação do percentual de recuperação dos íons Cu^{2+} com o tempo para a eletrodeposição sobre CVR 30 ppi. $[Cu^{2+}] = 1,9 \times 10^{-4}$ M para t = 0 75

Figura 21: Voltamograma potenciodinâmico de soluções desaeradas de Cu^{2+} em H_2SO_4 $5,0 \times 10^{-3}$ M em um UME de disco de Pt de 2 μm de raio. a) $1,9 \times 10^{-4}$ M; b) após 45 minutos de reação 77

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I: Variação da corrente limite e da absorvância com a concentração de íons Cu^{2+} 40

Tabela II: Variação da corrente de pico para a oxidação do cobre na voltametria de redissolução anódica de Cu^{2+} em H_2SO_4 5,0 x 10^{-3} M. A) solução aerada, sem $KClO_4$; B) solução aerada, com $KClO_4$ 0,1 M; C) solução desaerada, sem $KClO_4$; D) solução desaerada, com $KClO_4$ 0,1 M 52

Tabela III: Reprodutibilidade dos dados para a carga de polimerização (Q_1) e para a carga estocada após polimerização (Q_2) para filmes de PPy com 33 μm de espessura 58

Tabela IV: Reprodutibilidade dos dados para a carga de polimerização (Q_1) e para a carga estocada após polimerização (Q_2) para filmes de PPy com 3,5 μm de espessura 58

Tabela V: Variação da corrente limite, da concentração remanescente de íons Cu^{2+} e do percentual de recuperação com o tempo, para a reação espontânea de Cu^{2+} com PPy^0 61

Tabela VI: Variação da corrente limite, da concentração remanescente de íons Cu^{2+} e do percentual de recuperação com o tempo, para a eletrodeposição dos íons Cu^{2+} sobre PPy^0 66

Tabela VII: Valores das concentrações de Cu^{2+} remanescente, redissolvida em H_2SO_4 após a remoção e concentração total obtida somando-se as duas primeiras 69

Tabela VIII: Valores da concentração remanescente e do percentual de recuperação dos íons Cu^{2+} na reutilização dos eletrodos de Pt-PPy^0 72

Tabela IX: Variação da corrente de pico anódico (i_p), da concentração remanescente de íons Cu^{2+} e do percentual de recuperação com o tempo, para a eletrodeposição de íons Cu^{2+} sobre CVR 30 ppi 74

Tabela X: Comparação dos valores do percentual de recuperação de Cu^{2+} obtidos utilizando a voltametria potenciodinâmica e a espectrometria de absorção atômica na detecção da concentração de Cu^{2+} 79

INSTITUTO DE QUÍMICA/UFRGS
BIBLIOTECA

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado	Dimensão
E	potencial	V
$E_{1/2}$	potencial de meia-onda	V
E^0	potencial padrão de redução	V
i	corrente de eletrólise	A
i_p	corrente de pico	A
i_L	corrente limite	A
i_c	corrente capacitiva	A
i_f	corrente faradaica	A
t	tempo	min
δ	espessura da camada de difusão	m
R	resistência da solução	Ω
m_0	coeficiente transferência massa	cm s^{-1}
D	coeficiente de difusão	cm^2 s^{-1}
r	raio do eletrodo	cm
F	constante de Faraday	C mol^{-1}
A	área	m^2
C	concentração	mol cm^{-3}
$C_{(t)}$	concentração final	M
C_0	concentração inicial	M
R	constante dos gases perfeitos	J K^{-1} mol^{-1}
T	temperatura	K
d_n	espessura nominal	m
Q_A	carga de polimerização/área de substrato	C cm^{-2}
m_e	equivalente eletroquímico	g C^{-1}
ρ	massa específica	g cm^{-3}
Q_{pol}, Q_1	carga de polimerização	C
Q_2	carga estocada	C

LISTA DE ABREVIATURAS

UME	Ultramicroeletrodo
Ox	Espécie oxidada
Red	Espécie reduzida
n	Número de elétrons
x	Distância do eletrodo
C_o	Concentração da espécie eletroativa oxidada
D_o	Coeficiente de difusão da espécie eletroativa oxidada
D_r	Coeficiente de difusão da espécie eletroativa reduzida
$E_{trab.}$	Potencial do eletrodo de trabalho
$E_{ref.}$	Potencial do eletrodo de referência
ddp	diferença de potencial
Py	Pirrol
PPy	Polipirrol
PPy^0	Polipirrol reduzido
PPy^+	Polipirrol oxidado
A^-	Ânion
CVR	Carbono Vítreo Reticulado
ppi	poros por polegada
ECE	Reação Eletroquímica-Química-Eletroquímica
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
EAA	Espectrometria de Absorção Atômica

RESUMO

A remoção de íons Cu^{2+} de soluções ácidas diluídas é investigada utilizando eletrodos de Pt recobertos com polipirrol previamente reduzido (PPy^0) e eletrodos de carbono vítreo reticulado (CVR). O estudo tem por objetivo a redução de Cu^{2+} sobre PPy^0 via reação espontânea e eletroredução a –0,40 V vs. eletrodo de calomelano saturado (ECS), e a eletroredução sobre CVR. Nestes experimentos, a concentração de íons Cu^{2+} remanescentes na solução é monitorada por voltametria de varredura linear ou por voltametria potenciodinâmica em um ultramicroeletrodo de platina (UME). Também o monitoramento por espectrometria de absorção atômica (EAA) foi realizado nos processos de remoção por eletrodeposição. Foi mostrado que o CVR é o material mais adequado para este fim. O cobre depositado sobre platina em meio sulfúrico exibe uma, duas ou três ondas de redissolução anódica, que correspondem respectivamente à oxidação de uma camada de cobre adsorvida sobre a platina, à oxidação de um filme fino depositado sobre a camada adsorvida e à oxidação do depósito de cobre denso que cresce sobre o filme fino. Este comportamento foi evidenciado por ciclos potenciodinâmicos impostos a um UME de disco de Pt na faixa de concentrações de Cu^{2+} entre 10^{-5} e 10^{-4} M em meio sulfúrico.

Palavras-chave: polipirrol neutro, carbono vítreo reticulado, remoção de Cu^{2+}, voltametria, ultramicroeletrodo de Pt, redissolução anódica.

ABSTRACT

The removal of Cu^{2+} ions from dilute acidic solutions is studied at Pt electrodes recovered with electrically neutral polypyrrole and at reticulated vitreous carbon electrodes, in the presence of dissolved oxygen. The aim is to remove Cu^{2+} ions by reduction on neutral polypyrrole both through the spontaneous reaction and by its electroreduction at –0.40 V vs. a saturated calomel electrode, and by electroreduction on reticulated vitreous carbon. In these experiments the concentration of the Cu^{2+} ions remaining in the solution is monitored by linear scan voltammetry or by potentiodynamic voltammetry at a Pt ultramicroelectrode. Monitoring of Cu^{2+} ions by atomic absorption spectrometry was also performed in the electroreduction processes at neutral polypyrrole and reticulated vitreous carbon. It has been shown that the best efficiency results were found for reticulated vitreous carbon. Copper electrodeposited on Pt in sulphuric medium may exhibit one, two or three anodic stripping waves, which correspond respectively to the oxidation of a bulk copper deposit, a thin copper film and a copper monolayer adsorbed on Pt. This behaviour has been evidenced by potentiodynamic cycles imposed to a Pt disk ultramicroelectrode in the 10^{-5} to 10^{-4} M Cu^{2+} concentration range in sulfuric media.

Key words: neutral polypyrrole, reticulated vitreous carbon, Cu^{2+} removal, voltammetry, Pt ultramicroelectrode, stripping.

INTRODUÇÃO

O cobre é um metal que muito contribuiu para o desenvolvimento das civilizações, pois devido a sua grande disponibilidade foi muito usado para a manufatura de ferramentas e utensílios em geral. Na pré-história, graças ao intensivo uso da liga constituída por cobre e estanho, a época ficou conhecida como Idade do Bronze.

O extensivo uso do cobre em galvanoplastia, metalurgia, eletricidade e outros processos industriais resulta em sérios problemas ambientais.

O tratamento dos efluentes que contêm cobre (II) é de extrema importância, pois este é um metal pesado e de elevada toxicidade. A Secretaria da Saúde e do Meio Ambiente do Estado do RS estipula o seu limite de descarga em 0,5 mg L^{-1}, em meio aquoso.

A remoção de cobre de efluentes é feita usualmente através de métodos químicos que utilizam reações de precipitação com hidróxidos ou sulfetos, ou reações químicas redox usando limalha de ferro.

Entretanto, os métodos eletroquímicos de remoção são muito atrativos devido à sua versatilidade, possibilidade de automação, compatibilidade ambiental e custo final baixo.

Os métodos de monitoramento dos íons Cu^{2+} envolvem, em geral, o uso de medidas espectroscópicas ou eletroanalíticas.

Enquanto os métodos espectroscópicos são caros e consomem tempo, os métodos eletroanalíticos apresentam-se vantajosos principalmente em relação ao limite de detecção. Outrossim, esta área da química analítica foi revolucionada pelo desenvolvimento de sensores cuja dimensão crítica está na faixa do micrômetro, os ultramicroeletrodos (UME), os quais permitem reduzir significativamente o tempo de análise, entre outras vantagens com relação aos eletrodos clássicos.

Este trabalho tem por objetivo estudar a remoção de íons Cu^{2+} de soluções ácidas diluídas utilizando eletrodos de Pt-polipirrol previamente reduzidos (PPy^0) e de carbono vítreo reticulado (CVR).

A aplicação **"in situ"** destes processos no tratamento de efluentes contendo baixas concentrações de Cu^{2+} poderia constituir-se em uma solução simples e relativamente barata para problemas ambientais.

Paralelamente, foram desenvolvidas técnicas eletroanalíticas semi-quantitativas de monitoramento dos íons Cu^{2+} na solução. Estas técnicas utilizam um ultramicroeletrodo de Pt e permitem a detecção do íon metálico por voltametria linear, voltametria potenciodinâmica e voltametria de redissolução anódica.

Os resultados preliminares mostram que o carbono vítreo reticulado é o material mais adequado para a aplicação proposta.

I. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

I.1. TOXICIDADE DO COBRE

O cobre é um dos principais metais de transição presentes no corpo humano, sendo encontrado em vários fluidos e tecidos. Para um metabolismo balanceado, o cobre precisa estar presente na dieta alimentar.[1]

A falta ou o excesso de cobre no organismo causam distúrbios e doenças. Quando acumulado em quantidades elevadas, pode causar até a morte.[1,2]

Por outro lado, a contaminação de solos, águas naturais e efluentes pelo cobre representa um grande problema ambiental. Bersier e colaboradores[3] citam para os organismos aquáticos, uma relação em ordem decrescente de toxicidade dos metais considerados importantes, em que o cobre aparece como o terceiro metal mais tóxico: Hg > Ag > Cu > Cd > Zn > Pb > Cr > Ni > Co.

A fração tóxica de um metal é definida como a fração da concentração total de metal dissolvido que um organismo aquático reconhece como sendo tóxico. Por exemplo, se a principal espécie de um rio contendo 40 $\mu g\ L^{-1}$ de cobre dissolvido é o Cu^{2+}, poucos organismos sobreviverão. Enquanto que a mesma quantidade de cobre elementar adsorvido em partículas coloidais não terá efeito sobre a vida aquática.[3]

I.2. REMOÇÃO DE ÍONS Cu^{2+}

A remoção de cobre de águas e efluentes industriais é usualmente realizada através de métodos químicos.[2,4]

Contudo, a utilização de métodos eletroquímicos apresenta-se como uma alternativa bastante viável.[5,6]

Estes métodos compreendem a deposição catódica sobre eletrodos de diferentes materiais. Um exemplo é o estudo da recuperação de cobre de soluções ácidas contendo oxigênio dissolvido e diversos íons metálicos, usando um eletrodo cilíndrico rotatório de alumínio.[7]

Uma proposta alternativa é o uso de cátodos de carbono vítreo reticulado e eletrodos cobertos com polipirrol para a remoção de baixos níveis de íons Cu^{2+} de

soluções aquosas ácidas e de efluentes.[5,6,8-10]

Enquanto a recuperação dos íons Cu^{2+} sobre carbono vítreo reticulado requer a aplicação de um potencial, o polipirrol pode também ser utilizado por meio de uma reação química redox, onde o cobre é depositado espontaneamente.[11,12]

I.3. MONITORAMENTO DE ÍONS Cu^{2+}

A concentração de íons Cu^{2+} da solução após o tratamento de remoção pode ser monitorada por diversas técnicas espectrofotométricas, tais como UV-Vis, absorção atômica e emissão atômica de plasma, entre outras.[3]

Entretanto, os métodos espectroscópicos de absorção molecular UV-Vis para a determinação de íons metálicos são freqüentemente trabalhosos como no caso dos íons Cu(II).[13]

Por outro lado, as técnicas eletroanalíticas são competitivas porque apresentam as seguintes características:[3] extensa faixa de concentração, de 1 a 10^{-10} mol L^{-1}, maior faixa de linearidade, possibilidade de analisar amostras sólidas e dissolvidas e de distinguir diferentes estados de valência, baixo custo de instrumentação, simplicidade na preparação da amostra, alta seletividade e sensibilidade, além de constituir-se em uma técnica geralmente não destrutiva. Contudo, a disponibilidade de instrumentação eletroanalítica automatizada é ainda um fator limitante para análises de rotina em escala laboratorial e industrial.[3,14,15]

Encontram-se disponíveis na literatura um grande número de artigos mostrando estudos realizados para determinar a concentração dos íons Cu^{2+} em diferentes tipos de amostras, através de várias técnicas eletroanalíticas.[16-22]

I.4. MÉTODOS VOLTAMÉTRICOS

I.4.1. Introdução

A voltametria é o estudo experimental da interdependência da relação entre a corrente de eletrólise e o potencial de uma célula eletroquímica,[23,24] e o gráfico corrente *versus* potencial correspondente é chamado voltamograma.

Normalmente, o tempo de reação é um terceiro parâmetro a ser considerado, e a voltametria pode ser definida então como o método que estuda as inter-relações das variáveis potencial aplicado ao eletrodo de trabalho (**E**), corrente de eletrólise (**i**) e tempo (**t**). Matematicamente, a função **f{E,I,t}=0** expressa estas inter-relações.

Quando esta expressão independe do tempo de reação, tem-se a voltametria no estado estacionário.

Uma característica da voltametria de estado estacionário é que a relação corrente *versus* potencial é independente da natureza do experimento que produz o voltamograma de estado estacionário, isto é as relações **i=f(E)** e **E=f(i)** são idênticas àquelas dadas por **f(E,i)=0**.[25]

Os estudos voltamétricos atendem a objetivos diversos, como o estudo de mecanismos de reação, da cinética do processo de transferência de carga, das propriedades termodinâmicas e de transporte de solutos assim como estudos de especiação.

As medidas voltamétricas estão focadas nos fenômenos que ocorrem no eletrodo de trabalho, sendo experimentalmente minimizadas as interferências de potencial de junção líquida e de queda ôhmica. A maior parte dos eletrodos utilizados na voltametria apresentam áreas superficiais entre 10^{-6} e 10^{-4} m^2 e densidades de corrente dificilmente maiores do que 100 A m^{-2}, embora os ultramicroeletrodos sejam bem menores e suportem densidades de corrente elevadas.

Usualmente apenas uma espécie eletroativa está presente na solução em concentrações que podem variar entre 10^{-2} e 10^{-9} M. Na maior parte dos casos está presente um excesso de eletrólito suporte, que é um composto eletroquimicamente inerte e que é adicionado à solução para aumentar sua condutividade.

I.4.2 Corrente limite

Na voltametria, a expressão corrente limite (i_L)[23,24] aplica-se a qualquer corrente diferente de zero que seja independente do potencial em uma determinada faixa de potenciais aplicados. Conseqüentemente elas aparecem nos voltamogramas como um platô, quando o sistema está em estado estacionário.

A corrente limite é atingida em conseqüência da polarização de concentração, isto é, a diferença entre as concentrações da espécie eletroativa no seio da solução e na superfície do eletrodo. À medida que aumenta a polarização do eletrodo esta diferença aumenta progressivamente até que para um determinado valor de potencial a concentração na superfície do eletrodo é praticamente zero.

A velocidade da reação é então limitada pela velocidade de transporte da espécie eletroativa à superfície do eletrodo e a corrente não pode mais aumentar atingindo seu valor limite. Este valor limite por sua vez é diretamente proporcional à concentração da espécie eletroativa na solução e a parâmetros relacionados com a geometria e dimensões do eletrodo de trabalho bem como a outros parâmetros que determinam a magnitude e a natureza do regime de transporte de matéria à superfície do eletrodo. Em geral, um voltamograma no estado estacionário apresenta uma corrente limite, catódica ou anódica, para cada uma das espécies eletroativas presentes na solução.

I.4.3. Voltametria Linear

A voltametria de varredura linear[23] é um método eletroquímico em que o potencial do eletrodo de trabalho varia a uma taxa constante no tempo.

O voltamograma linear obtido para uma reação, reversível ou não, quando apenas uma espécie eletroativa está presente inicialmente na solução, geralmente assume uma curva sigmoidal chamada de onda voltamétrica.

A corrente constante observada é chamada corrente limite (i_L) e é originada de uma limitação da velocidade da reação por transporte de massa difusional (ver ítem I.4.2).

Para uma corrente igual à metade de i_L, tem-se um correspondente potencial

que é chamado potencial de meia-onda $E_{1/2}$. Este potencial está intimamente relacionado ao potencial padrão para a reação parcial considerada, mas usualmente, embora próximo, seu valor não é idêntico ao daquela constante termodinâmica.[23]

I.4.4. Voltametria Potenciodinâmica

Na voltametria potenciodinâmica* uma determinada faixa de potenciais é aplicada ao eletrodo de trabalho nas varreduras direta e reversa.[25]

O voltamograma obtido para uma reação reversível em que somente uma espécie eletroativa está presente inicialmente na solução, fornece as correntes catódica e anódica da reação, bem como os valores de $E_{1/2}$, além de indicar modificações na natureza da superfície eletródica.[25]

Quando o voltamograma obtido na varredura inversa se sobrepõe ao da varredura direta, o sistema encontra-se no estado estacionário.

I.4.5. Voltametria de Redissolução Anódica

A voltametria de redissolução anódica,[23] também conhecida como **"stripping"**, é uma técnica constituída de duas etapas. A primeira etapa (também chamada pré-concentração) consiste da deposição eletrolítica do analito na superfície do eletrodo a um potencial ou corrente constante, em geral sob agitação. A segunda etapa consiste de uma varredura de potencial no sentido dos potenciais positivos ou negativos, dependendo da natureza da espécie em solução, para que o depósito seja redissolvido.

A etapa de pré-concentração pode ser um processo anódico ou catódico. Na

---

*Alguns autores utilizam o termo voltametria potenciodinâmica para a voltametria cíclica em eletrodos ativos,[26] como é o caso do eletrodo de Pt recoberto com cobre metálico empregado neste trabalho.

voltametria de redissolução anódica, o eletrodo comporta-se como um cátodo durante a deposição e como um ânodo durante a redissolução. Na voltametria de redissolução catódica, o eletrodo comporta-se como um ânodo durante a deposição e como um cátodo durante a redissolução.

A grande sensibilidade da voltametria de redissolução anódica é atribuída à pré-concentração do analito que ocorre durante a deposição. É uma técnica usada principalmente para análise de traços, obtendo-se alta sensibilidade e seletividade mesmo na faixa de concentração de 10^{-5} a 10^{-9} M. O tempo requerido para a deposição é geralmente de 1 a 10 minutos.[23,27]

Dependendo da natureza do material eletródico e das espécies eletroativas em solução, as etapas de desoxigenação e agitação da solução durante a voltametria de redissolução anódica podem ser eliminadas utilizando-se ultramicroeletrodos (UME). Assim, simplifica-se a operação e a instrumentação e possibilita-se a realização de medidas em pequenos volumes de amostra.[3]

I.5. ULTRAMICROELETRODOS

I.5.1. Introdução

Os ultramicroeletrodos (UME) começaram a ser usados no ano de 1942,[28] porém as pesquisas nesta área avançaram a partir da década de 70, com os estudos de Fleischmann e colaboradores.[28-30] A importância dos ultramicroeletrodos está no fato de que algumas áreas da eletroanalítica e da cinética eletródica, antes inacessíveis através de eletrodos convencionais, tornaram-se possíveis, como por exemplo eletroanálise **"in situ"** e **"in vivo"**,[31] em soluções sem eletrólito suporte e voltametria em alta velocidade de varredura, entre outros.[29-36]

Em decorrência da pequena área superficial, as correntes nos ultramicroeletrodos são extremamente pequenas e, portanto, as concentrações das espécies em solução não se alteram. Além disso, devido às pequenas correntes, os eletrodos podem ser usados em soluções de resistência elétrica muito elevada.

Os UME podem ser usados como sensores pois eles atingem o estado estacionário em tempos muito curtos, tornando a medida voltamétrica, em geral, independente do tempo.[29,37-41]

I.5.2 Características dos UME

O comportamento singular dos ultramicroeletrodos tem sido objeto de numerosas revisões na literatura.[28-41] Eles podem ser construídos em uma grande variedade de formas geométricas, disco, hemisfera, cilindro, anel e arranjos diversos, e são feitos comumente de Pt, Au ou carbono vítreo.

A expressão "UME" designa os eletrodos com dimensões da ordem do micrômetro (μm). Em decorrência destas reduzidas dimensões, estes eletrodos apresentam as seguintes características:

a) a corrente de eletrólise num UME é pequena já que ela é proporcional ao raio ou à área do eletrodo. Logo, as medidas podem ser feitas em meios altamente resistivos, porque a queda ôhmica **iR** (onde **i** é a corrente de eletrólise que circula na célula e **R** a resistência da solução) fica praticamente eliminada. A

análise eletroquímica pode então ser utilizada em meios até agora inacessíveis, por serem muito resistentes, como os solventes de extração líquido-líquido, gases e outros.[30]

b) a dimensão característica da geometria de um ultramicroeletrodo, por exemplo o raio de um UME de disco, é menor do que δ, a espessura da camada de solução adjacente à superfície do eletrodo de trabalho onde, de acordo com o modelo de Nernst,[42] ocorre a difusão da espécie que se reduz ou se oxida. Por isto, o regime de transporte de massa por difusão a um UME é esférico e o estado estacionário se estabelece em tempos muito curtos, menos de um segundo para um UME de disco de 10 μm de raio.[29]

c) no estado estacionário, a velocidade de transporte de massa por difusão, dada por $\mathbf{m_o = D/r}$ (onde $\mathbf{m_o}$ é o coeficiente de transferência de massa em cm s^{-1}, **D** é o coeficiente de difusão da espécie eletroativa em $cm^2\ s^{-1}$ e **r** o raio do eletrodo em cm), é maior para um UME do que para um eletrodo convencional e aumenta à medida que o raio do eletrodo diminui. Por exemplo, para um UME de disco de 5 μm de raio, o tempo necessário para alcançar um novo estado estacionário após uma perturbação é menor do que 10 ms.[43] Comparada à velocidade de transporte de massa por difusão, a velocidade de transporte por convecção é negligenciável, o que torna possível realizar medidas em meios em movimento, de onde sua utilização como sensores em fluidos.[44,45]

d) a corrente total para uma solução que contém uma espécie eletroativa, é a soma das correntes capacitiva ($\mathbf{i_c}$) e faradaica ($\mathbf{i_f}$). Para baixas concentrações da espécie eletroativa e para tempos de análise pequenos, a corrente capacitiva pode tornar-se maior do que a corrente faradaica, induzindo a erros de interpretação dos voltamogramas. No estado estacionário, a corrente faradaica é diretamente proporcional ao raio e a corrente capacitiva ao seu quadrado. Portanto, relativamente a um eletrodo clássico, a razão ($\mathbf{i_f/i_c}$) é maior em um UME, o que favorece a análise de traços.

I.5.3. Corrente de difusão

A corrente limite de difusão é estabelecida quando o transporte de massa por difusão ao eletrodo é a etapa determinante da velocidade da reação.[46]

A 2ª Lei de Fick conduz às diversas soluções analíticas, em função da geometria do eletrodo, das condições limite e do regime de difusão.

I.5.3.1. Difusão em um eletrodo plano

Considere-se a reação simples, rápida e reversível

$$\mathbf{Ox + ne \rightarrow Red}$$

onde Ox é uma espécie oxidada, Red uma espécie reduzida e n é o nº de elétrons.

A expressão da 2ª Lei de Fick está relacionada com a mudança na concentração de Ox com o tempo.[42] Na equação [I.1], C_0 é a concentração da espécie eletroativa oxidada à distância x do eletrodo e t o tempo de eletrólise.

$$\frac{\partial C_o(x,t)}{\partial t} = D_o\left(\frac{\partial^2 C_o(x,t)}{\partial x^2}\right) \qquad [I.1]$$

Para as condições limite semi-infinitas em uma dimensão a solução da 2ª Lei de Fick é dada pela equação de Cotrell:[42]

$$i(t) = \frac{nFAD^{1/2}C}{(\pi t)^{1/2}} \qquad [I.2]$$

onde n é o nº de elétrons trocados, F o Faraday, A a área do eletrodo, D o coeficiente de difusão da espécie eletroativa e C a concentração no seio da solução.

As condições limite são:

$$C_o(x,t) = C \quad a \quad t = 0 \quad e \quad x = 0$$

$$C_o(x,t) = 0 \quad a \quad t > 0 \quad e \quad x = 0$$

$$C_o(x,t) = C \quad a \quad t > 0 \quad e \quad x \rightarrow \infty$$

Observa-se pela equação [I.2] que a corrente varia em função do inverso da raíz quadrada do tempo e que o regime de difusão é não-estacionário, pois a corrente tende a zero quando o tempo tende a infinito.

I.5.3.2. Difusão em um eletrodo esférico ou hemisférico

A expressão da 2ª Lei de Fick para um eletrodo esférico, em coordenadas esféricas, é dada por:

$$\frac{\partial C_o(r,t)}{\partial t} = D_o \frac{\partial^2 C_o(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial C_o(r,t)}{\partial r} \qquad [I.3]$$

A integração desta equação leva à equação de Cotrell e mais um termo esférico:

$$i(t) = nFADC\left(\frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} + \frac{1}{r}\right) \qquad [I.4]$$

onde *A* é igual a $4\pi r^2$ para uma esfera e $2\pi r^2$ para uma hemisfera.

Quando $t << \frac{r^2}{\pi D}$, o segundo termo pode ser desprezado e obtém-se a expressão [I.2]. O transporte de massa ocorre por difusão linear, pois a contribuição esférica é negligenciável.[46]

Quando $t >> \frac{r^2}{\pi D}$, o segundo termo da equação predomina sobre o primeiro, tanto mais quanto menor for o raio do eletrodo. Conseqüentemente, o termo esférico predomina e a corrente é independente do tempo. Neste caso, o regime de difusão é estacionário e os voltamogramas apresentam a forma sigmoidal característica.[46]

Tem-se então, de acordo com a geometria do eletrodo, a corrente limite de difusão expressa por:[29]

$i = 2 \pi n F D C r$ para um UME hemisférico e [I.5]

$i = 4 \pi n F D C r$ para um UME esférico. [I.6]

I.5.3.3. Difusão em um eletrodo de disco

A expressão rigorosa para um eletrodo de disco deve levar em consideração os efeitos de borda, ou seja, a difusão radial existente na periferia do disco, a qual se superpõe à difusão linear.[46,47]

Para raios grandes e tempos curtos, a corrente é expressa pela equação de Cotrell [I.4].

Para um UME de disco, um regime de difusão estacionário é estabelecido rapidamente e a corrente limite é dada por:[48]

$$i = 4 n F D C r \qquad [I.7]$$

onde n é o n° de elétrons trocados, F o Faraday em C mol^{-1}, D o coeficiente de difusão da espécie eletroativa em $cm^2 s^{-1}$, C a concentração da espécie no seio da solução em mol cm^{-3} e r o raio do eletrodo em cm.

INSTITUTO DE QUÍMICA/UFRGS
BIBLIOTECA

I.5.4. Equação da curva corrente-potencial

Considerando um sistema em que a velocidade de transferência de carga é rápida e maior do que a velocidade de transferência de massa:

$$\mathbf{Ox + ne \rightarrow Red}$$

e no qual a espécie oxidada é a única presente inicialmente na solução, Oldham[24] mostrou que a curva corrente-potencial para um UME de disco ou hemisfera obedece à seguinte equação:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF}\ln\frac{D_O}{D_R} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{i_L - i}{i} \qquad [I.8]$$

Quando $i = i_L/2$, a equação [I.8] nos dá o potencial de meia onda, ou seja:

$$E = E_{1/2} = E^0 - \frac{RT}{nF}\ln\frac{D_O}{D_R} \qquad [I.9]$$

Para velocidades de varredura elevadas, a curva corrente-potencial no UME apresenta picos como na voltametria cíclica clássica. Em velocidades lentas, o estado estacionário é alcançado e as curvas direta e reversa se superpõem.

I.5.5. Vantagens dos UME

Os UME apresentam uma série de vantagens quando comparados aos eletrodos de tamanho convencional, entre elas pode-se citar:

a) efeito da capacitância reduzida: para tempos muito curtos, ou seja, velocidades de varredura muito altas ou ainda em soluções com baixa concentração de espécies eletroativas, a corrente capacitiva pode exceder a corrente faradaica. Entretanto, como a capacitância da dupla camada é proporcional à área do eletrodo, ela é muito menor nos ultramicroeletrodos. Assim, o potencial do

eletrodo pode ser mudado rapidamente, permitindo que as medidas voltamétricas sejam feitas em uma escala de tempo de submicrosegundos.[29,41]

b) efeito da resistência da solução: em meios resistivos, os eletrodos clássicos nem sempre podem ser utilizados para relacionar a corrente de eletrólise com o potencial do eletrodo de trabalho devido ao valor elevado da queda ôhmica, mesmo quando em presença de um eletrólito suporte em concentração elevada e ainda que o equipamento de medida disponha de um circuito de compensação automática da queda ôhmica. A expressão abaixo relaciona a corrente de eletrólise com o potencial do eletrodo de trabalho:

$$E = \left| E_{trab.} - E_{ref.} \right| + iR \qquad [I.10]$$

onde ***R*** é a resistência elétrica da solução compreendida entre os eletrodos de trabalho e de referência, que não pode ser determinada experimentalmente.

Para realizar estas medidas, é preciso conhecer a diferença de potencial (ddp) na solução contida entre o eletrodo de trabalho, E_{trab}, onde ocorre o fenômeno em estudo, e o eletrodo de referência. Na prática, devido à resistência da solução, não é possível seja impor, seja medir esta ddp: pode-se no entanto controlar o valor de ***E***, o potencial aplicado (ou medido) à célula eletroquímica, o qual inclui necessariamente a queda ôhmica ***iR***.

Para valores elevados, quer da resistência da solução, quer da corrente de eletrólise, o valor de ***iR*** predomina frente ao de $\left| E_{trab.} - E_{ref.} \right|$ e mascara completamente a relação entre $E_{trab.}$ e ***i***, impondo-se em conseqüência as limitações de constante dielétrica ($\Sigma \geq$ 20-30), força iônica (deve ser $\geq$ 0,1 M) e concentração ($\geq$ 0,1 M).

A resistência elétrica da solução nas imediações de um eletrodo é inversamente proporcional às dimensões deste e portanto aumenta à medida que o eletrodo diminui. No entanto, como a corrente de eletrólise em um UME é muito pequena, a queda ôhmica é sensivelmente reduzida, mesmo em solventes de resistividade elevada. Por exemplo, a queda ôhmica em uma solução com resistência de 1 MΩ é de 0,05 V para uma corrente de 50 nA.

c) ausência de eletrólito suporte: nos métodos eletroanalíticos clássicos, a

presença do eletrólito suporte é obrigatória para reduzir a queda ôhmica e permitir a realização de medidas. No entanto, a presença do eletrólito suporte constitui freqüentemente uma limitação. As principais vantagens de operar sem a adição deliberada de eletrólito suporte à solução são:

- o domínio da eletroatividade do solvente aumenta pois ele não é mais limitado pelos potenciais onde ocorrem a redução e a oxidação dos íons do eletrólito.
- os mecanismos das reações em solução, em particular as reações orgânicas, não são perturbados pela variação da força iônica do meio.
- não há introdução de impurezas na solução através do eletrólito suporte, o que é importante na análise de traços.
- as análises **"in vivo"** e **"in situ"** tornaram-se viáveis.
- não há modificação da cinética das reações eletroquímicas pela presença do eletrólito.

Outras vantagens são o estudo de reações rápidas, e as dimensões reduzidas que permitem a análise de pequenos volumes de amostra.[28-30,37,38]

I.5.6. Desvantagens dos UME

Os UME apresentam algumas desvantagens em relação aos eletrodos convencionais, tais como:

a) modelagem matemática difícil: é necessário fazer uso de coordenadas esféricas para a resolução de equações complexas, sendo que para eletrodos esféricos e hemisféricos esta torna-se mais simples devido à elevada simetria apresentada. No caso do eletrodo de disco, a solução das equações em relação ao transporte de massa por difusão é muito mais complexa. Esta dificuldade deve-se principalmente ao fato de que o disco não é uniformemente acessível porque o fluxo de espécies reagentes que chegam à superfície do eletrodo não é uniforme, pois a eletrólise que ocorre na circunferência externa diminui o fluxo de material para o seu centro.[29]

b) limpeza difícil: como acontece com os eletrodos convencionais, a limpeza dos UME deve incluir polimento e pré-tratamento eletroquímico ou químico. Nos UME, se a superfície pode ser polida diretamente, começa-se o polimento com

lixas cada vez mais finas e no final usa-se alumina 0,05 μm. Wightmann recomenda que um polimento final com pasta de diamante seja evitado, pois correntes limite irreprodutíveis foram obtidas com eletrodos de Au, Pt e C, provavelmente devido à dificuldade de remoção da pasta. Nem todas as geometrias de UME toleram o polimento mecânico, neste caso uma variedade de procedimentos de pré-tratamento químico e eletroquímico existem.[49]

c) reprodutibilidade inferior: os UME produzem resultados menos reprodutíveis devido ao erro introduzido na medida de correntes muito pequenas, da ordem de nano e picoampéres, aliado à dificuldade de observar visualmente as condições de limpeza da superfície (necessidade de microscópio). Por outro lado, particularmente quando submetidos a processos de abrasão, pode haver modificação da geometria do eletrodo o que traz incerteza no tratamento analítico dos dados.[28]

I.6. POLÍMEROS CONDUTORES: POLIPIRROL

I.6.1. Introdução

Polímeros condutores são estruturas conjugadas, nas quais a cadeia do polímero consiste de ligações simples e duplas ou triplas, alternadamente. Estes polímeros podem ser oxidados ou reduzidos quase sempre de maneira reversível. A mudança do estado de oxidação é acompanhada pela inserção ou remoção de um íon adequado presente na solução, o qual se constitui no dopante ou contra-íon do polímero.[50,51]

Os polímeros orgânicos condutores ideais devem possuir condutividade quase metálica, boa reversibilidade entre os estados condutor e isolante, estabilidade térmica e química e boas propriedades mecânicas.

Entre os polímeros condutores mais estudados, pode-se citar: poliacetileno, polipirrol, politiofeno, polianilina e diferentes compostos poli-heteroaromáticos.

O polipirrol (PPy) é provavelmente um dos polímeros condutores mais simples de preparar, por isto ele é muito atrativo para diversas aplicações e tem sido muito estudado.[52-57]

Filmes espessos, uniformes e aderentes são produzidos através da oxidação anódica do pirrol, segundo a reação:

$$4n\ C_4H_4NH + n\ A^- \rightarrow [(C_4H_2NH)_4.A^-]_n + 8n\ H^+ + 9n\ e^- \qquad [I.11]$$

onde A^- é o ânion do eletrólito suporte.[58]

As características eletroquímicas dos filmes de polipirrol são essencialmente dependentes da natureza do contra-íon, do solvente, da composição do eletrólito, do método de síntese e do tipo de substrato.[58-60]

Os filmes de polipirrol podem ser usados como eletrodos para reações redox, na proteção da corrosão, em mostradores digitais, em componentes de instrumentos eletrônicos, em transistores, como ânodo em baterias recarregáveis, como catalisadores, como sensores e como substrato para a deposição de metais, entre outros.[52,56,61,62]

I.6.2. Métodos de síntese do Polipirrol

A oxidação do pirrol (Py) pode ser feita química ou eletroquimicamente. O método mais usado é o do potencial de oxidação fixo, porém é também utilizado o método galvanostático, que é mais complexo pois dificulta a determinação da densidade de corrente, a qual afeta a morfologia do filme.[60] A voltametria de varredura cíclica é um procedimento adequado para sintetizar filmes muito finos sob condições bem controladas.[61]

A oxidação eletroquímica consiste de um passo inicial onde se forma um cátion radical a partir da oxidação do pirrol no potencial anódico E_1. A seguir ocorre uma etapa química de dimerização com perda de prótons e por último a oxidação do dímero no potencial E_2 formando um novo cátion radical para continuar o processo de polimerização. Como $E_2 < E_1$, o crescimento ocorrerá pela formação de trímeros via um mecanismo ECE: reação eletroquímica-química-eletroquímica até alcançar um grau de polimerização alto o suficiente para que a solubilidade diminua e o polímero precipite sobre o eletrodo (Figura 1).[62-64]

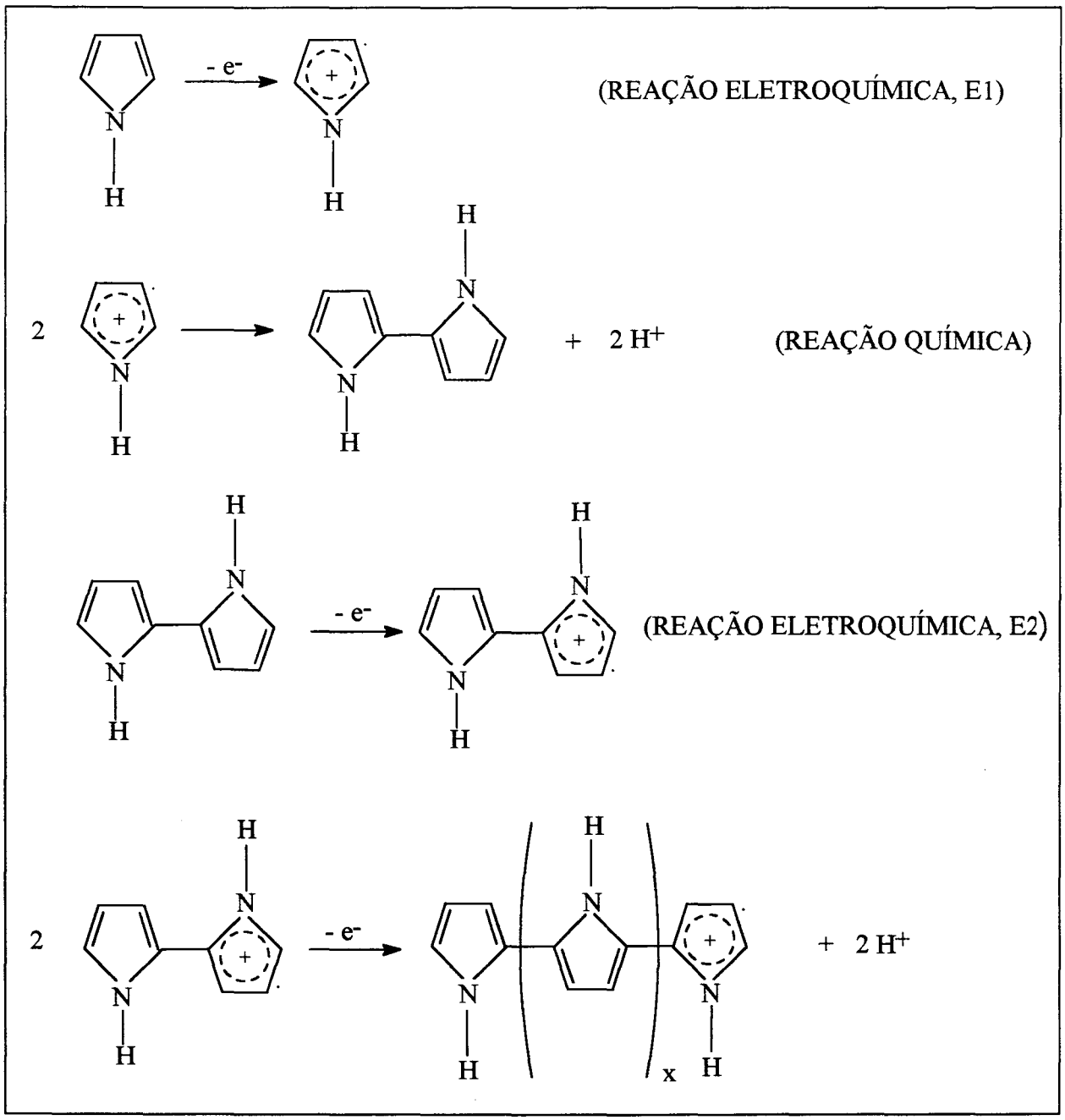

FIGURA 1: Mecanismo da oxidação eletroquímica do pirrol.[63]

Evidências espectroscópicas sugerem que o filme de PPy é composto de uma cadeia linear de unidades coplanares de Py unidas por ligações entre átomos de carbono α.[62,65-67]

A Figura 2 é um esquema que mostra a mudança na cadeia do polipirrol durante a reação redox. A carga positiva é introduzida durante a oxidação e mantém-se dispersa sobre três ou quatro anéis de pirrol.[62,68] Ao mesmo tempo, a eletroneutralidade do polímero é alcançada pelo movimento dos ânions ou pela

inserção dos cátions, quando os ânions estão bloqueados. Experimentos de voltametria cíclica permitem verificar qual destes processos é predominante, o que vai depender da natureza do ânion dopante.[59,69-71] A redução do polímero oxidado resulta na reversão ao estado benzenóide, que é eletronicamente isolante.[68]

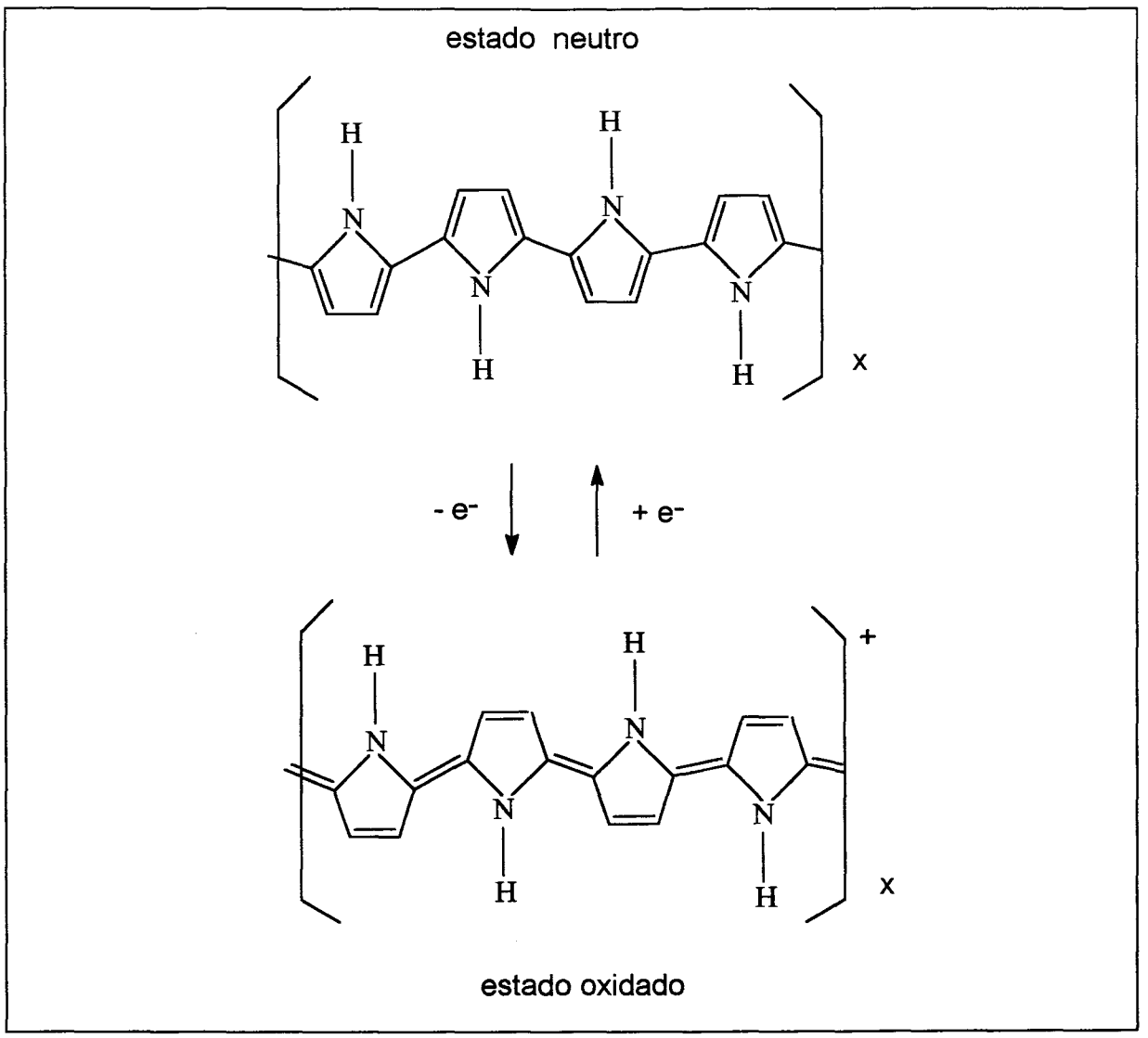

FIGURA 2: Estados redox neutro e oxidado do polipirrol.[68]

A deteminação do valor do potencial de polimerização depende da natureza do substrato sobre cuja superfície será formado o polímero e da concentração do eletrólito. Preliminarmente, este potencial é determinado por meio de um estudo analítico baseado na voltametria cíclica. O potencial a ser aplicado no ânodo deve ser escolhido bem próximo (± 0,10 V) daquele que corresponde ao pico de intensidade máxima do monômero. Se o potencial for muito baixo, a polimerização

INSTITUTO DE QUÍMICA/UFRGS

será lenta e eventualmente oligômeros solúveis serão formados, enquanto que, se o potencial for muito alto, o polímero terá condutividade menor, devido à possível irreversibilidade gerada pelo alto nível de oxidação.[61]

A nucleofilicidade do solvente utilizado na síntese do PPy é importante porque solventes nucleofílicos como a água, podem se ligar aos cátions radical eletrogerados do pirrol dando produtos indesejáveis que são eletroquimicamente inativos. Por esta razão, solventes apróticos têm sido usados, destacando-se entre eles a acetonitrila.[57]

I.6.3. Influência do ânion dopante

Tanto o mecanismo redox dos polímeros condutores quanto as suas propriedades dependem da natureza do ânion do eletrólito, já que estes são incorporados ao filme durante a sua formação.

Filmes de polipirrol contendo ânions orgânicos tais como tosilato (OTs^-) ou dodecilsulfato, mostram melhor estabilidade mecânica e condutividade elétrica maior comparados com aqueles contendo ânions inorgânicos (ClO_4^-, Cl^-).[58,69]

Nos filmes de polipirrol preparados em presença de ânions dopantes pequenos (ClO_4^-, Cl^-), a carga positiva é compensada pela inserção destes ânions durante a oxidação, sendo que praticamente todos são liberados através da redução. Quando a liberação não é total, cátions presentes no eletrólito devem ser inseridos no filme polimérico para manter a eletroneutralidade.[69,71]

Quando o polipirrol é preparado na presença de grandes ânions orgânicos, a compensação da carga envolve a incorporação de cátions ou prótons, já que a mobilidade dos ânions na matriz é baixa devido às interações atrativas com a cadeia do polímero.[69]

I.6.4. Morfologia dos Filmes de Polipirrol

O comportamento eletroquímico dos filmes de polipirrol preparados em meios aquosos e não aquosos foi estudado por diversos autores.[58,61,64,66,72]

A espessura do filme polimérico exerce um grande efeito na morfologia do polímero. Quando a espessura do PPy excede o valor de 1-2 μm, a superfície do filme adota uma estrutura de couve-flor constituída de hemisférios de diversos micrômetros de diâmetro. Contudo, pelo lado do substrato o filme apresenta-se bastante compacto, independentemente da espessura. A grande diferença entre os dois lados do filme mostra que a morfologia do polímero evolui rapidamente de uma estrutura muito compacta para uma desordem crescente.[61,66]

A aderência do polímero ao substrato aumenta com a diminuição da espessura, com o aumento da concentração de água em acetonitrila e com a rugosidade do substrato.[61,66]

Warren e Anderson[58] observaram que filmes de polipirrol obtidos em acetonitrila anidra são nodulares com uma aparência rugosa, enquanto que a adição de água proporciona depósitos mais lisos e melhora a aderência ao substrato.

Ko e colaboradores[64] concluíram que os filmes preparados em acetonitrila contendo 2% de água apresentam reversibilidade, condutividade e densidade maiores do que aqueles polimerizados em meios aquosos. Entretanto, a porosidade do PPy é maior quando ele é obtido de soluções aquosas.[72]

I.6.5. Condutividade

Para um filme de PPy apresentar condutividade, os elétrons devem se mover facilmente ao longo da cadeia conjugada carregada e deve haver rápida troca de elétrons entre as cadeias do polímero.[62]

Quando um filme de PPy é ciclado em potenciais mais positivos, os picos que aparecem no voltamograma cíclico correspondem à oxidação do mesmo e estas reações devem envolver o ataque nucleofílico pela água ou por ânions, que provocam a perda da conjugação ou a abertura de algum anel de pirrol na cadeia

do polímero. A perda irreversível da atividade está relacionada com a diminuição da condutividade.[62]

A condutividade elétrica dos filmes de polipirrol depende também da natureza do contra-íon, podendo este efeito ser devido à interação entre a cadeia polimérica e os ânions ou às modificações na morfologia do filme devido ao crescimento em soluções eletrolíticas diferentes.[58,72]

I.6.6. Degradação dos Filmes de Polipirrol

Os filmes de polipirrol apresentam uma boa estabilidade mesmo quando expostos a atmosferas agressivas. Filmes espessos parcialmente oxidados apresentam boa estabilidade térmica quando expostos ao ar até 200°C. Por outro lado, filmes de polipirrol neutros sofrem degradação lenta e irreversível em contato com o oxigênio, enquanto que filmes finos parcialmente oxidados também são afetados pelo O_2 porém em menor extensão.[57,65,67,68,73]

Schlenoff e colaboradores,[51] estudaram a sobre-oxidação dos filmes de polipirrol e observaram através da voltametria cíclica, que para filmes de 0,4 μm de espessura varridos entre –0,40 e 0,30 V vs. ECS o comportamento é reversível, porém quando varridos até 1,40 V a eletroatividade do filme é completamente destruída. A perda da eletroatividade em filmes mais espessos também ocorre, embora muito mais lentamente.

Ko e colaboradores,[64] constataram através da voltametria cíclica, que os filmes de PPy preparados em acetonitrila apresentam reversibilidade eletroquímica maior, o que sugere que a forma oxidada dos filmes sofre reações químicas irreversíveis lentas em meios mais nucleofílicos como a água, o que foi evidenciado pelas correntes reversas menores durante a varredura catódica.

A sobre-oxidação do PPy em eletrólitos aquosos é causada pelo ataque da água aos cátions radical pirrol. Devido à decomposição anódica da água, é termodinamicamente possível a formação de oxigênio **"in situ"** que reagirá com os sítios reativos da cadeia do polipirrol.[74]

I.6.7. Influência do pH

Os filmes de polipirrol obtidos a partir de eletrólitos ácidos são mais condutores do que os equivalentes originados de soluções neutras.[58]

Estudos feitos por Asavapiriyanont e colaboradores,[62] mostraram que as curvas corrente-potencial para o pirrol em soluções ácidas e neutras são muito similares, já que a oxidação do pirrol libera prótons e a camada de solução próxima à superfície do ânodo tornar-se-á ácida, mesmo quando um eletrólito neutro é empregado. Estes autores concluíram que os filmes gerados em meios aquosos neutros ou ácidos apresentam qualidade superior porque o ataque nucleofílico dos íons OH^- é minimizado.

I.7. ELETRODOS POROSOS: CARBONO VÍTREO RETICULADO

I.7.1. Introdução

Eletrodos porosos consistem de matrizes porosas de um único condutor eletrônico ou misturas de sólidos que incluem materiais não condutores. Uma característica importante destes eletrodos é que a superfície disponível para a reação eletroquímica aumenta, sem aumentar as dimensões da célula. Eles apresentam também numerosas aplicações industriais principalmente porque promovem um íntimo contato do material do eletrodo com a solução.[9,75]

Vários materiais, de diferentes formas, são empregados como eletrodos porosos a fim de se obter um alto rendimento eletrolítico. Entre os materiais porosos utilizados com este objetivo, aqueles feitos de carbono são mais populares do que os metálicos.

Os sistemas em fluxo através de eletrodos porosos são atrativos em aplicações industriais e ambientais e têm sido pesquisados desde 1972. Para a remoção de íons metálicos de meios aquosos usam-se colunas empacotadas com grafite finamente dividido, grãos de carbono vítreo ou carbono vítreo reticulado, entre outros.

O carbono vítreo reticulado (CVR) é um material carbonáceo que reúne as propriedades eletroquímicas do carbono vítreo com muitas vantagens estruturais e hidrodinâmicas, sendo encontrado em vários graus de porosidade, de 10 a 100 poros por polegada (ppi).

O CVR foi desenvolvido em 1976, por "Chemotronics International", Ann-Arbor, Michigan, EUA., para ser usado como elemento de filtração, isolamento para altas temperaturas, controle acústico e outros. Atualmente o CVR tem encontrado aplicação na proteção térmica de aeronaves e na área médica como substrato para moldagem de ossos. Entretanto, devido às suas características físicas, químicas e eletroquímicas, ele está sendo muito usado como eletrodo.[75]

I.7.2. Aplicações em Química Analítica

O CVR pode ser utilizado em uma variedade de aplicações eletroanalíticas tais como, eletrodo opticamente transparente, eletrodo indicador de pH, detector em cromatografia líquida[75] e principalmente como eletrodo em sistemas em fluxo.[9]

Blaedel e Wang[76,77] utilizaram eletrodos de CVR 100 ppi cobertos com filme de mercúrio para analisar metais pesados na faixa de concentração de 3 a 300 nM através da voltametria de redissolução anódica. O aumento da sensibilidade obtido por este método foi atribuído ao rendimento muito maior de metal reduzido no amálgama durante o período de deposição.

Um sistema em fluxo através de eletrodos de CVR pode ser usado para a determinação de ácido ascórbico em tabletes de vitamina C por meio do traçado das curvas corrente-potencial. Os resultados obtidos são comparáveis aos encontrados pelo método da titulação com KIO_3, mesmo usando soluções 1000 vezes mais diluídas.[78]

As vantagens decorrentes do uso de CVR nestas aplicações são atribuídas às seguintes características:

- alta área superficial ($\mathbf{a_e}$), proporcionada pela estrutura tridimensional dos poros: até 66 $cm^2 cm^{-3}$ para um CVR de 100 ppi.
- baixo custo.
- facilidade de moldagem em uma grande variedade de formas geométricas.
- grande volume vazio ($\approx$ 97%), o que possibilita uma circulação eficiente da solução da amostra no interior do eletrodo.
- quimicamente inerte.
- resistente à altas temperaturas.
- não é tóxico.
- pode ser usado em uma larga faixa de potenciais em pH 7 (1,2 a –1,0 V vs. ECS).
- rendimento eletrolítico de até 100%.
- boa condutividade elétrica.

Estas características têm sido exploradas também na remoção e deposição de metais conforme descrito a seguir.

I.7.3. Aplicações na Remoção de Metais

Wang e Dewald[9] estudaram a remoção e recuperação de íons metálicos em células de fluxo utilizando um eletrodo de CVR 100 ppi coberto com filme de mercúrio. Eles concluíram que a eficiência da recuperação depende do potencial aplicado, para o caso dos íons Cu^{2+} uma eficiência de 90% é obtida quando o potencial aplicado é mais negativo do que –0,50 V vs. Ag/AgCl. Valores equivalentes foram encontrados para a remoção de íons Ag^{+} e Pb^{2+}.

A deposição de metais pesados (Cu, Cd, Cr, Pb, U e Zn) sobre cátodo de CVR em célula de fluxo foi realizada por Agarwal e colaboradores,[10] sendo alcançada uma recuperação de Cu^{2+} de 100% com uma taxa de fluxo de 0,24 mL cm^{-2} min^{-1}, através de uma única passagem pela célula. Segundo Wang,[75] um elevado rendimento eletrolítico deve-se ao grande volume vazio e às grandes dimensões dos poros, que garantem uma suficiente porosidade mesmo após a deposição de um filme espesso de metal.

O eletrodo de CVR é um dispositivo muito atrativo para a remoção de mercúrio de água do mar. Matlosz e Newman[79] realizaram estudos em um reator de bancada e verificaram uma considerável diminuição na concentração dos íons Hg^{2+} durante uma única passagem da solução através do eletrodo, sendo o processo limitado por transferência de massa. Além disso, este sistema é também excelente para estudar o comportamento dos eletrodos porosos porque a química do Hg é simples e muito conhecida e os métodos para a determinação da sua concentração são bastante seguros e confiáveis.

A caracterização das propriedades de transporte de massa de cátodos de CVR foi pesquisada por Pletcher e colaboradores[80] através da deposição catódica de cobre de soluções ácidas. Os resultados encontrados para o eletrodo tridimensional mostraram um aumento na corrente limite quando comparada aos eletrodos planos, devido principalmente à grande área superficial do CVR. Para os quatro graus de porosidade de CVR utilizados (10, 30, 60 e 100 ppi) as propriedades de transporte de massa não variaram significativamente.

Estudos do tratamento de soluções ácidas contendo concentrações muito baixas ($0,3 \times 10^{-4}$ e $1,6 \times 10^{-4}$ M) de íons Cu^{2+} têm sido realizados através do uso de eletrodos de CVR. A concentração é reduzida abaixo de $1,6 \times 10^{-6}$ M, sendo que a

taxa mais rápida de remoção foi obtida com o menor tamanho de poro do CVR (100 ppi).[8]

O uso do cátodo de CVR é mais vantajoso para o tratamento de soluções com baixas concentrações de íons metálicos. Em soluções mais concentradas, o grande depósito de metal sobre a estrutura tridimensional degrada rapidamente a sua performance, como é o caso de todos os eletrodos tridimensionais. Então, para as soluções mais concentradas, deve-se usar um outro tipo de processo no estágio inicial de remoção e o CVR deve ser empregado apenas para fazer o tratamento final do efluente, antes deste ser descartado.[81]

II. EXPERIMENTAL

II.1. REAGENTES E SOLUÇÕES

Uma solução matriz de sulfato de cobre 1,6 x 10^{-2} M em Cu^{2+} foi preparada a partir do reagente Merck p.a. previamente seco a 110 ± 1°C por 6 horas. Os reagentes H_2SO_4 , $KClO_4$ e KCl p.a. eram da Merck, Riedel e Grupo Química, respectivamente. Todas as soluções foram preparadas em água bi-destilada. As soluções diluídas de Cu^{2+} foram preparadas através da diluição da solução matriz com H_2SO_4 5,0 x 10^{-3} M (pH 2).

O pirrol Merck p.a. foi previamente bi-destilado e mantido em um frasco escuro, sob atmosfera de N_2 e sob refrigeração. As soluções diluídas de pirrol 0,1 M foram preparadas em KCl 0,1 M.

II.2. ELETROPOLIMERIZAÇÃO DOS FILMES DE PPy SOBRE ELETRODOS DE Pt

A eletropolimerização foi feita a partir de uma solução de pirrol 0,1 M e KCl 0,1 M, na ausência de oxigênio. A água foi escolhida como solvente tendo em vista a possível aplicação deste trabalho na remoção de Cu^{2+} de efluentes.

A célula eletroquímica consistiu de um contra-eletrodo de rede de Pt, um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e uma placa de Pt de 6 cm^2 como eletrodo de trabalho. Os experimentos foram realizados em um bi-potenciostato E.G.&G. PAR modelo 366.

Aplicou-se um potencial de 0,90 V durante um certo tempo, acompanhando-se a carga de polimerização através do traçado da curva i *versus* t. A seguir, o eletrodo de Pt-PPy foi lavado com água bi-destilada e solução de KCl 0,1 M. Realizou-se então a voltametria de varredura linear catódica a 0,020 V s^{-1} entre 0,34 e –1,60 V para os filmes polimerizados por 30 minutos e de 0,30 a –1,10 V para aqueles polimerizados por 5 minutos. Posteriormente estes filmes foram reduzidos a –0,90 V respectivamente por 30 e 15 minutos, em solução desaerada

de KCl 0,1 M.

No caso dos filmes polimerizados por 30 minutos, o potencial do eletrodo Pt-PPy foi varrido linearmente entre 0,00 e –1,50 V em solução de KCl 0,1 M a 0,020 V s^{-1} após ter reagido espontaneamente com os íons Cu^{2+}.

Para os filmes polimerizados por 5 minutos, verificou-se a carga remanescente após a redução do PPy por 15 minutos, através da voltametria de varredura linear catódica a 0,020 V s^{-1} entre –0,50 e –1,50 V em solução de KCl 0,1 M.

II.3. DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA DOS FILMES DE PPy

A determinação da espessura dos filmes de polipirrol foi feita por eletropolimerização do pirrol sobre placas de Pt previamente flambadas e deixadas em dessecador por um dia.

A massa das placas foi medida antes e depois da formação do filme em uma balança Marte com um limite de precisão de $\pm$ 0,1 mg.

No caso dos filmes polimerizados por 5 minutos foram realizados seis experimentos e para os filmes de 30 minutos, quatro ensaios.

O cálculo da espessura nominal (d_n) dos filmes de polipirrol foi feito de acordo com a equação obtida por Schirmeisen e Beck:[66]

$$d_n = \frac{Q_A \cdot m_e}{\rho} \qquad [II.1]$$

onde: ρ = massa específica do polipirrol (1,50 g cm^{-3});[57] Q_A = carga de polimerização por área de substrato (C cm^{-2}); m_e = equivalente eletroquímico (g C^{-1}).

Devido à facilidade de remover os filmes de polipirrol, especialmente os mais espessos, nenhum tratamento mais rigoroso foi realizado. Na maioria das vezes, apenas lavagem com água foi suficiente para retirar o filme da superfície da platina.

INSTITUTO DE QUÍMICA/UFRJ
BIBLIOTECA

II.4. REDUÇÃO ESPONTÂNEA DE COBRE SOBRE Pt-PPy^0

O eletrodo de Pt-PPy de 33 μm de espessura foi imerso em 15 mL de solução de Cu^{2+} 1,9 x 10^{-4} M em H_2SO_4 5,0 x 10^{-3} M, com agitação e na presença de oxigênio.

A reação foi acompanhada, em tempos variáveis, por meio de voltametria linear, conforme descrito no ítem II.10.

A taxa de conversão da reação foi calculada de acordo com a equação:

$$\text{Taxa de conversão (\%)} = \frac{[Cu^{2+}]_0 - [Cu^{2+}]_t}{[Cu^{2+}]_0} \times 100 \qquad [II.2]$$

onde: $[Cu^{2+}]_0$ = concentração inicial de Cu^{2+}, $[Cu^{2+}]_t$ = concentração de Cu^{2+} no tempo ***t***.

II.5. ELETRODEPOSIÇÃO DE COBRE SOBRE Pt-PPy^0

A eletrodeposição foi feita usando 15 mL de uma solução de Cu^{2+} 1,9 x 10^{-4} M em H_2SO_4 5,0 x 10^{-3} M, com agitação e na presença de oxigênio. Uma dupla junção com H_2SO_4 5,0 x 10^{-3} M foi usada.

A célula eletroquímica consistiu de um contra-eletrodo de platina, um eletrodo de referência de calomelano saturado e uma placa de Pt-PPy^0 de 3,5 μm de espessura como eletrodo de trabalho. Os experimentos foram realizados em um bi-potenciostato E.G.&G. PAR modelo 366.

Aplicou-se um potencial de –0,40 V a fim de depositar o cobre. Este potencial, determinado experimentalmente, corresponde ao potencial de pico catódico de uma solução de Cu^{2+} sobre um eletrodo de Pt-PPy^0.

A reação foi acompanhada, em tempos variáveis, por meio de voltametria linear, conforme descrito no ítem II.10.

No final da reação, a concentração de íons Cu^{2+} também foi analisada por espectrometria de absorção atômica, como descrito no ítem II.12.

A taxa de conversão da reação foi calculada através da equação [II.2].

II.6. REDISSOLUÇÃO DO COBRE ELETRODEPOSITADO

A redissolução do cobre eletrodepositado sobre os eletrodos foi realizada espontaneamente colocando-os em solução de H_2SO_4 5,0 x 10^{-3} M, sem agitação e na presença de oxigênio.

A concentração dos íons Cu^{2+} redissolvidos na solução de H_2SO_4 foi determinada através da análise por espectrometria de absorção atômica, conforme descrito no ítem II.12.

II.7. REUTILIZAÇÃO DOS ELETRODOS DE Pt-PPy^0 COM 3,5 μm DE ESPESSURA NOMINAL

Após a remoção do depósito de cobre (ver ítem II.6), o filme de PPy foi reduzido por 15 minutos em KCl 0,1 M a –0,90 V, antes de ser usado novamente.

A reutilização dos eletrodos de Pt-PPy^0 foi realizada em 15 mL de solução de Cu^{2+} 1,9 x 10^{-4} M em meio de H_2SO_4 5,0 x 10^{-3} M, com agitação e na presença de oxigênio.

A célula eletroquímica consistiu de um contra-eletrodo de platina, um eletrodo de referência de calomelano saturado e uma placa de Pt-PPy^0 de 3,5 μm de espessura como eletrodo de trabalho. Os experimentos foram realizados em um bi-potenciostato E.G.&G. PAR modelo 366. Aplicou-se um potencial de –0,40 V por 30 minutos.

No final da reação a concentração de íons Cu^{2+} foi analisada por voltametria linear, conforme descrito no ítem II.10.

A taxa de conversão da reação foi calculada através da equação [II.2].

II.8. ELETRODEPOSIÇÃO DE COBRE SOBRE CVR 30 ppi

A eletrodeposição foi feita usando 15 mL de uma solução de Cu^{2+} 1.9 x 10^{-4} M em H_2SO_4 5,0 x 10^{-3} M, com agitação e na presença de oxigênio. Uma dupla junção com H_2SO_4 5,0 x 10^{-3} M foi usada.

A célula eletroquímica consistiu de um contra-eletrodo de platina, um eletrodo de referência de calomelano saturado e um CVR 30 ppi (proveniente do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos/SP) com dimensões 3,0 x 1.0 x 1,0 cm aproximadamente, como eletrodo de trabalho. Os experimentos foram realizados em um bi-potenciostato E.G.&G. PAR modelo 366. Aplicou-se um potencial de –0,40 V a fim de depositar o cobre.

A reação foi acompanhada, em tempos variáveis, por meio de um ciclo voltamétrico potenciodinâmico, conforme ítem II.10.

No final da reação, a concentração de íons Cu^{2+} também foi analisada por espectrometria de absorção atômica, como descrito no ítem II.12.

A taxa de conversão da reação foi calculada a partir da equação [II.2].

II.9. REUTILIZAÇÃO DOS ELETRODOS DE CVR 30 ppi

Após a remoção do depósito de cobre (ver ítem II.6), a reutilização dos eletrodos de CVR 30 ppi foi realizada em 15 mL de solução de Cu^{2+} 1,9 x 10^{-4} M em H_2SO_4 5,0 x 10^{-3} M, na presença de oxigênio e com agitação.

A célula eletroquímica consistiu de um contra-eletrodo de platina, um eletrodo de referência de calomelano saturado e um CVR 30 ppi com dimensões 3,0 x 1,0 x 1,0 cm aproximadamente, como eletrodo de trabalho. Os experimentos foram realizados em um bi-potenciostato E.G.&G. PAR modelo 366. Aplicou-se um potencial de –0,40 V por um período de 25 minutos.

No final da reação, a concentração de íons Cu^{2+} foi analisada por voltametria potenciodinâmica (ítem II.10) e por espectrometria de absorção atômica (ítem II.12).

A taxa de conversão da reação foi calculada a partir da equação [II.2].

II.10. DETECÇÃO DE Cu^{2+} POR VOLTAMETRIA LINEAR, POTENCIODINÂMICA E DE REDISSOLUÇÃO ANÓDICA

As medidas foram realizadas sem agitação em soluções diluídas de Cu^{2+} em meio de ácido sulfúrico, aeradas e desaeradas, com e sem eletrólito suporte. Nos experimentos desaerados usou-se N_2 99,999 para remover o oxigênio molecular das soluções. Dependendo do experimento, uma dupla junção de H_2SO_4 5,0 x 10^{-3} M com e sem $KClO_4$ 0,1 M foi usada.

A célula eletroquímica consistiu de um conjunto de três eletrodos, um UME de disco de Pt de 2 μm de raio, um eletrodo de referência de calomelano saturado e um eletrodo auxiliar de Pt. Os experimentos foram realizados em um potenciostato E.G.&G. PAR, modelo 264A.

A fim de evitar um depósito denso de cobre que mudaria a área do eletrodo, os experimentos de voltametria linear foram feitos a 0,020 e 0,050 V s^{-1}. Já os ensaios potenciodinâmicos foram realizados a 0,020 V s^{-1}.

No procedimento de voltametria de redissolução anódica, o UME de Pt foi potenciostatizado durante 60 s a –0,20 V para minimizar a formação de hidrogênio adsorvido (H_{ads}) e H_2, e então foi varrido a 0,005 V s^{-1} entre –0,20 e 0,60 V.

Entre cada experimento, um pulso anódico de 0,60 V foi imposto ao UME de Pt três ou quatro vezes por aproximadamente um minuto para efetuar a sua limpeza. Algumas vezes houve necessidade de deixar o UME repousando durante a noite em uma mistura de H_2SO_4 e HNO_3 1:1 para obter resultados reprodutíveis.

Em todos os experimentos utilizou-se uma Gaiola de Faraday.

II.11. DETERMINAÇÃO DO RAIO DO UME

O raio do ultramicroeletrodo foi determinado através de voltametria linear para uma solução 10^{-3} M de ferroceno (Fc), medindo-se o valor da corrente limite. Conhecendo-se a concentração e o coeficiente de difusão do ferroceno (2,5 x 10^{-5} cm^2 s^{-1}), o raio pode ser calculado a partir da equação [I.7].[82]

II.12. DETECÇÃO DE Cu^{2+} POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

Para confirmar os resultados voltamétricos obtidos através do UME de Pt, algumas das soluções ácidas de Cu^{2+} foram também analisadas por espectrometria de absorção atômica em um Espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo 703.

Escalas de padrões de íons Cu^{2+} entre $0,5 \times 10^{-4}$ e $1,9 \times 10^{-4}$ M foram preparadas em H_2SO_4 $5,0 \times 10^{-3}$ M com água bi-destilada a partir da mesma matriz utilizada nos experimentos voltamétricos.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1. INTRODUÇÃO

Os resultados obtidos experimentalmente neste trabalho são relatados a seguir.

A fim de desenvolver uma técnica de monitoramento dos íons Cu^{2+} foi inicialmente realizado um estudo por voltametria linear com um UME de Pt, na faixa de concentrações de interesse.

Os ultramicroeletrodos são sensores adequados para efetuar o monitoramento principalmente porque possibilitam a realização de medidas sem a adição de eletrólito suporte e em volumes muito pequenos de amostra.

Havendo indicações na literatura de que ocorrem modificações na estrutura da Pt por formação de compostos intermetálicos, foram realizados ensaios potenciodinâmicos a fim de examinar mais detalhadamente estas modificações.

Adicionalmente, para permitir a detecção de íons Cu^{2+} **"in situ"**, foi estudado o processo voltamétrico de redissolução anódica.

Por outro lado, os processos de remoção dos íons Cu^{2+} foram estudados empregando eletrodos de Pt-PPy^0 por reação espontânea do Cu^{2+} sobre polipirrol previamente reduzido e por eletrodeposição no mesmo eletrodo e em carbono vítreo reticulado.

Com o objetivo de desenvolver uma técnica aplicável para tratamento de efluentes **" in situ"**, todos os ensaios de remoção foram realizados em presença de O_2 dissolvido.

III.2. MÉTODOS DE DETECÇÃO DOS ÍONS Cu^{2+}

Com o objetivo de acompanhar a variação na concentração dos íons Cu^{2+} que ocorre durante o tratamento de remoção foram estudadas três técnicas eletroanalíticas, que serão discutidas a seguir. Estas técnicas são semi-quantitativas pois efeitos de matriz e interferentes não foram estudados.

III.2.1. Detecção por Voltametria Linear

As soluções diluídas de Cu^{2+} foram analisadas por voltametria linear, usando um UME de disco de Pt. A fim de evitar um depósito maciço de cobre sobre este, que mudaria a sua área e diminuiria a reprodutibilidade do método, empregaram-se velocidades de varredura relativamente rápidas.[83,84] Observou-se que o valor da corrente limite de difusão teórica no estado estacionário para o UME, $\mathbf{i_L}$, calculada através da equação [I.7], coincide com o valor experimental.

A Figura 3 mostra os voltamogramas lineares obtidos para as soluções desaeradas de H_2SO_4 5,0 x 10^{-3} M (curva **a**), Cu^{2+} 0,9 x 10^{-4} M (curva **b**) e Cu^{2+} 1,9 x 10^{-4} M (curva **c**) em H_2SO_4 5,0 x 10^{-3} M. O potencial foi varrido entre 0,40 e –0,30 V a 0,020 V s^{-1}.

Observa-se que a solução de H_2SO_4 apresenta apenas uma onda de redução sobre Pt com $\mathbf{E_{1/2}}$ = -0,10 V, que corresponde a H^+/H_{ads} e aparece antes do desprendimento de H_2 que começa em –0,20 V.[24]

As soluções diluídas de Cu^{2+} apresentaram apenas uma onda de redução a Cu^0 com um $\mathbf{E_{1/2}}$ = -0,12 V, precedida de pré-ondas de pequena intensidade.

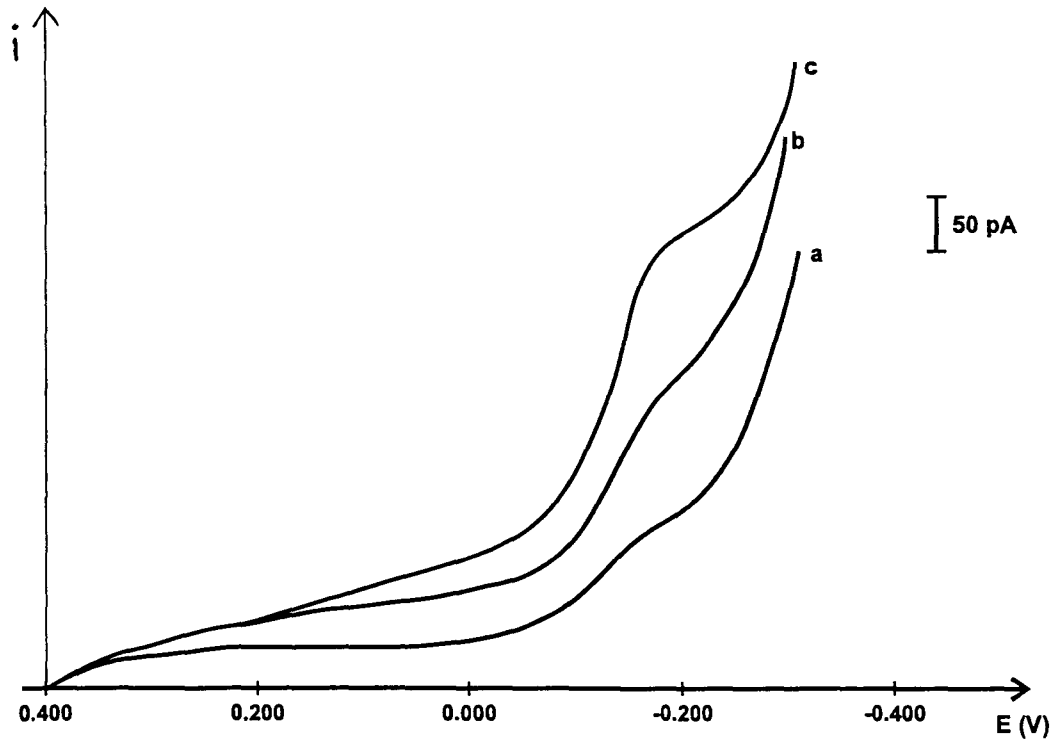

FIGURA 3: Voltamograma Linear de soluções desaeradas de Cu^{2+} em um UME de disco de Pt de 2 μm de raio. a) H_2SO_4 5,0 x 10^{-3} M; b) 0,9 x 10^{-4} M; c) 1,9 x 10^{-4} M. Velocidade de varredura: 0,020 V s^{-1}.

Para confirmar os dados obtidos com o UME, realizou-se análise por absorção atômica, cujos resultados estão mostrados na Tabela I.

TABELA I: Variação da corrente limite e da absorvância com a concentração de íons Cu^{2+}.

$[Cu^{2+}]$ (x 10^4 M)	i_L (nA) ± s	A ± s
0,5	0,12 ± 0,02	0,147 ± -------
0,9	0,17 ± 0,01	0,297 ± 0,002
1,2	0,18 ±0,03	0,364 ± 0,002
1,9	0,24 ± 0,01	0,599 ± 0,002

s = desvio padrão.

A partir dos valores da Tabela I construíram-se gráficos i_L x $[Cu^{2+}]$ (Figura 4) e A x $[Cu^{2+}]$ (Figura 5) que evidenciam a relação linear existente em ambos os métodos.

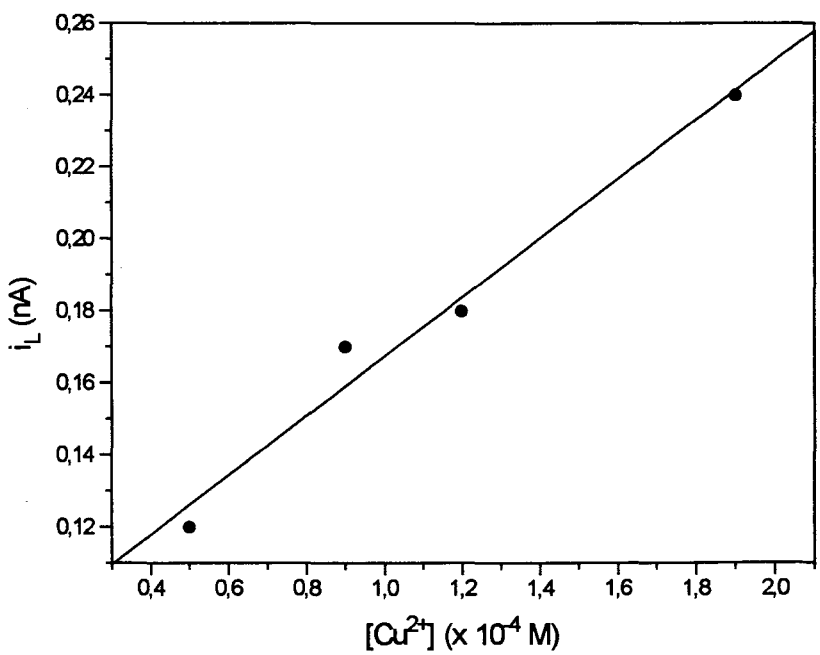

FIGURA 4: Variação da corrente limite de difusão com a concentração dos íons Cu^{2+} para soluções desaeradas em H_2SO_4 5,0 x 10^{-3} M. Coeficiente de correlação = 0,9880; coeficiente linear = 0,0849; coeficiente angular = 0,0823.

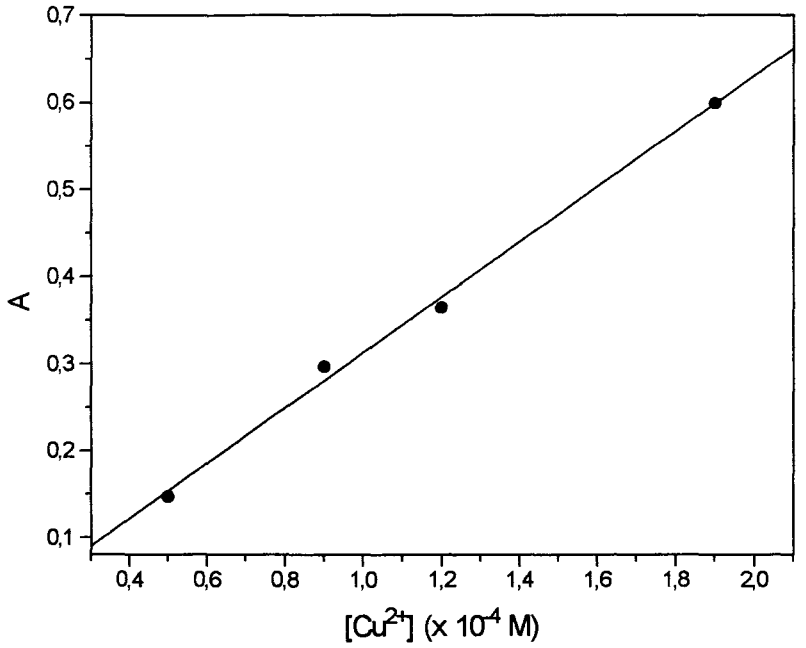

FIGURA 5: Variação da absorvância com a concentração dos íons Cu^{2+} para soluções desaeradas em H_2SO_4 5,0 x 10^{-3} M.
Coeficiente de correlação = 0,9979; coeficiente linear = -0,0057; coeficiente angular = 0,3177.

Apesar da relação linear entre a corrente limite de difusão e a concentração dos íons Cu^{2+}, observou-se que esta corrente diminui lentamente com o número de experimentos. Isto é devido à formação gradual de compostos intermetálicos muito estáveis entre a Pt e o cobre depositado.[85-87]

A determinação da concentração dos íons Cu^{2+} remanescentes na solução por voltametria linear em solução desaerada, tem como principal inconveniente a impossibilidade de monitorar a reação **"in situ"**, pois é necessário remover o O_2 dissolvido antes de realizar a varredura, o que seria inviável industrialmente. Além disso, devido à diminuição na corrente limite com o número de medidas, tornou-se imperativo um estudo mais profundo dos mecanismos de deposição do cobre sobre a superfície da Pt como será visto a seguir.

III.2.2. Detecção por Voltametria Potenciodinâmica

III.2.2.1. Experimentos em soluções desaeradas

O ciclo voltamétrico obtido para um eletrodo de Pt em solução desaerada de ácido sulfúrico é bem conhecido. Dois picos de adsorção de hidrogênio são observados em Pt policristalina.[24]

No presente estudo, o ciclo potenciodinâmico de uma solução de H_2SO_4 5,0 x 10^{-3} M em um UME de disco de Pt para uma velocidade de varredura de 0,020 V s^{-1} mostrou apenas uma onda em –0,10 V. Esta corresponde a H^+/H_{ads} e aparece antes do desprendimento de hidrogênio que começa em –0,20 V. Entretanto, na varredura reversa dois pequenos picos de dessorção do hidrogênio são observados entre 0,00 e –0,35 V.[24]

A Figura 6 mostra os voltamogramas potenciodinâmicos obtidos para soluções diluídas de Cu^{2+} 0,3 x 10^{-4}; 0,6 x 10^{-4} e 2,0 x 10^{-4} M em H_2SO_4 5,0 x 10^{-3} M. Na varredura catódica, os voltamogramas têm em comum uma onda entre 0,60 e 0,30 V e uma acentuada elevação da corrente em potenciais mais negativos do que –0,20 V. A onda de deposição do cobre é bem definida para a solução de 2,0 x 10^{-4} M a –0,10 V, enquanto que para concentrações mais baixas ela está superposta à redução do íon hidrogênio. Uma pequena onda entre 0,10 e 0,00 V é observada apenas para a solução de 2,0 x 10^{-4} M.

Na varredura reversa, os três voltamogramas mostram dois picos anódicos, um ao redor de –0,20 V e outro entre 0,40 e 0,60 V. Entretanto, enquanto o pico de oxidação do cobre praticamente não aparece para soluções de 0,3 x 10^{-4} M, ele aparece em –0,01 V para a solução de 0,6 x 10^{-4} M e em 0,03 V para a de 2,0 x 10^{-4} M. Novamente, um pequeno pico ao redor de 0,15 V é observado somente para a solução de 2,0 x 10^{-4} M.

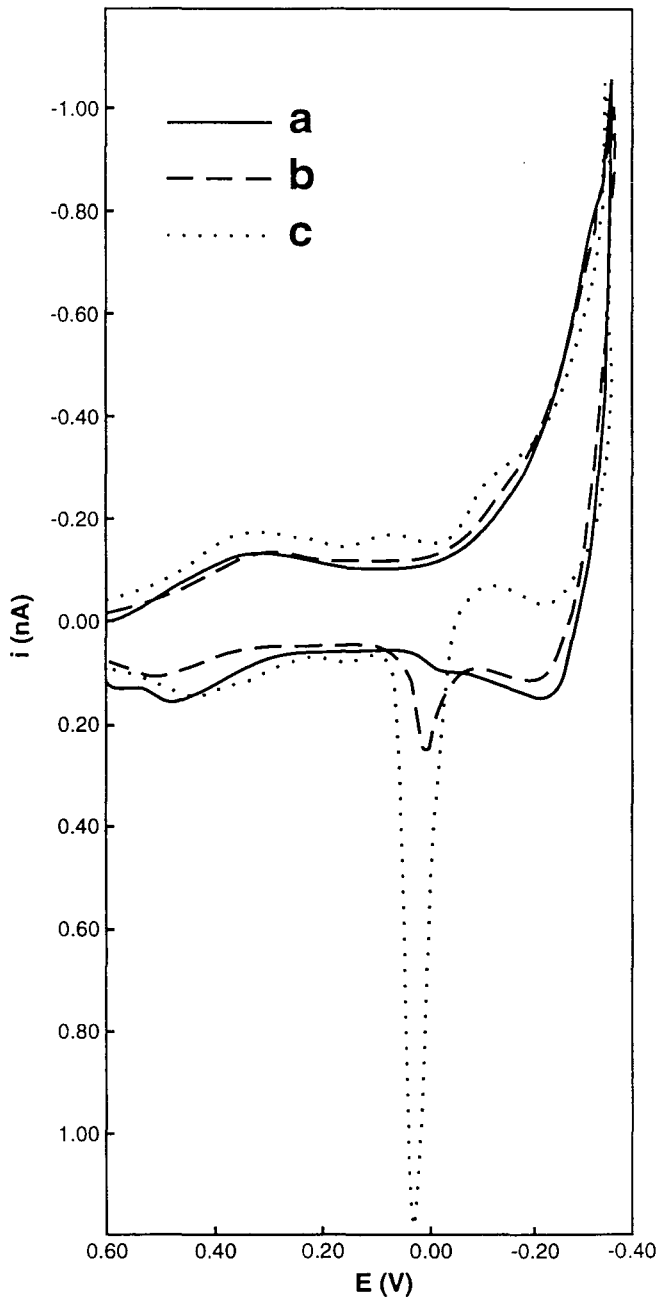

FIGURA 6: Voltamograma potenciodinâmico de uma solução desaerada de Cu^{2+} em H_2SO_4 5,0 x 10^{-3} M em um UME de disco de Pt de 2 μm de raio. a) 0,3 x 10^{-4} M; b) 0,6 x 10^{-4} M; c) 2,0 x 10^{-4} M. Velocidade de varredura: 0,020 V s^{-1}.

A superposição dos processos de deposição de cobre e H^+/H_{ads} em soluções ácidas diluídas de Cu^{2+} ocorre entre 0,06 e –0,14 V em H_2SO_4,[88] a quantidade de H_{ads} diminui com o aumento do tempo de deposição do cobre. Enquanto a camada de H_{ads} forma-se rapidamente a –0,14 V, apenas uma pequena quantidade de cobre se deposita devido ao controle por transporte de massa. Aumentando o tempo de deposição ou a concentração de Cu^{2+}, reduz-se a adsorção do hidrogênio na Pt, porque os átomos de Cu estão mais fortemente ligados do que os de H. Este comportamento está evidenciado claramente na Figura 6.

De acordo com os dados da literatura, a primeira onda catódica nos voltamogramas da Figura 6 pode ser atribuída à adsorção da monocamada de cobre no UME de Pt e a onda entre 0,10 e 0,00 V que aparece apenas para a solução de 2,0 x 10^{-4} M é atribuída à formação de um filme fino de cobre sobre a camada adsorvida. A elevação da corrente que começa em potenciais mais negativos do que –0,20 V deve corresponder à redução do Cu^{2+} superposta à adsorção do hidrogênio e talvez a algum desprendimento de H_2.

O pico anódico em –0,20 V parece corresponder à dessorção do hidrogênio e a onda entre 0,40 e 0,60 V resulta da remoção da camada de cobre adsorvida na superfície da platina. Como pode ser observado, somente a solução de 2,0 x 10^{-4} M mostra o pico de remoção do filme fino de cobre em 0,15 V.

Nestes experimentos, o papel de eletrólito suporte desempenhado pelo H_2SO_4 com relação aos íons cúpricos é acentuado devido à razão das concentrações de H^+ para Cu^{2+} variar de 332 para soluções de 0,3 x 10^{-4} M a 50 para soluções 2,0 x 10^{-4} M. Portanto, o decréscimo de transporte de massa por migração diminui significativamente a quantidade de cobre depositada a 0,020 V s^{-1}, especialmente para as soluções 0,3 x 10^{-4} M em Cu(II).[89] Além disso, o coeficiente de difusão limite para o H^+ em água (8,9 x 10^{-5} cm^2 s^{-1})[90] é mais do que 10 vezes superior ao do Cu^{2+} (6,7 x 10^{-6} cm^2 s^{-1}),[91] então a corrente limite de difusão para a deposição do cobre é extremamente baixa quando comparada à de desprendimento do hidrogênio.

Portanto, dependendo da área do eletrodo, do tempo de deposição e da concentração relativa de íons Cu^{2+} e H^+, a onda de redução do Cu^{2+} pode não ser observada em um UME de Pt em soluções diluídas.

Para altas velocidades de varredura, como por exemplo 0,050 e 0,100 V s^{-1}

(Figura 7) e soluções mais concentradas, verificam-se ondas catódicas bem definidas de adsorção e formação de filme fino de cobre. Na varredura reversa, como esperado, o pico de dissolução do cobre diminui com o aumento da velocidade, pois o tempo de permanência no potencial de deposição do cobre é menor. Por outro lado, as correntes de oxidação da dessorção do hidrogênio e da camada de cobre adsorvida aumentam linearmente com o aumento da velocidade de varredura.

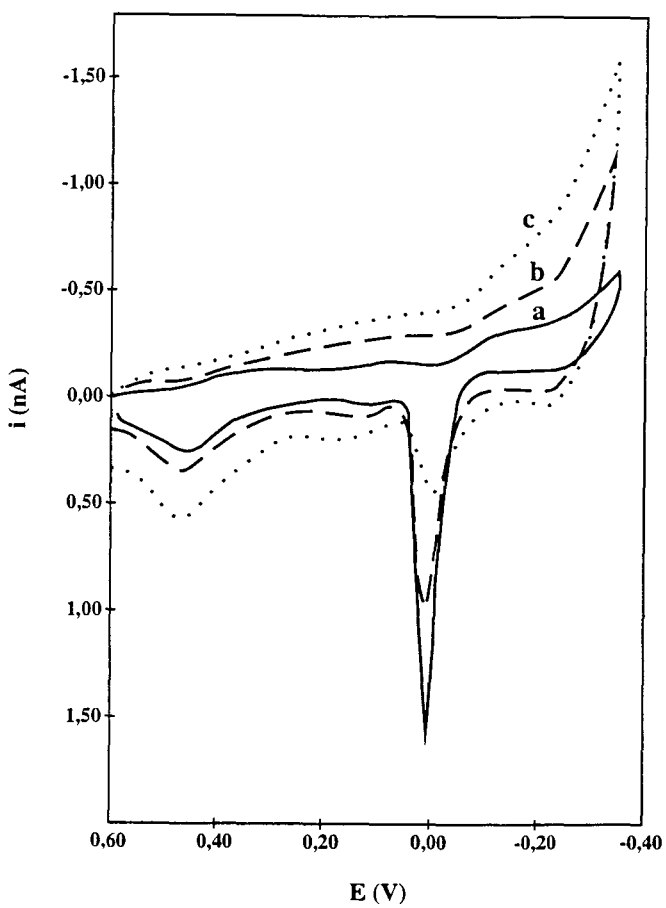

FIGURA 7: Voltamograma potenciodinâmico de uma solução desaerada de Cu^{2+} 2,0 x 10^{-4} M em H_2SO_4 5,0 x 10^{-3} M em um UME de disco de Pt de 2 μm de raio. a) 0,020 V s^{-1}; b) 0,050 V s^{-1}; c) 0,100 V s^{-1}.

III.2.2.2. Experimentos em soluções aeradas

O voltamograma para a redução do oxigênio em um UME de Pt foi obtido para uma solução de H_2SO_4 5,0 x 10^{-3} M na temperatura ambiente (ao redor de 20°C) sem determinar a concentração de O_2 dissolvido. Uma onda catódica bem definida com uma corrente limitada por difusão foi observada a $\mathbf{E_{1/2}}$ = 0,30 V.

Em eletrodos de platina polida a corrente de redução do oxigênio é proporcional à concentração de O_2 ou à sua pressão parcial acima da solução, sendo a reação termodinamicamente possível a potenciais abaixo de 0,80 V vs. ECS, o qual pode ser calculado através da equação:[92]

$$\mathbf{E = 1{,}23 + 0{,}015\ (\log[O_2] + \log[H^+]^4)} \qquad [III.1]$$

O alto sobrepotencial detectado no valor experimental de $\mathbf{E_{1/2}}$ é atribuído à relativamente forte adsorção sobre a Pt dos ânions hidrogenossulfato ligados tetraedricamente.[93]

Para soluções de Cu^{2+} 2,0 x 10^{-4} M é observado um pico de corrente para a redução de O_2 ao redor de 0,10 V (Figura 8), enquanto as ondas de redução do Cu^{2+} e do próton hidratado estão superpostas a potenciais abaixo de –0,20 V. Na varredura reversa, observa-se que o pico de oxidação do cobre é muito menor do que em soluções desaeradas e que um pequeno ombro catódico aparece na faixa do potencial de redução do oxigênio.

O depósito denso de cobre praticamente não é afetado pelo oxigênio dissolvido em meio ácido,[94-96] já que, mesmo na varredura anódica, não há formação de CuO em pH 2.[97] Comparando os voltamogramas das soluções aerada e desaerada na Figura 8, pode-se observar que a deposição em subpotencial do Cu^{2+} e a formação do filme fino, assim como a redução do oxigênio ocorrem na mesma faixa de potenciais, o que foi evidenciado pelo aumento da corrente catódica em soluções aeradas. Na varredura reversa, após o pico de oxidação do depósito denso de cobre, o pico catódico de redução do oxigênio reaparece como um ombro a 0,45 V, um potencial mais anódico do que na varredura direta e com uma corrente muito menor. Lembrando que a baixas velocidades de varredura os ultramicroeletrodos mostram voltamogramas de estado estacionário para espécies

eletroativas dissolvidas (ítem.I.5), este comportamento parece indicar que a camada de cobre dessorve a potenciais mais positivos em soluções aeradas, conforme foi observado experimentalmente. Além disso, o oxigênio é reduzido a velocidades muito menores no cobre adsorvido do que na Pt nua.[95,96] Portanto, a diminuição do pico de redução do O_2 na varredura reversa da Figura 8 é uma evidência de que a natureza da superfície do eletrodo mudou quando comparada à varredura direta.

Como resultado da redução simultânea do oxigênio dissolvido, dos íons cúpricos e dos íons hidrogênio em potenciais mais negativos do que –0,10 V, uma quantidade menor de cobre é depositada no eletrodo e em conseqüência o pico de oxidação do metal é menor do que em soluções desaeradas.

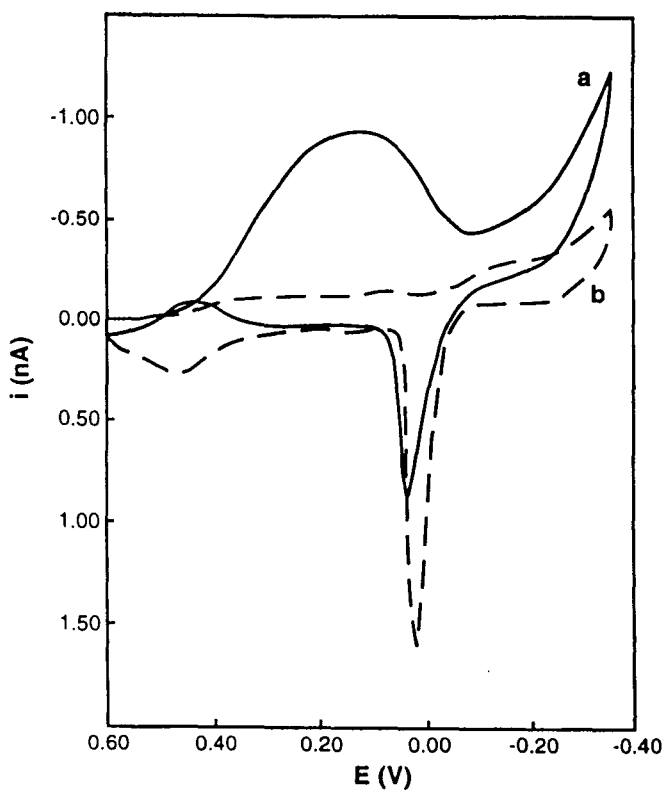

FIGURA 8: Voltamograma potenciodinâmico para uma solução de Cu^{2+} 2,0 x 10^{-4} M em H_2SO_4 5,0 x 10^{-3} M em um UME de disco de Pt de 2 μm de raio. a) solução aerada; b) solução desaerada. Velocidade de varredura.: 0,020 V s^{-1}.

III.2.2.3. Experimentos em soluções desaeradas com adição de eletrólito suporte

A adição de $KClO_4$ 0,1 M às soluções diluídas de Cu^{2+} diminui o pico de oxidação do cobre depositado. Como mostrado na Figura 9, ele diminui ao redor de 25% (média de 4 experimentos) para concentrações de 2,0 x 10^{-4} M, este efeito torna-se menos evidente quando a concentração de Cu^{2+} diminui. É também significativo que o valor da corrente de pico para a oxidação da camada de cobre adsorvida não muda na presença de eletrólito suporte. Em soluções muito diluídas de Cu^{2+}, o eletrólito suporte é mais efetivo na diminuição da corrente catódica de redução do H^+ pois o transporte por migração dos íons Cu^{2+} já está diminuído pela concentração muito alta de íons hidrogênio.

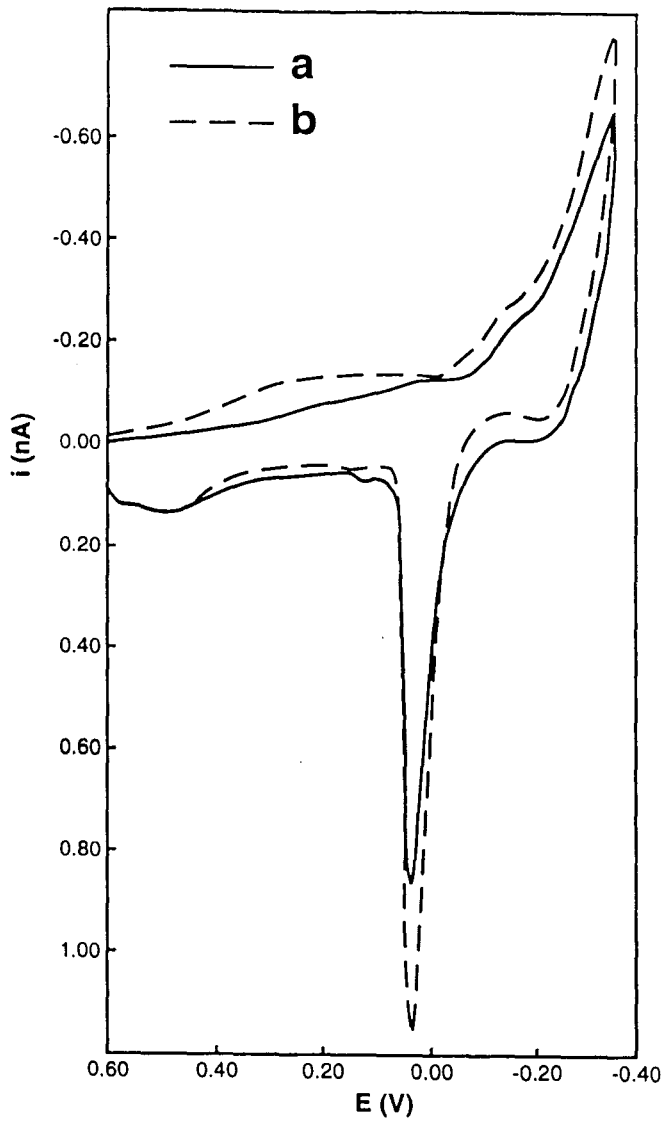

FIGURA 9: Voltamograma potenciodinâmico para uma solução desaerada de Cu^{2+} 2,0 x 10^{-4} M em H_2SO_4 5,0 x 10^{-3} M em um UME de disco de Pt de 2 μm de raio. a) na presença de $KClO_4$ 0,1 M; b) sem eletrólito suporte. Velocidade de varredura: 0,020 V s^{-1}.

III.2.2.4. Experimentos em soluções aeradas com adição de eletrólito suporte

Como no caso das soluções desaeradas, a adição de $KClO_4$ às soluções aeradas diluídas de Cu^{2+} diminui a corrente do pico de oxidação do depósito de cobre. Para as soluções 2,0 x 10^{-4} M ele é 15% menor em relação à solução sem $KClO_4$. O efeito do eletrólito suporte na diminuição das correntes de migração no voltamograma torna-se menos evidente quando a concentração de Cu^{2+} diminui. Contudo o valor da corrente de pico para a oxidação da camada de cobre adsorvida não muda na presença de eletrólito suporte. Por outro lado, para qualquer concentração de Cu^{2+} a corrente de redução do oxigênio diminui em aproximadamente 30% com a adição de eletrólito.

Os experimentos descritos acima levam a concluir que o compromisso entre a reprodutibilidade das correntes limite e a velocidade de varredura, resulta em correntes limite de redução de Cu^{2+} muito baixas em soluções diluídas. Portanto, a aplicabilidade da técnica potenciodinâmica **"in situ"** fica limitada a concentrações relativamente altas, acima de 0,6 x 10^{-4} M.

III.2.3. Detecção por Voltametria de Redissolução Anódica

Análises **"in situ"** devem levar em consideração a diminuição da corrente do pico de oxidação do cobre devido à presença de oxigênio dissolvido, especialmente para altas concentrações de Cu^{2+}. O depósito denso de cobre foi obtido de soluções de Cu^{2+} 0,3 x 10^{-4} M; 0,8 x 10^{-4}; 1,2 x 10^{-4} e 1,6 x 10^{-4} M em um UME de Pt. Para garantir sensibilidade a baixas concentrações de Cu^{2+} e, simultaneamente, evitar o desprendimento de hidrogênio, um tempo de apenas 60 s em um potencial aplicado de –0,20 V foi utilizado para a deposição dos íons Cu(II). A seguir efetuou-se a varredura a 0,005 V s^{-1} de –0,20 a 0,60 V, ocorrendo a dissolução do cobre.

No voltamograma de redissolução anódica mostrado na Figura 10 para uma solução aerada de Cu^{2+} 1,2 x 10^{-4} M na presença de $KClO_4$ 0,1 M, o pico de dissolução do cobre é observado em 0,03 V e o pequeno pico de redução do oxigênio ao redor de 0,40 V. Além disso, um ombro que aparece entre –0,10 e –0,20 V é provavelmente devido à dessorção do hidrogênio, embora as correntes

catódicas e anódicas estejam superpostas nesta faixa de potencial. Observou-se ainda nos experimentos de redissolução anódica que o pico de oxidação do cobre é deslocado para potenciais mais positivos com o aumento da concentração de Cu^{2+}.

Nas soluções aeradas, a corrente correspondente à redução do oxigênio é muito pequena, esta característica já discutida no ítem III.2.2.2, é outra evidência da camada de cobre adsorvida na platina nesta região de potencial.

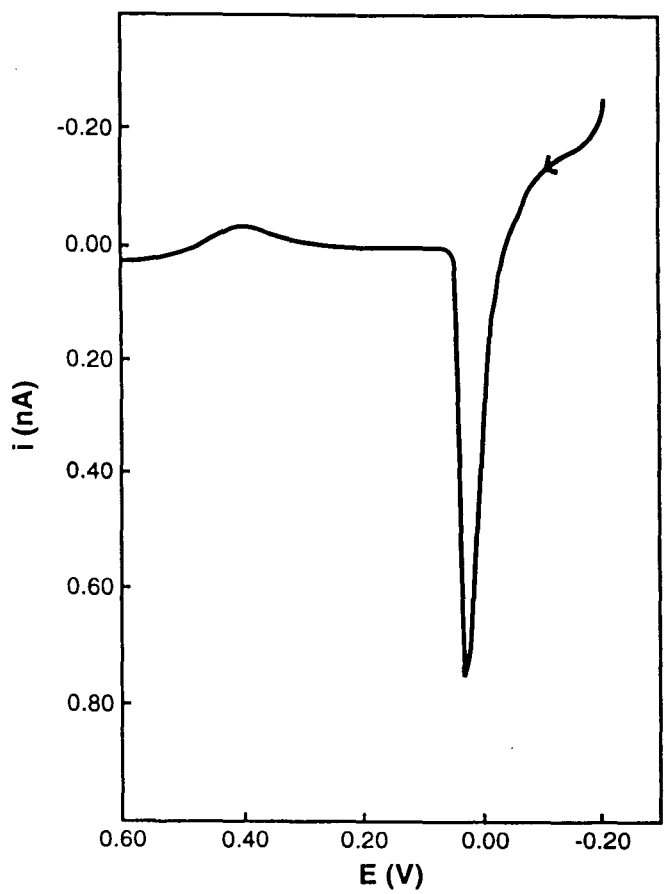

FIGURA 10: Voltamograma de redissolução anódica para uma solução aerada de Cu^{2+} 1,2 x 10^{-4} M em H_2SO_4 5,0 x 10^{-3} M na presença de $KClO_4$ 0,1 M, em um UME de disco de Pt de raio 2 μm. Velocidade de varredura: 0,005 V s^{-1}, potencial de deposição: -0,20 V, tempo de deposição: 60 s.

INSTITUTO DE QUÍMICA/UFRGS
BIBLIOTECA

A Tabela II resume os resultados da voltametria de redissolução anódica em soluções aeradas e desaeradas, com e sem adição de eletrólito suporte. As alturas das correntes de pico foram medidas a partir da tangente do pé da curva de stripping. Como esperado, as curvas obtidas a partir de soluções sem $KClO_4$ (colunas **A** e **C**) mostram uma pobre linearidade devido ao transporte de massa por migração não uniforme nas diferentes soluções. Com a adição de $KClO_4$, a relação i_p vs. $[Cu^{2+}]$ torna-se linear, independentemente da presença ou não de O_2.

TABELA II: Variação da corrente de pico para a oxidação do cobre na voltametria de redissolução anódica de Cu^{2+} em H_2SO_4 5,0 x 10^{-3} M. A) solução aerada, sem $KClO_4$; B) solução aerada, com $KClO_4$ 0,1 M; C) solução desaerada, sem $KClO_4$; D) solução desaerada, com $KClO_4$ 0,1 M.

	A	B	C	D
$[Cu^{2+}]$ (x 10^4 M)	i_p (nA) ± s	i_p (nA) ± s	i_p (nA) ± s	i_p (nA) ± s
0,3	0,33 ± 0,03	0,23 ± 0,02	0,15 ± 0,04	0,16 ± 0,01
0,8	0,80 ± 0,06	0,50 ± 0,04	0,59 ± 0,14	0,47 ± 0,02
1,2	0,86 ± 0,07	0,85 ± 0,06	0,80 ± 0,19	0,85 ± 0,04
1,6	1,21 ± 0,10	1,00 ± 0,07	1,16 ± 0,34	0,90 ± 0,04

s = desvio padrão

A curva de calibração feita a partir da coluna **B** para soluções aeradas de Cu^{2+} com $KClO_4$ 0,1 M, é mostrada na Figura 11.

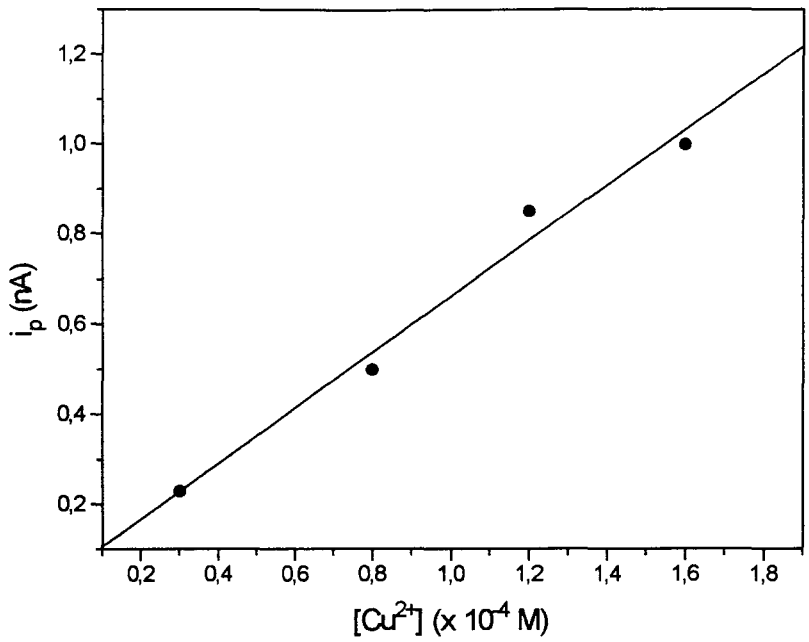

FIGURA 11: Variação da corrente de pico de redissolução anódica com a concentração dos íons Cu^{2+} na presença de $KClO_4$ 0,1 M e H_2SO_4 5,0 x 10^{-3} M. Soluções aeradas. Coeficiente de correlação = 0,9907; coeficiente linear = 0,0421; coeficiente angular = 0,6183

III.3. ELETROPOLIMERIZAÇÃO DOS FILMES DE Ppy

III.3.1. Síntese dos filmes de PPy

A eletropolimerização dos filmes de PPy foi realizada através do método potenciostático devido à facilidade de operação.[61]

O potencial a ser aplicado foi escolhido com base nos experimentos de Castagno[98] que realizou estudos de voltametria cíclica e verificou que o valor mais indicado é 0,90 V. Este potencial corresponde a um valor próximo ao do pico de oxidação do monômero, que é o mais adequado para a polimerização.[57,61]

Durante a oxidação do pirrol (ver ítem I.6.2) origina-se uma carga positiva que fica dispersa sobre três ou quatro dos seus anéis, sendo que a eletroneutralidade do polímero deve ser alcançada pela inserção do ânion presente no eletrólito usado,[69] neste caso, cloreto. O filme no estado oxidado apresenta-se provavelmente como PPy^{+}/Cl^{-}.

Foram realizados dois procedimentos com diferentes tempos de polimerização. Para utilização do filme na redução de Cu^{2+} por eletrodeposição, o tempo de polimerização foi estabelecido em 5 minutos de modo a obter-se uma superfície de dimensões adequadas para proceder a reação. A espessura nominal calculada conforme a equação [II.1] é de 3,5 μm.

O tempo de polimerização de 30 minutos foi escolhido para garantir uma quantidade de polipirrol em grande excesso, favorecendo assim a redução espontânea dos íons Cu^{2+} pelo PPy^{0}.[98] Neste caso a espessura nominal é de 33 μm (ver ítem II.3).

A carga de polimerização foi calculada a partir da integração da curva corrente *versus* tempo (nos dois casos), que corresponde à expressão:

$$\mathbf{Q_{pol.} = i \times t} \qquad [III.2]$$

onde **i** é a corrente de eletrólise em mA e **t** o tempo em s.

III.3.2. Comportamento catódico dos filmes de PPy

O comportamento catódico do PPy foi estudado através da voltametria de varredura linear.

A curva voltamétrica obtida para filmes polimerizados por 30 minutos com 33 μm de espessura nominal é mostrada na Figura 12.

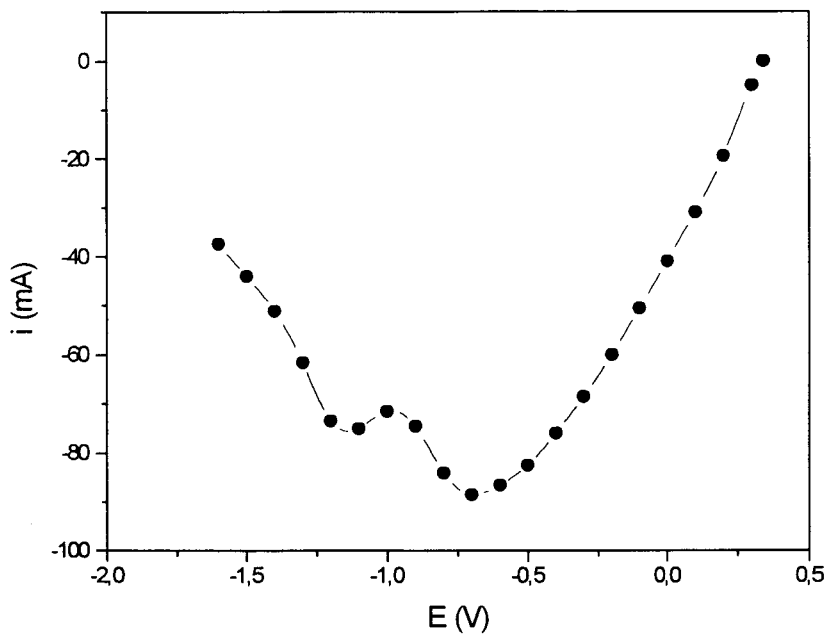

FIGURA 12: Voltamograma linear entre 0,34 e –1,60 V de um filme de PPy com 33 μm de espessura em solução de KCl 0,1 M. Velocidade de varredura: 0,020 V s^{-1}.

A Figura 12 é representativa da maior parte destes experimentos. De sete ensaios, em apenas um foi observado somente um pico catódico. Nos demais experimentos dois picos foram encontrados, sendo que os potenciais variaram entre –0,66 e –0,90 V para o primeiro pico catódico e entre –1,14 e –1,34 V para o segundo. A variação nos valores dos potenciais é atribuída ao estado da superfície do substrato, que pode ser modificada por espécies adsorvidas na Pt.[62,66]

De acordo com Silk e Tamm,[59] que estudaram o comportamento catódico de filmes de PPy dopados com cloreto, de espessura igual a 1 μm, o primeiro pico

corresponde principalmente à remoção de ânions da cadeia polimérica e o segundo deve-se à participação da inserção do cátion do eletrólito na matriz do polímero. Então, para o caso do PPy dopado com Cl^-, tem-se os mecanismos 1 e 2 abaixo:

Mecanismo 1 $\mathbf{PPy^+/Cl^- + e^- \rightarrow PPy^0 + Cl^-}$

Mecanismo 2 $\mathbf{PPy^+/Cl^- + e^- + K^+ \rightarrow PPy^0/Cl^-/K^+}$

onde PPy^+/Cl^- é a forma oxidada do PPy e $PPy^0/Cl^-/K^+$ assim como PPy^0 são a forma reduzida.

Os valores dos potenciais dos picos catódicos obtidos neste trabalho são mais negativos do que os obtidos por Silk e Tamm,[59] indicando que a maior espessura dos filmes possivelmente dificulta os processos de remoção e inserção dos íons.

Schmidt e Heitbaum[69] propõem que quando a forma oxidada do PPy contém íons pequenos como o cloreto, estes são liberados para a solução durante o processo de redução, predominando portanto o mecanismo 1 acima.

De acordo com os dados experimentais, o primeiro pico é o mais intenso, pois as interações entre o Cl^- e os anéis de pirrol são muito fracas.[69] Por outro lado, a inserção do cátion K^+, na matriz do polipirrol é necessária para compensar uma provável incompleta liberação do Cl^-.[70]

A Figura 13 mostra um voltamograma linear catódico característico de filmes polimerizados por 5 minutos com 3,5 μm de espessura nominal.

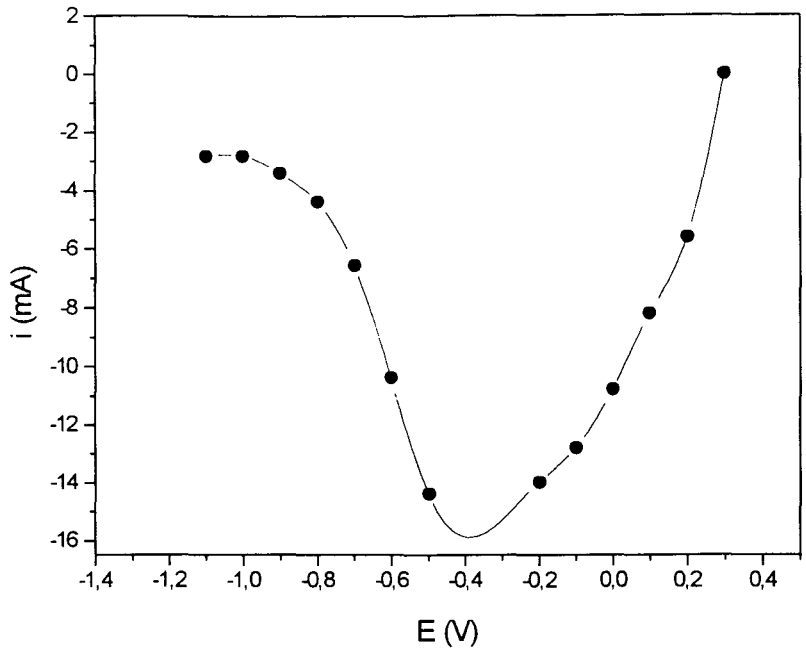

FIGURA 13: Voltamograma linear entre 0,30 e –1,10 V de um filme de PPy com 3,5 μm de espessura em solução de KCl 0,1 M. Velocidade de varredura: 0,020 V s^{-1}.

Observa-se nos quatro experimentos realizados que o potencial de pico catódico aparece entre –0,26 e –0,44 V e deve estar relacionado principalmente ao mecanismo 1 de redução, no qual ocorre a liberação do Cl^- da matriz polimérica.[59] Esta variação nos potenciais de pico catódico está relacionada às condições da superfície da Pt, conforme discutido acima.[62,66]

Por outro lado, o deslocamento do valor destes potenciais na direção mais positiva com relação aos filmes polimerizados por 30 minutos, parece ser devido à menor espessura do filme, pois quando os filmes são mais finos, os processos de difusão dos íons no interior da matriz polimérica são mais rápidos.[60,66,70]

As Tabelas III e IV relacionam os dados obtidos para a carga de polimerização (Q_1) e carga estocada após a polimerização (Q_2) para os filmes de 33 e 3,5 μm de espessura nominal, respectivamente. A carga estocada (Q_2) é definida como a carga necessária para reduzir o filme de PPy e foi determinada através da equação [III.2].

A determinação dos valores de Q_1 e Q_2 se fez necessária para avaliar a reprodutibilidade do processo.

TABELA III: Reprodutibilidade dos dados para a carga de polimerização (Q_1) e para a carga estocada após polimerização (Q_2) para filmes de PPy com 33 μm de espessura.

Ensaio	Q_1 (C)	Q_2 (C)
1	94,8	5,8
2	83,1	5,4
3	-	6,5
4	83,3	5,4
5	-	4,7
6	87,0	5,8
7	89,2	6,1

Q_1 = carga de polimerização

Q_2 = carga estocada após polimerização

TABELA IV: Reprodutibilidade dos dados para a carga de polimerização (Q_1) e para a carga estocada após polimerização (Q_2) para filmes de PPy com 3,5 μm de espessura.

Ensaio	Q_1 (C)	Q_2 (C)
1	8,40	0,61
2	-	0,53
3	8,89	0,58
4	7,74	0,60

Q_1 = carga de polimerização

Q_2 = carga estocada após polimerização

Observa-se a partir dos dados das Tabelas III e IV que a carga estocada (Q_2), corresponde a aproximadamente 7,0% da carga de polimerização (Q_1), sendo que a carga restante está envolvida na formação do polímero.[57]

Os valores da carga de polimerização (Q_1) para os dois casos, apresentam variações em torno de 14%, que devem estar relacionadas às condições de superfície da Pt,[62,66] assim como à nucleofilicidade do solvente, pois solventes nucleofílicos como a água podem reagir com os cátions radical eletrogerados do pirrol e formar produtos indesejáveis que são eletroquimicamente inativos.[64,72,74]

Após a eletropolimerização, os filmes de PPy com 33 e 3,5 μm de espessura foram reduzidos a –0,90 V em KCl 0,1 M por 30 e 15 minutos, respectivamente.

Para os filmes de 3,5 μm de espessura, realizou-se voltametria de varredura linear catódica após a redução. A Figura 14 mostra uma das quatro curvas obtidas.

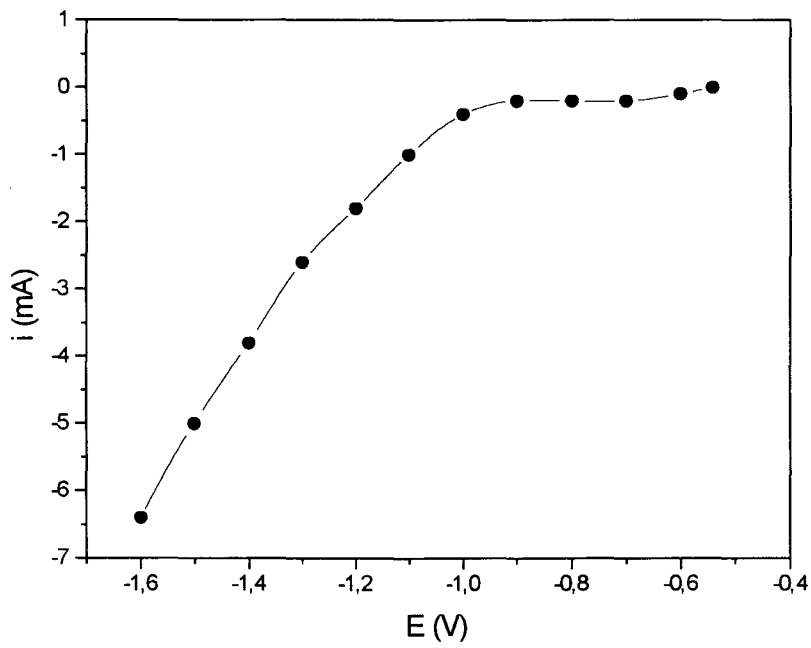

FIGURA 14: Voltamograma linear entre –0,54 e –1,60 V de um filme de PPy com 3,5 μm de espessura após redução a –0,90 V por 15 minutos, em solução de KCl 0,1 M. Velocidade de varredura: 0,020 V s^{-1}.

Uma carga remanescente média de 0,07 C foi encontrada, indicando que o filme de PPy^0 retém aproximadamente 12% da carga estocada após a polimerização (Q_2 - Tabela IV), mesmo depois da aplicação de um potencial bastante negativo. Este resultado está de acordo com Diaz e colaboradores,[57] que também não conseguiram reduzir filmes com espessura de 1 μm ou mais, apesar de terem mantido o potencial na região catódica por 1 hora.

III.4. REDUÇÃO DE ÍONS Cu^{2+} SOBRE Pt-PPy^0

III.4.1. Estudo da reação espontânea entre Cu^{2+} e PPy^0

A reação entre o PPy^0 ($E^0 \approx$ -0,20 V vs. Ag/AgCl)[99] e os íons Cu^{2+} é termodinamicamente possível no potencial de circuito aberto:[11,12,68]

$$2\ PPy^0 + Cu^{2+} \rightarrow 2\ PPy^+ + Cu^0 \qquad [III.3]$$

Logo, estudou-se a remoção espontânea dos íons Cu^{2+} utilizando um filme de polipirrol eletrodepositado sobre Pt com 33 μm de espessura, previamente reduzido por 30 minutos a –0,90 V.[99]

Os resultados obtidos a partir da análise da concentração remanescente dos íons Cu^{2+} na solução por voltametria linear (ver ítem II.10)[100] estão mostrados na Tabela V.

TABELA V: Variação da corrente limite, da concentração remanescente de íons Cu^{2+} e do percentual de recuperação com o tempo, para a reação espontânea de Cu^{2+} com PPy^0.

Tempo de reação (min)	i_L (nA) ± s	[Cu^{2+}] final (x 10^4 M) ± s	% recuperação
0	0,24 ± 0,01	1,9 ± 0,1	-
30	0,23 ± 0,03	1,8 ± 0,2	5
60	0,21 ± 0,04	1,6 ± 0,3	16
90	0,14 ± 0,03	1,1 ± 0,2	42
120	0,08 ± 0,02	0,6 ± 0,2	68
150	0,08 ± 0,01	0,6 ± 0,1	68

s = desvio padrão

Observa-se a partir da Tabela V que a reação espontânea entre os íons Cu^{2+} e o PPy^0 é lenta, concordando com os dados já existentes na literatura.[12] Em 90 minutos de reação, alcança-se apenas 42% de eficiência de remoção dos íons Cu^{2+}. Um valor máximo de 68% é atingido em 120 minutos e estabiliza-se em 150 minutos.

A alta dispersão no desvio padrão[101] calculado é atribuída à diminuição da reprodutibilidade observada nas medidas eletroquímicas em ultramicroeletrodos, devido aos baixos níveis de corrente quando comparados aos eletrodos de tamanho convencional.[28] Adicionalmente, sabe-se que a reprodutibilidade dos filmes de PPy é também baixa, o que deve estar relacionado às condições de superfície da Pt, [62,66] assim como às reações paralelas já discutidas no ítem III.3.2.[64,72,74]

Apesar do valor relativamente alto de 68% de recuperação dos íons Cu^{2+} no final de 150 minutos de reação, não é possível observar visualmente a coloração característica de cobre metálico sobre o filme de PPy^0. Isto porque, após ter-se depositado em sítios oxidáveis na superfície do polímero, a reação só pode prosseguir em sítios de PPy^0 no interior do filme, o que pode explicar a baixa velocidade da reação espontânea.

Diaz e colaboradores[57] mostraram que a eletroatividade do polímero é o resultado tanto das reações de transferência de elétrons como do transporte iônico entre a solução e um número limitado de sítios no filme de PPy. Para que os íons cúpricos possam ser reduzidos no interior do filme, os ânions SO_4^{2-} devem entrar na estrutura polimérica para manter a eletroneutralidade do polímero e da solução. É provável então, que num filme espesso como o empregado neste trabalho, o transporte de íons SO_4^{2-} através da matriz polimérica seja o fator que limita a velocidade da reação, explicando assim a relativa lentidão do processo.

A Figura 15 mostra o gráfico da variação do percentual de recuperação dos íons Cu^{2+} com o tempo obtido a partir dos dados da Tabela V.

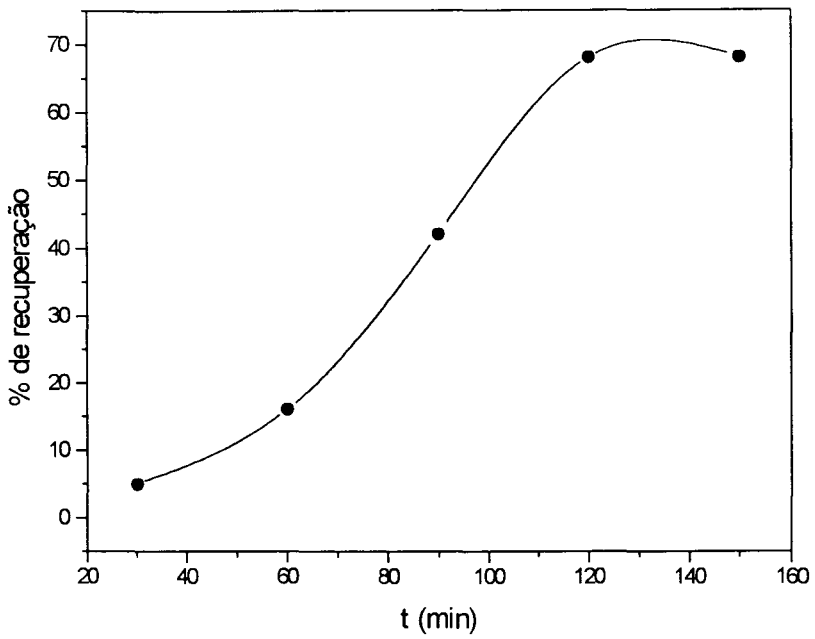

FIGURA 15: Variação do percentual de recuperação dos íons Cu^{2+} com o tempo para a reação espontânea com PPy^0.
$[Cu^{2+}] = 1,9 \times 10^{-4}$ M para t = 0.

Após a reação espontânea entre o PPy^0 e os íons Cu^{2+}, o potencial do eletrodo foi varrido linearmente em solução de KCl 0,1 M a fim de observar as diferenças ocorridas na sua estrutura, conforme mostra a Figura 16.

Sendo a quantidade de carga necessária para reduzir os íons Cu^{2+} de $1,9 \times 10^{-4}$ M para $0,6 \times 10^{-4}$ M igual a 0,36 C, então a carga média de 2,0 C encontrada no filme após a reação, evidencia que o polímero não foi completamente reduzido em 30 minutos.[52,57]

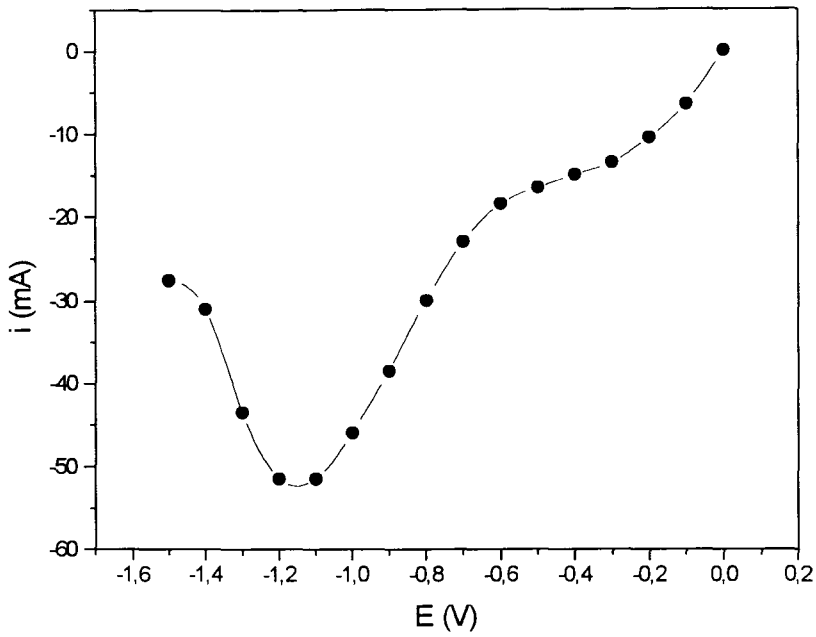

FIGURA 16: Voltamograma linear entre 0,00 e –1,50 V de um filme de PPy com 33 μm de espessura após reação com os íons Cu^{2+}, em solução de KCl 0,1 M. Velocidade de varredura: 0,020 V s^{-1}.

Após a reação com os íons Cu^{2+}, as curvas catódicas de uma série de sete experimentos mostram um ombro em torno de -0,40 V e um pico catódico cujo potencial varia entre –0,86 e –1,26 V. A variação no valor destes potenciais está provavelmente relacionada com as condições da superfície do eletrodo.[62,66] De acordo com Silk e Tamm,[59] analogamente aos mecanismos propostos em III.3.2, tem-se:

Mecanismo 1 $PPy^{+}/SO_4^{2-} + e^{-} + K^{+} \rightarrow PPy^{0}/SO_4^{2-}/K^{+}$

Mecanismo 2 $PPy^{+}/SO_4^{2-} + e^{-} \rightarrow PPy^{0} + SO_4^{2-}$

Comparando-se as Figuras 12 e 16, que correspondem respectivamente à varredura catódica em solução de KCl 0,1 M dos filmes de PPy com 33 μm de espessura após a polimerização e após reação em meio de SO_4^{2-}, verifica-se que o

primeiro pico na Figura 16 aparece em um potencial menos negativo e deve estar relacionado principalmente à entrada do K^+, pois o SO_4^{2-} sendo um ânion divalente e de baixa mobilidade difusional no filme necessita de um potencial mais negativo para ser liberado. Isto de fato foi observado experimentalmente, estando o segundo pico na Figura 16 deslocado na direção negativa quando comparado ao pico onde ocorre predominantemente a saída do Cl^- como evidenciado na Figura 12.[60,69,71]

III.4.2. Estudo da eletrodeposição de íons Cu^{2+} sobre eletrodos de Pt-PPy^0

Devido à lenta remoção dos íons Cu^{2+} através da reação espontânea com PPy reduzido, estudou-se a reação sob potencial aplicado. De acordo com os resultados encontrados no ítem III.3.2, confirmando que o polímero retém uma certa eletroatividade mesmo após um longo tempo de redução,[57] é possível polarizar o eletrodo de Pt-PPy^0 de modo a promover a eletrodeposição de Cu^{2+} sobre o filme de PPy reduzido. Considere-se ainda que a reação espontânea entre PPy^0 e Cu^{2+}, que ocorre simultaneamente à eletrodeposição, gera sítios positivamente carregados na matriz polimérica, favorecendo a polarização do eletrodo Pt-PPy^0.

Neste estudo, o filme de polipirrol eletrodepositado sobre Pt tem uma espessura nominal de 3,5 μm.

Os resultados obtidos a partir da análise da concentração remanescente dos íons Cu^{2+} na solução por voltametria linear (ver ítem II.10)[100] estão mostrados na Tabela VI e na Figura 17.

Observa-se que uma eficiência máxima de remoção de 63% é alcançada em 35 minutos de reação. Verifica-se também um decaimento exponencial com o tempo na concentração de Cu^{2+}, o que indica uma reação com cinética de pseudo-primeira ordem (Figura 18).[68]

TABELA VI: Variação da corrente limite, da concentração remanescente de íons Cu^{2+} e do percentual de recuperação com o tempo, para a eletrodeposição dos íons Cu^{2+} sobre PPy^0.

Tempo de reação (min.)	i_L (nA) ± s	$[Cu^{2+}]$ final (x 10^4 M) ± s	% recuperação
0	0,18 ± 0,01	1,9 ± 0,1	-
5	0,14 ± 0,02	1,5 ± 0,2	21
15	0,12 ± 0,02	1,2 ± 0,2	37
25	0,09 ± 0,01	0,9 ± 0,1	53
35	0,07 ± 0,01	0,7 ± 0,1	63
45	0,07 ± 0,01	0,7 ± 0,1	63

s = desvio padrão

Comparando-se as Tabelas V e VI, verifica-se que as correntes limite para a detecção de íons Cu^{2+} por voltametria de varredura linear em um UME de Pt diminuem lentamente com o número de experimentos (ver ítem III.2.1). Isto é observado por exemplo, para as soluções de Cu^{2+} 1,9 x 10^{-4} M nos diversos ensaios registrados.[85-87]

Por outro lado, o resultado obtido por espectrometria de absorção atômica para a eficiência de recuperação dos íons Cu^{2+} ao final de 45 minutos de reação foi de 54% ± 1%. O valor menor encontrado por EAA está provavelmente relacionado à diminuição na sensibilidade do método quando comparado ao de voltametria linear.[3]

Como esperado, na eletroredução de íons Cu^{2+} sob potencial aplicado, o desvio padrão[101] observado nos resultados é bastante uniforme, pois agora o fator predominante na reprodutibilidade do processo de remoção é o potencial de deposição e não mais a baixa reprodutibilidade dos filmes de PPy. Um potencial de deposição mais negativo provavelmente aceleraria a remoção dos íons cúpricos, mas haveria desprendimento de hidrogênio favorecendo o descolamento do filme do polímero da Pt. Além disso, haveria perda na eficiência da corrente pela competição do íon H^+.

Como observado visualmente, a deposição dos íons Cu^{2+} ocorre na superfície do PPy^0, pois, considerando-se que o filme utilizado nestes experimentos é espesso,[70] é mais provável ocorrer a eletrodeposição de Cu^{2+} sobre cobre metálico do que os íons Cu^{2+} difundirem através dos poros do PPy^0, sendo portanto muito improvável que os íons cúpricos depositem sobre a Pt.[52]

Comparando-se os resultados mostrados na Tabela VI com aqueles da Tabela V, verifica-se que a eficiência da reação de eletrodeposição dos íons Cu^{2+} em PPy^0 nas condições experimentais deste estudo, é equivalente à da remoção via reação espontânea.

A Figura 17 mostra o gráfico da variação do percentual de recuperação dos íons Cu^{2+} com o tempo, construído a partir da Tabela VI.

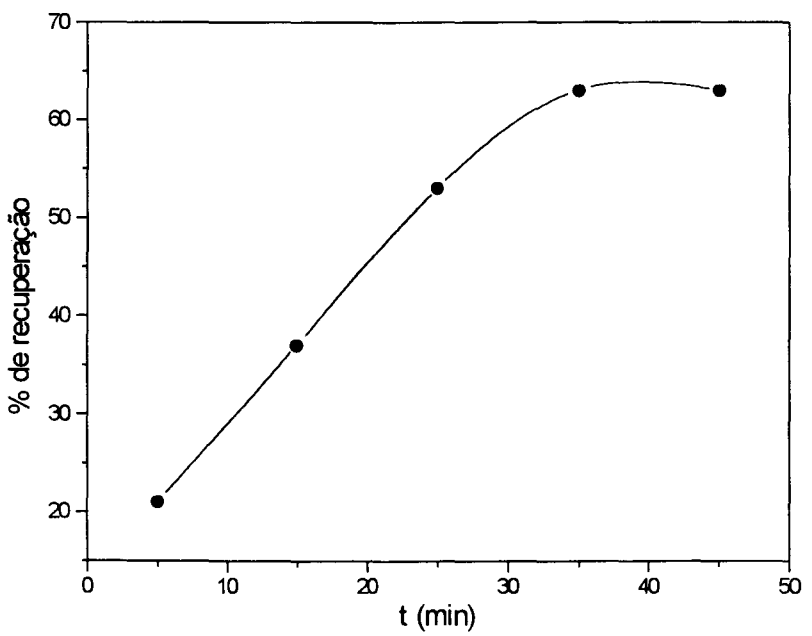

FIGURA 17: Variação do percentual de recuperação dos íons Cu^{2+} com o tempo para a eletrodeposição sobre PPy^0.
$[Cu^{2+}] = 1,9 \times 10^{-4}$ M para t = 0.

INSTITUTO DE QUÍMICA/UFRJ
BIBLIOTECA

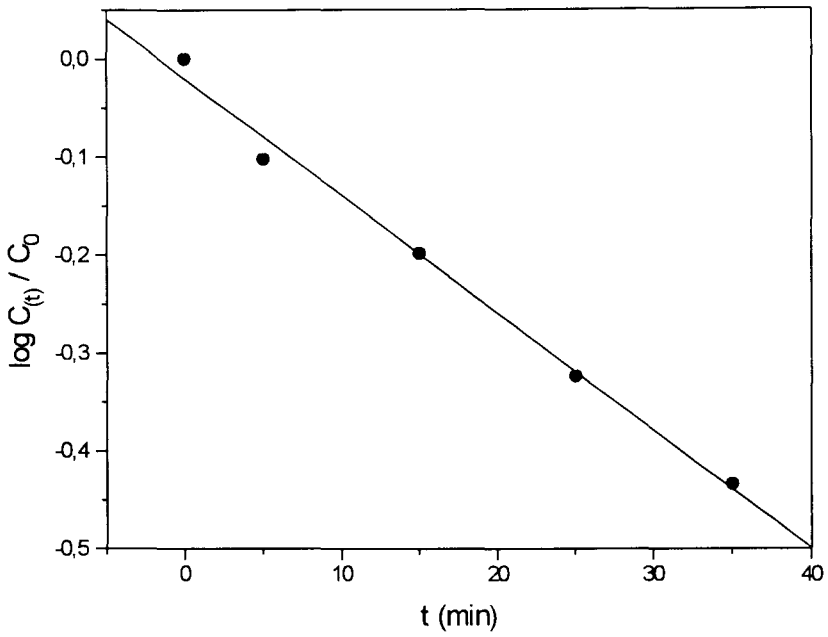

FIGURA 18: Variação do log [$C_{(t)}$ / C_0] com o tempo na eletrodeposição de Cu^{2+} sobre um filme de PPy^0 de 3,5 μm de espessura depositado sobre platina. Coeficiente de correlação = -0,9959; coeficiente linear = -0,0202; coeficiente angular = -0,0120.

III.5. REDISSOLUÇÃO DO COBRE ELETRODEPOSITADO SOBRE Pt-PPy^0

A redissolução do cobre eletrodepositado sobre eletrodos de Pt-PPy^0 com 3,5 μm de espessura ocorre espontaneamente em solução diluída de ácido sulfúrico em um período mínimo de 1 hora, o que foi observado visualmente e experimentalmente.

A Tabela VII mostra a concentração remanescente de Cu^{2+} no final da reação e a concentração de Cu^{2+} na solução de H_2SO_4 5,0 x 10^{-3} M, determinada por espectrometria de absorção atômica.

TABELA VII: Valores das concentrações de Cu^{2+} remanescente, redissolvida em H_2SO_4 após a remoção e concentração total obtida somando-se as duas primeiras. Resultados de 8 ensaios.

Ensaio	$[Cu^{2+}]$ remanescente no final da reação (x 10^4 M)	$[Cu^{2+}]$ redissolvido na solução de H_2SO_4 (x 10^4 M)	$[Cu^{2+}]$ total (x 10^4 M)
1	0,9	0,9	1,8
2	0,9	0,8	1,7
3	0,8	0,9	1,7
4	0,9	1,0	1,9
5	0,8	1,1	1,9
6	0,7	1,1	1,8
7	0,7	1,1	1,8
8	0,8	1,1	1,9

Verifica-se através destes dados que o depósito de cobre é praticamente todo redissolvido espontaneamente em solução de H_2SO_4, pois a concentração total de íons Cu^{2+} aproxima-se da concentração da solução inicial que é 1,9x10^{-4} M.

A dissolução do depósito de cobre por oxidação pelo oxigênio dissolvido em

meio ácido é termodinamicamente possível.

A Figura 19 é uma representação esquemática que mostra as reações em meio ácido possivelmente envolvidas no processo. Neste diagrama, a forma oxidada do sistema redox está representada à esquerda e a forma reduzida à direita, na ordem crescente dos potenciais padrão de redução, de baixo para cima.

A forma oxidada do sistema redox de maior potencial reage espontaneamente com a forma reduzida de menor potencial, dando como produtos a forma reduzida de maior potencial e a forma oxidada de potencial mais baixo, como por exemplo:

$$O_2 + 4\,H^+ + 2\,Cu^0 \rightleftharpoons 2\,Cu^{2+} + 2\,H_2O$$

Assim, o principal produto formado é o Cu^{2+}, porém, em menor extensão, deve haver também simultaneamente oxidação de Cu^0 a Cu^+ e de PPy^0 a PPy^+. Entretanto, segundo Diaz e colaboradores,[57] a oxidação do PPy^0 é lenta.

Do ponto de vista prático, estes resultados são muito importantes, pois além de recuperar os íons Cu^{2+} dos efluentes, é possível remover o cobre do eletrodo apenas colocando-o em contato com H_2SO_4 diluído. Este procedimento possibilita também a obtenção do metal por tratamento químico/eletroquímico em uma etapa imediatamente após a remoção dos íons do efluente. No entanto, seu grau de pureza dependerá da presença no efluente, de outros íons metálicos passíveis de redução pelo polipirrol neutro ou por eletrodeposição.

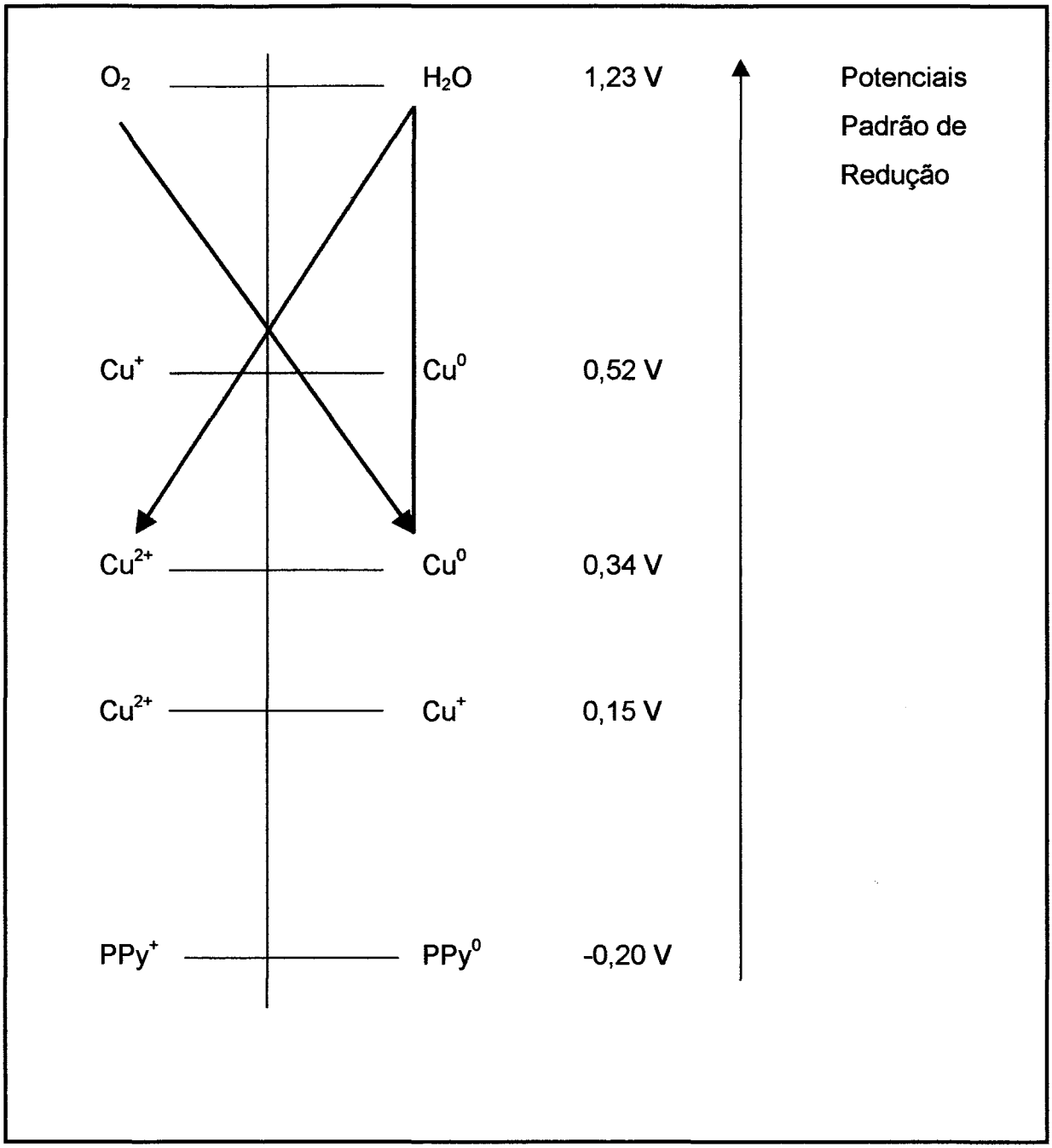

FIGURA 19: Representação esquemática da reação de oxidação do depósito de cobre pelo oxigênio. ▬ reagentes; ▬ produtos.

III.6. REUTILIZAÇÃO DOS ELETRODOS DE Pt-PPy^0 COM 3,5 μm DE ESPESSURA NOMINAL

Uma característica importante dos eletrodos modificados com polipirrol é a possibilidade de serem reutilizados várias vezes, através da sua regeneração por redução eletroquímica.[99]

Foram realizados três ensaios sucessivos de eletrodeposição e redissolução conforme descrito em III.4.2 e em III.5, empregando-se filmes de PPy^0 com 3,5 μm de espessura depositados sobre Pt.

Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela VIII.

TABELA VIII: Valores da concentração remanescente e do percentual de recuperação dos íons Cu^{2+} na reutilização dos eletrodos de Pt-PPy^0.

Ensaio	$[Cu^{2+}]$ (x 10^4 M)	% de recuperação
1	0,6	68
2	0,6	68
3	0,6	68

Verifica-se que a eficiência de remoção não varia, logo o filme de PPy^0 pode ser reutilizado, no mínimo, por três vezes. Entretanto, para um número maior de ensaios, a dissolução do cobre depositado no interior dos poros tende a diminuir devido a uma resistência difusional contrária dos íons Cu^{2+} dissolvidos, o que leva à diminuição progressiva da superfície disponível de PPy.[56]

III.7. REDUÇÃO DE ÍONS CU^{2+} SOBRE CVR 30 ppi

Os resultados obtidos a partir da análise da concentração remanescente dos íons Cu^{2+} na solução por voltametria potenciodinâmica (ver ítem II.10), após a subtração da curva do branco de H_2SO_4 5,0 x 10^{-3} M, estão mostrados na Tabela IX.

Verifica-se uma eficiência máxima de remoção de 79% em 35 minutos de reação. Para um tempo maior (55 minutos), a concentração dos íons Cu^{2+} aumenta, diminuindo a recuperação para 63%. Supõe-se que este fato seja devido a reações químicas paralelas, entre as quais a reoxidação do depósito de cobre em meio ácido pelo oxigênio, quando a concentração dos íons Cu^{2+} em solução atinge um valor muito baixo (ver ítem III.5).

A porosidade do CVR e o potencial aplicado foram escolhidos com base nos experimentos de Pletcher e colaboradores[8] que concluíram que a taxa mais rápida para a remoção de íons cúpricos, bem como o controle por transporte de massa são alcançados nestas condições.

A potenciais menos negativos (-0,30 V) a reação é muito lenta, enquanto que a potenciais mais negativos (-0,50 V) os efeitos adversos do oxigênio na solução aumentam, ou seja, diminui a eficiência da corrente e aumenta o consumo de energia para a remoção dos íons Cu^{2+}.[8]

TABELA IX: Variação da corrente de pico anódico (i_p), da concentração remanescente de íons Cu^{2+} e do percentual de recuperação com o tempo, para a eletrodeposição de íons Cu^{2+} sobre CVR 30 ppi.

Tempo de reação (min.)	i_p (nA) ± s	$[Cu^{2+}]$ (x 10^4 M) ± s	% recuperação
0	1,05 ± 0,03	1,9 ± 0,1	-
5	0,86 ± 0,03	1,5 ± 0,1	21
15	0,45 ± 0,04	0,8 ± 0,1	58
25	0,32 ± 0,03	0,6 ± 0,1	68
35	0,22 ± 0,03	0,4 ± 0,1	79
45	0,21 ± 0,03	0,4 ± 0,1	79
55	0,37 ± 0,02	0,7 ± 0,1	63

s = desvio padrão.

A concentração dos íons Cu^{2+} ao final de 55 minutos, foi analisada também por espectrometria de absorção atômica e o valor encontrado para a eficiência de recuperação foi de 55% ± 1%. Este resultado é menor do que aquele obtido através da voltametria potenciodinâmica, conforme já discutido no ítem III.4.2.

O desvio padrão[101] encontrado nos resultados da Tabela IX foi bastante uniforme pois o fator predominante na eletrodeposição é o potencial aplicado (ver ítem III.4.2).

Durante a reação foi possível observar visualmente o depósito de cobre sobre o CVR, através da coloração de cobre metálico que ficou mais intensa após 5 minutos de reação.

Os resultados da Tabela IX não são conclusivos, pois os dados experimentais apresentam um erro sistemático devido ao processo de acompanhamento na variação da concentração dos íons Cu^{2+}, que foi detectado posteriormente.

Isto ocorreu porque, enquanto se procedia à detecção dos íons Cu^{2+} remanescentes, o eletrodo de CVR foi retirado da solução sem que fosse mantida

sua polarização. Durante este período, uma fração do cobre metálico em contato com a solução ácida de sulfato de cobre retida no material, sofre reoxidação de acordo com os mecanismos citados no ítem III.6. Conseqüentemente, a cada intervalo de tempo há um retrocesso na etapa considerada. Esta hipótese foi confirmada pelos resultados obtidos no estudo da reutilização do eletrodo de CVR, discutido no ítem III.8.

A Figura 20 mostra um gráfico da variação do percentual de recuperação dos íons Cu^{2+} com o tempo, construído a partir da Tabela IX.

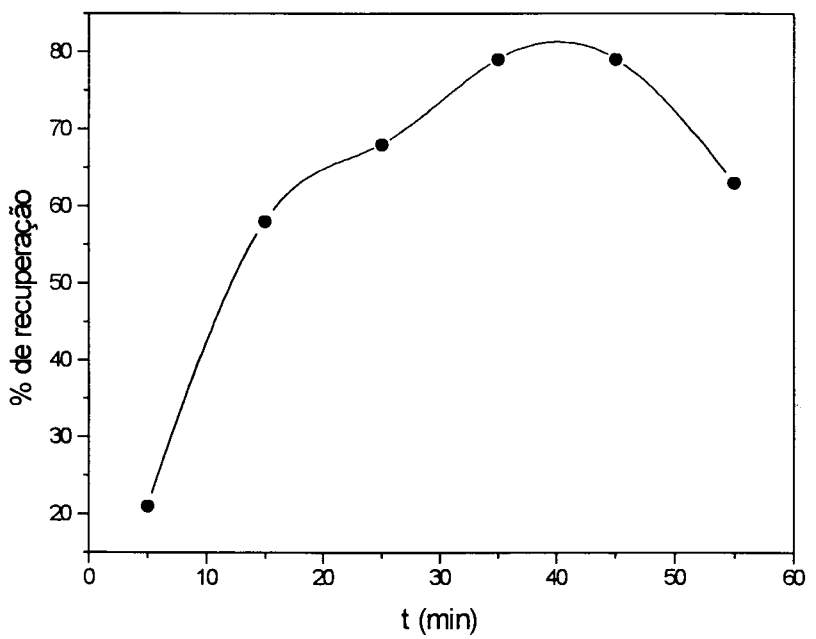

FIGURA 20: Variação do percentual de recuperação dos íons Cu^{2+} com o tempo para a eletrodeposição sobre CVR 30 ppi. $[Cu^{2+}] = 1,9 \times 10^{-4}$ M para t = 0.

Pode-se interpretar esta curva admitindo que nos primeiros 15 minutos a reação é muito rápida, pois a reação eletroquímica de deposição está predominando sobre a reoxidação. A seguir a velocidade diminui indicando que a reação química de redissolução do depósito de cobre começa a competir com a reação eletroquímica. A partir de 45 minutos, prevalece a reação química de

redissolução e a concentração de íons Cu^{2+} aumenta novamente.

Entretanto a confirmação deste mecanismo requer um estudo mais detalhado envolvendo aspectos cinéticos das reações consideradas. Por outro lado, a aplicação de um potencial mais negativo diminuiria a taxa de redissolução do cobre, porém com as desvantagens apontadas acima.

Na remoção de íons Cu^{2+} sobre CVR optou-se pela detecção do Cu^{2+} remanescente na solução por voltametria potenciodinâmica, pois o nível de corrente limite (i_L) no UME já estava muito baixo pelo uso intensivo do eletrodo em praticamente quatro centenas de varreduras.

A Figura 21 mostra o voltamograma potenciodinâmico para uma solução de Cu^{2+} $1,9 \times 10^{-4}$ M e após 45 minutos de reação. Observa-se que a remoção dos íons Cu^{2+} da solução é evidenciada pela diminuição da corrente de pico anódico.

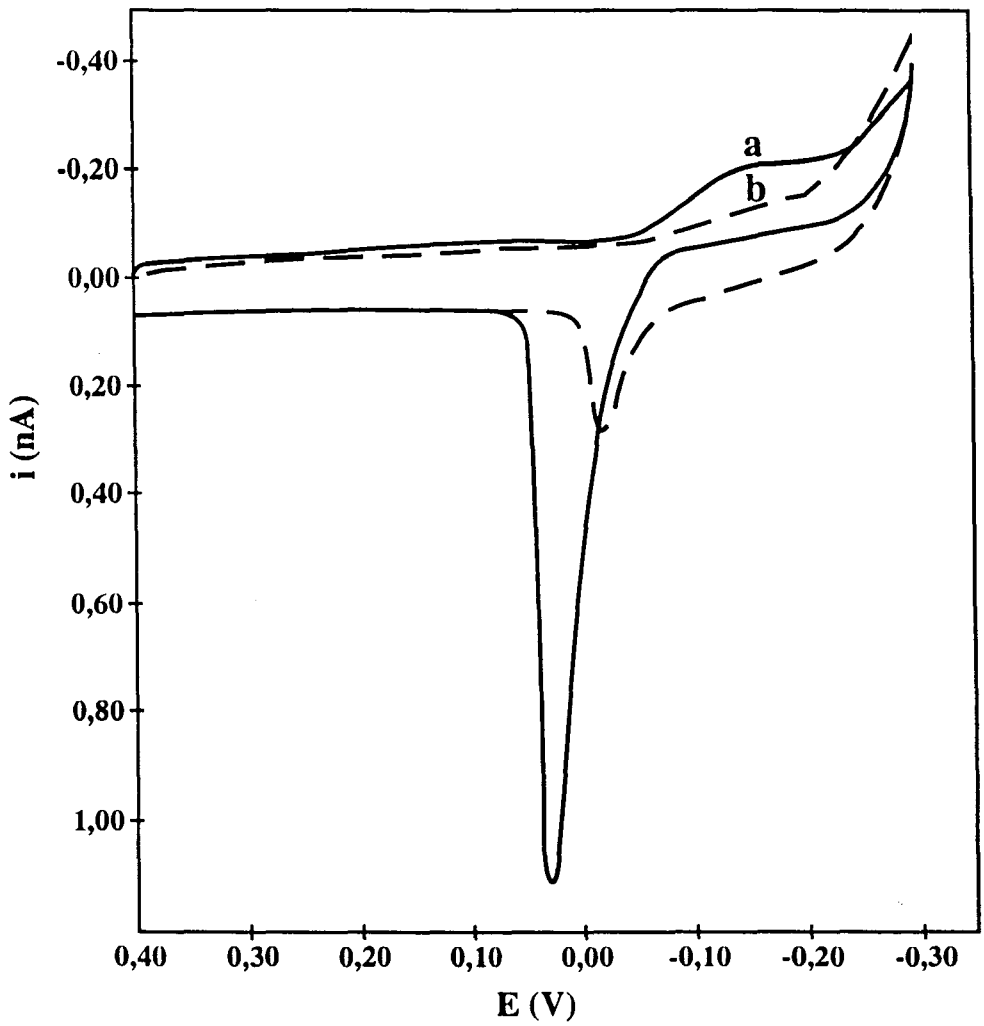

FIGURA 21: Voltamograma potenciodinâmico de soluções desaeradas de Cu^{2+} em H_2SO_4 5,0 x 10^{-3} M em um UME de disco de Pt de 2 μm de raio. a) 1,9 x 10^{-4} M; b) após 45 minutos de reação.

INSTITUTO DE QUÍMICA/UFRGS
BIBLIOTECA

III.8. REUTILIZAÇÃO DOS ELETODOS DE CVR 30 ppi

Uma característica importante do método de redução de Cu(II) a cobre metálico sobre eletrodos de CVR, é que eles podem ser reutilizados várias vezes já que este material retém suficiente porosidade mesmo após a deposição de filmes espessos de metal. Além disso, é possível remover o metal depositado aplicando-se um potencial adequado[9] ou, como é o caso neste estudo, através da redissolução espontânea do depósito de cobre apenas colocando-o em contato com solução diluída de ácido sulfúrico.

A fim de avaliar a possibilidade de reutilização foram feitos cinco experimentos usando o mesmo eletrodo.

Os resultados obtidos através das análises de voltametria potenciodinâmica, após subtraído o branco de H_2SO_4, e por espectrometria de absorção atômica estão mostrados na Tabela X. Observa-se nos primeiros ensaios uma eficiência de recuperação elevada, pois neste caso a reação não foi interrompida para a realização das análises de Cu^{2+} e, possivelmente, a reação de redissolução do cobre em presença de O_2 ocorre mais rapidamente em tempos maiores.

TABELA X: Comparação dos valores do percentual de recuperação de Cu^{2+} obtidos utilizando a voltametria potenciodinâmica e a espectrometria de absorção atômica na detecção da concentração remanescente de Cu^{2+}.

Ensaio	Voltametria Potenciodinâmica		Absorção Atômica	
	$[Cu^{2+}]$ (x 10^4 M)	% de recuperação	$[Cu^{2+}]$ (x 10^4 M)	% de recuperação
1	ND*	≈ 100	0,1	95
2	ND	≈ 100	0,2	89
3	0,1	95	0,4	79
4	0,3	84	0,5	74
5	0,3	84	0,6	68

* ND = Não Detectado

Entre cada corrida, o eletrodo de CVR foi colocado em contato com uma solução de H_2SO_4 5,0 x 10^{-3} M para que ocorresse a redissolução espontânea do depósito de cobre (ver ítem III.5).

Os valores obtidos experimentalmente indicam o acúmulo de cobre metálico nos poros com o número de reutilizações, diminuindo gradualmente a área do eletrodo e portanto a taxa de remoção dos íons Cu^{2+}.[56]

A partir dos resultados obtidos nestes ensaios, conclui-se que o material mais adequado e vantajoso para remover os íons Cu^{2+} de soluções aquosas ácidas diluídas é o CVR, considerando principalmente seu baixo custo. Além disso, a eficiência de recuperação pode ser superior utilizando-se uma porosidade maior.

IV. CONCLUSÕES

A análise dos processos de remoção de baixos níveis de íons cobre(II) em solução ácida sobre polipirrol previamente reduzido e sobre carbono vítreo reticulado indica que este material é o mais prático, econômico e eficiente para esta finalidade. De baixo custo e síntese relativamente simples, pode-se prever sua utilização em fluxo, por exemplo na corrente de um efluente que precede seu descarte no meio ambiente. Além disto, seria possível recuperar um metal de valor agregado relativamente elevado por tratamento químico-eletroquímico do substrato posterior à remoção do íon metálico.

Por outro lado, os processos de remoção utilizando polipirrol, ainda que menos eficientes, mais caros e trabalhosos, têm no entanto aplicação em áreas onde o recobrimento de polímeros por filmes metálicos é importante. Neste caso, foi mostrado que a eficiência da recuperação de íons cobre de soluções ácidas diluídas é equivalente para os processos de redução espontânea e de eletrodeposição.

Além disto, a facilidade de reutilização destes materiais é uma vantagem que deve ser destacada, particularmente por reduzir os custos operacionais dos processos de remoção do metal. Assim, por simples contato com uma solução de ácido sulfúrico, o depósito de cobre que reveste o substrato é redissolvido.

As dificuldades de acompanhamento analítico do processo de remoção do íon cúprico, particularmente buscando a possibilidade de monitoramento de efluentes **"in situ"**, levaram-nos a investigar métodos de detecção eletroanalíticos pela simplicidade operacional que os caracteriza. Assim, foram investigados os mecanismos de deposição de Cu^{2+} em meio sulfúrico sobre Pt utilizando um ultramicroeletrodo de disco. Foi então possível comprovar que as duas pré-ondas que precedem a onda de redução do íon cúprico sobre o substrato de Pt devem-se respectivamente aos processos de adsorção do metal em subpotencial e ao crescimento de um filme fino sobre a camada de cobre adsorvido.

Com o uso intensivo do eletrodo, como foi o caso neste estudo, a sua superfície vai se alterando pela formação de compostos Pt-Cu e a sensibilidade do eletrodo diminui. Isto foi observado no processo de monitoramento da concentração dos íons Cu^{2+} por voltametria linear. Por esta razão, foram estudadas técnicas de

...TUTO DE QUÍMICA/UFMG

detecção envolvendo os picos anódicos de redissolução das espécies de cobre depositadas sobre o UME, com vantagem para o pico de oxidação do depósito denso de cobre a íons cúpricos.

Os estudos de detecção foram completados visando o monitoramento de Cu^{2+} **"in situ"**. Neste caso, mostrou-se mais adequada a técnica de redissolução anódica principalmente pela possibilidade de realizar a pré-concentração do analito.

V. PERSPECTIVAS

Tendo em vista a aplicação deste trabalho em escala industrial, faz-se necessário realizar um estudo analítico de interferentes para avaliar a possibilidade de se efetuar o monitoramento dos íons Cu^{2+} **"in situ"** e sem nenhuma etapa prévia de preparação da amostra.

A formação de óxidos de Cu^{+} e Cu^{2+} em soluções de pH $\geq$ 3, recomendam também o estudo do efeito do pH nos processos de monitoramento em presença de oxigênio e no percentual de recuperação.

Após esta etapa, deve-se partir para o estudo da remoção dos íons cúpricos em sistemas em fluxo com amostras reais de efluentes, lembrando que o material mais adequado é o carbono vítreo reticulado com elevada porosidade.

Sugere-se que a detecção dos íons Cu^{2+} neste caso seja feita por voltametria de redissolução anódica, pelas vantagens já relacionadas.

VI. PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA POR ESTE TRABALHO

- Eloisa E.S. Hasse; Kátia R.L. Castagno; Clarisse M.S. Piatnicki; Denise S. Azambuja; Vânia Selbach. ***In Situ* Voltammetric Detection of Cu(II) in Aqueous Solutions**, trabalho apresentado em 43rd International Conference on Analytical Sciences and Spectroscopy, Montreal, Canadá, agosto de 1997, publicado no livro de resumos (nº 11-33). Artigo aceito para publicação no Can. J. Anal. Sci. and Spectr., referência B-509.
- Eloisa E.S. Hasse; Kátia R.L. Castagno; Clarisse M.S. Piatnicki; Denise S. Azambuja; Vânia Selbach. **Determinação Voltamétrica de Cu(II) em um Ultramicroeletrodo de Platina**, trabalho apresentado no IX Encontro Nacional de Química Analítica, São Carlos/SP, setembro de 1997, publicado no livro de resumos (pág. 75).
- Eloisa E.S. Hasse; Kátia R.L. Castagno; Clarisse M.S. Piatnicki; Denise S. Azambuja; Vânia Selbach. **Recuperação de íons Cu^{2+} usando Carbono Vítreo Reticulado**, trabalho apresentado no V Encontro de Química da Região Sul, Porto Alegre/RS, outubro de 1997, publicado no livro de resumos (QA-07).
- Eloisa E.S. Hasse; Kátia R.L. Castagno; Clarisse M.S. Piatnicki; Vânia Selbach. **Recuperação de íons Cu^{2+} em Carbono Vítreo Reticulado**, trabalho aceito para apresentação oral no XIII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquimica, Viña del Mar, Chile, 29 de março a 3 de abril de 1998, publicado no livro de resumos.
- Eloisa E.S. Hasse; Kátia R.L. Castagno; Clarisse M.S. Piatnicki; Denise S. Azambuja. **Electrodeposition of Cu onto polypyrrole films,** trabalho apresentado em 7th Europen Conference on Electroanalysis, Coimbra, Portugal, maio de 1998, publicado no livro de resumos. Artigo submetido para publicação na Anal. Chim. Acta.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. V. Sargentelli, A.E. Mauro, A.C. Massabni, Química Nova, 19 (1996) 290.
2. E.B. Besselievre, M. Schwartz, "The Treatment of Industrial Wastes", Mc Graw-Hill, New York, 1976.
3. P.M. Bersier, J. Howell, C. Bruntlett, Analyst, 119 (1994) 219.
4. E.B. Besselievre, "Industrial Waste Treatment", Mc Graw-Hill, New York, 1952.
5. K. Rajeshwar, J.G. Ibanez, G.M. Swain, J. App. Electrochem., 24 (1994) 1077.
6. A.T. Kuhn, Chem. and Ind., 21 (1971) 946.
7. N. Massé, J. ST-Pierre, M. Bergeron, Journal of Applied Electrochemistry, 25 (1995) 340.
8. D. Pletcher, I. Whyte, F. C. Walsh, J. P. Millington, J. App. Electrochem., 21 (1991) 667.
9. J. Wang, H. D. Dewald, J. Electrochem. Soc.: Electrochem. Sci. and Techn., 130 (1983) 1814.
10. I. C. Agarwal, A. M. Rochon, H. D. Gesser, A.. B. Sparling, Water Res., 18 (1984) 227.
11. M.F. Planche, J.C. Thiéblemont, N. Mazars, G. Bidan, J. Appl. Polym. Sci., 52 (1994) 1867.
12. T. Chao, J. March, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 26 (1988) 743.
13. E.B. Sandell, "Colorimetric Determination of Traces of Metals", Interscience Publisher Inc., New York, 1965.
14. D. Crowther, V. Rogerson, M. Cooke, Anal. Commun., 33 (1996) 93.
15. T. R. Copeland, R. K. Skogerboe, Anal. Chem., 46 (1974) 1257 A.
16. G. Colovos, G. S. Wilson, J. Moyers, Anal. Chim. Acta, 64 (1973) 457.
17. W. J. Blaedel, J. Wang, Anal. Chem., 51 (1979) 1724.
18. W. J. Blaedel, J. Wang, Anal. Chem., 52 (1980) 76.
19. M. Kopanica, F. Vydra, J. Electroanal. Chem., 31 (1971) 175.
20. T. Rojahn, Anal. Chim. Acta, 62 (1972) 438.
21. G. A. Rivas, P. I. Ortiz, Anal. Letters, 27 (1994) 751.
22. A.L.R. Nobre, L.H. Mazo, Química Nova, 20 (1997) 412.
23. D. A. Skoog, J. J. Leary, "Principles of Instrumental Analysis", Sauders College Publishing, 1992.

24. H. B. Oldham, J.C. Myland, "Fundamentals of Electrochemical Science", Academic Press Inc., San Diego, London, 1994.
25. A. M. Bond, K. B. Oldham, C. G. Zoski, Anal. Chim. Acta, 216 (1989) 177.
26. G.T. Burnstein, G.O. Ilevbare, Corros. Sci., 38 (1996) 2257.
27. W. M. Peterson, R. V. Wong, E.G.&G. Application Note S-6, (1981).
28. A. Bond, Analyst, 119 (1994) R1.
29. R.M. Wightman and D.O.Wipf, "Voltammetry at Ultramicroelectrodes" A.J. Bard, Ed.; Electroanalytical Chemistry; Marcel Dekker; New York, vol.15, 1989.
30. A. N. Correia, L. H. Mascaro, S. A. S. Machado, L. H. Mazo, L. A. Avaca, Química Nova, 18 (1995) 475.
31. R. M. Wightman, Anal. Chem., 53 (1981) 1125 A.
32. P. Bindra, A.P. Brown, M. Fleischmann, D. Pletcher, J. Electroanal. Chem., 58 (1975) 31.
33. C.A. Amatore, Spectra 2000, 151 (1990) 43.
34. A.M. Bond, M. Fleischmann, J. Robinson, J. Electroanal. Chem., 168 (1984) 299.
35. K.B. Oldham, J. Electroanal. Chem., 250 (1988) 1.
36. M. Ciszkowska, J. G. Osteryoung, Anal. Chem., 67 (1995) 1125.
37. R.J. Forster, D. Diamond, Anal. Commun., 33 (1996) 1H.
38. A.S. Baranski, Anal. Chem. 59 (1987) 662.
39. J. Huiliang, C. Hua, D. Jagner, L. Renman, Anal. Chim. Acta, 193 (1987) 61.
40. S.P. Kounaves, W. Deng, P. Hallock, G. Kovas, C. Storment, Anal. Chem., 66 (1994) 423.
41. R. M. Wightman, Science, 240 (1988) 415.
42. A. J. Bard, L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications"'John Wiley & Sons, Inc., New York (1980).
43. B. R. Scharifker, "Modern Aspects of Electrochemistry", n° 22, edited by J. O. Bockris et al., Plenum Press, New York (1992).
44. W.John, G. G. Wallace, J. Electroanal. Chem., 283 (1990) 87.
45. X. Gao, J. Lee, H. S. White, Anal. Chem., 67 (1995) 1541.
46. C. M. S. Piatnicki, Electrochimie Analytique en Absence D'electrolyte Indifferent. Transports de Matiere lors Reduction des Acides a une Ultramicroelectrode. Tese de Doutorado, Universite de Nancy I, França, 164 páginas (1993).
47. T. Hepel, W. Plot, J. Osteryoung, J. Phys. Chem., 87 (1983) 1278.

48. Y. Saito, Rev. Polarogr. (Japan), 15 (1968) 177.
49. M. Fleischmann, S. Pons, D. R. Rolison, P. P. Schmidt, "Ultramicroelectrodes", Datatech Systems, Inc. Science Publishers, (1987).
50. M. Costa, Electrochim. Acta, 2 (1994) 171.
51. J.B. Schlenoff, H. Xu, J. Electrochem. Soc., 139 (1992) 2397.
52. G.K. Chandler, D. Pletcher, J. App. Electrochem., 16 (1986) 62.
53. F. Diaz, J. Castillo, J.C.S. Chem. Comm., (1980) 397.
54. P. Burgmayer, R.W. Murray, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 6139.
55. P. A. Christensen, A. Hamnett, Electrochim. Acta, 36 (1991) 1263.
56. J.Y. Lee, T. Tan, J. Electrochem. Soc., 137 (1990) 1402.
57. A.F. Diaz, J.I. Castillo, J.A. Logan, W. Lee, J. Electroanal. Chem., 129 (1981) 115.
58. L. Warren, D. Anderson, J. Electrochem. Soc.: Electrochem. Sci. and Techn., 134 (1987) 101.
59. T. Silk, J. Tamm, Electrochim. Acta, 41 (1996) 1883.
60. M. De Paoli, R.C.D. Peres, S. Panero, B. Scrosati, Electrochim. Acta, 37 (1992) 1173.
61. J. Simonet, J. Rault-Berthelot, J. Synt. Metals, 33 (1989) 2.
62. S. Asavapiriyanont, G.K. Chandler, G.A. Gunawardena, D. Pletcher, J. Electroanal. Chem., 177 (1984) 229.
63. A.F. Diaz, J. Bargon, "Handbook of Conducting Polymers". T.A. Skotheim (Ed.), v. 1, cap. 3. Marcel Dekker, New York ,1986.
64. J.M. Ko, H.W. Rhee, S.-M. Park, C.Y. Kim, J. Electrochem. Soc., 137 (1990) 905.
65. A.F. Diaz, K.K. Kanazawa, G.P. Gardini, J.C.S. Chem. Comm., (1979) 635.
66. M. Schirmeisen, F. Beck, J. App. Electrochem., 19 (1989) 401.
67. K. K. Kanazawa, A.F. Diaz, R.H. Geiss, W.D. Gill, J.F. Kwak, J.A. Logan, J.F. Rabolt, G.B. Street, J.C.S. Chem. Comm., (1979) 854.
68. R. Senthurchelvan, Y. Wang, S. Basak, K. Rajeshwar, J. Electrochem. Soc., 143 (1996) 44.
69. V.M. Schmidt, J. Heitbaum, Electrochim. Acta, 38 (1993) 349.
70. T. Shimidzu, A. Ohtani, T. Iyoda, K. Honda, J. Electroanal. Chem., 224 (1987) 123.
71. J.Tamm, A.Hallik, A. Alumaa, V. Sammelselg, Electrochim. Acta, 42 (1997) 2929.

72. L.S. Curtin, G.C. Komplin, W.J. Pietro, J. Phys. Chem., 92 (1988) 12.
73. C.C. Chen, K. Rajeshwar, J. Electrochem. Soc., 141 (1994) 2942.
74. P. Novák, Electrochim. Acta, 37 (1992) 1227.
75. J. Wang, Electrochim. Acta, 26 (1981) 1721.
76. W.J. Blaedel, J. Wang, Anal. Chem., 51 (1979) 1724.
77. W.J. Blaedel, J. Wang, Anal. Chem., 52 (1980) 76.
78. A. N. Strohl, D. J. Curran, Anal. Chem., 51 (1979) 353.
79. M. Matlosz, J. Newman, J. Electrochem. Soc.: Electrochem. Sci. and Techn., 133 (1986) 1850.
80. D. Pletcher, I. Whyte, F. C. Walsh, J. P. Millington, J. App. Electrochem., 21 (1991) 659.
81. D. Pletcher, I. Whyte, F. C. Walsh, J. P. Millington, J. App. Electrochem., 23 (1993) 82.
82. M. Fleischmann, F. Lasserre, J. Robinson, D. Swan, J. Electroanal. Chem., 117 (1984) 97.
83. L. Mignano, Analyses ultramicroélectrochimiques des réaction dans l'acétonitrile et le dichlorométhane en absence d'électrolyte. Application aux réactions d'extraction liquide-liquide par paire d'ions et par complexation. Tese de Doutorado. Universite de Nancy I, França, 199 páginas (1995).
84. N. Batina, T. Will, D.M. Kolb, Faraday Discuss., 94 (1992) 93.
85. G.W. Tyndall, S. Bruckenstein, Anal. Chem., 40 (1968) 1051.
86. G.W. Tyndall, S. Bruckenstein, Anal. Chem., 40 (1968) 1637.
87. M. Hansen, "Constitution of Binary Alloys", Mc Graw-Hill, London, 1958.
88. M.W. Breiter, J. Electrochem. Soc.: Electrochem. Sci., 114 (1967) 1125.
89. Y.I. Karkhats, A.V. Sokirko, J. Electroanal. Chem., 105 (1979) 97.
90. A.H.M. Cosijin, J. Electroanal. Chem., 2 (1961) 437.
91. J. Malyszko, M. Scendo, J. Electroanal. Chem., 250 (1988) 61.
92. G. Charlot, J. Badoz-Lambling, B. Trémillon, Les Réactions Électrochimiques, Masson, Paris, 1959.
93. N.M. Markovic, H.A.Gasteiger, P.N. Ross Jr., J. Phys. Chem. 99 (1995) 3411.
94. K.J. Vetter, Electrochemical Kinetics, Academic Press, N. York, London, 1967.
95. Y. Feng, K.-S.Siow, K.-L. Tan, A.K. Hsieh. Corros. Sci., 53 (1997) 389.
96. A.A. Gewirth, B.K. Niece, Chem. Rev., 97 (1997) 1129.

97.M. Pourbaix, Atlas D´équilibres Életrochimiques. Gauthier-Villars, Paris (1963) 384.

98.K.R.L. Castagno, Redução de Cr(VI) a Cr(III) sobre eletrodos cobertos com polipirrol. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química da UFRGS, Porto Alegre (1998) 79 páginas.

99.C. Wei, S. German, S. Basak, K. Rajeshwar, , J. Electrochem. Soc., 140 (1993) L60.

100.E.E.S. Hasse, K.R.L. Castagno, C.M.S. Piatnicki, D.S. Azambuja, V. Selbach, 43rd International Conference on Anal. Sci. and Spectrosc., Montreal, Canadá (1997).

101.Y. Lacroix, "Analyse Chimique", MASSON et Cie Éditeurs, Paris, 1962.

INSTITUTO DE QUÍMICA/UFRGS
BIBLIOTECA