

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

**REMOÇÃO DE ÍONS  $\text{Cd}^{2+}$  DE SOLUÇÕES  
AQUOSAS POR ELETRODEPOSIÇÃO EM  
ELETRODOS DE CARBONO VÍTREO  
RETICULADO**

Tese de Doutorado

**JUCELÂNIA TRAMONTINA**

Químico Industrial e Licenciado em Química

Porto Alegre, 2003

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

**REMOÇÃO DE ÍONS  $\text{Cd}^{2+}$  DE SOLUÇÕES  
AQUOSAS POR ELETRODEPOSIÇÃO EM  
ELETRODOS DE CARBONO VÍTREO  
RETICULADO**

**JUCELÂNIA TRAMONTINA**

Químico Industrial e Licenciado em Química

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul para a obtenção do Título de Doutor em Química

Porto Alegre, 2003

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

**REMOÇÃO DE ÍONS  $\text{Cd}^{2+}$  DE SOLUÇÕES  
AQUOSAS POR ELETRODEPOSIÇÃO EM  
ELETRODOS DE CARBONO VÍTREO  
RETICULADO**

O presente trabalho foi desenvolvido no Instituto de Química da UFRGS, inteiramente, por mim, Jucelânia Tramontina, salvo eventuais agradecimentos que apareçam no texto, sob orientação da Professora Doutora Denise S. Azambuja e co-orientação da Professora Clarisse M. S. Piatnicki.

**Porto Alegre, abril de 2003.**

## Produção Científica Obtida no Período

### Artigos Publicados

“ Removal Of Cd <sup>+2</sup> From Aqueous Solutions Onto Polypyrrole Coated Reticulated Vitreous Carbon Eletrodes”, J. Tramontina, C.M.S. Piatnicki, D.S. Azambuja, Machado, G., Samios, D. Materials Research, Volume 4 número 9, 2001, páginas de 1 a 6 .

“Removal Of Cd <sup>+2</sup> by Electrodeposition Onto Polypyrrole Coated Reticulated Vitreous Carbon Eletrodes”, J. Tramontina, C.M.S. Piatnicki, D.S. Azambuja, Machado, G., Acta Microscópica Supplement A, p. 87, 2001. ISSN: 0798-4545.

“ Electrodeposition Of Cd <sup>+2</sup> Ion From Diluted Aqueous Solutions On Reticulated Vitreous Carbon Eletrodes”, J. Tramontina, C.M.S. Piatnicki, D.S. Azambuja, J. Braz. Chem. Soc. vol. 13 , nº 4 p. 469-473, 2002.

### Trabalhos completos em anais

-“Utilização de eletrodos modificados de carbono vítreo reticulado para remoção de metais”, J. Tramontina, C.M.S. Piatnicki, D.S. Azambuja. XIV Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, Oaxaca, México, maio de 2000, XIV SIBAE, Cd Rom ING O12, p. 1 a 4, **ISBN**: 970-18-4435-1.

- “Utilização de eletrodos de carbono vítreo reticulado para remoção de cádmio”, J. Tramontina, C.M.S. Piatnicki, D.S. Azambuja. - XII SIBEE – Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Gramado, abril de 2001, cd rom pg. 57 a 59

### Trabalhos em Congressos

“Estudo da remoção de zinco utilizando eletrodos modificados”, J. Tramontina, D.S. Azambuja, C.M.S. Piatnicki, X ENQA – Encontro Nacional de Química Analítica, Santa Maria, setembro de 1999.

- “Utilização de eletrodos modificados de carbono vítreo reticulado para remoção de metais”, J. Tramontina, C.M.S. Piatnicki, D.S. Azambuja. XIV SIBAE - XIV Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, Oaxaca, México, maio de 2000.

- “Removal of Cu<sup>+2</sup> and Cd<sup>+2</sup> from aqueous solutions onto reticulated vitreous carbon coated electrodes”. J. Tramontina, C.M.S. Piatnicki, D.S. Azambuja, 8<sup>th</sup> European Conference on Electroanalysis. Bonn, Alemanha, junho de 2000.

- “Determination of trace level chromium (VI) by flow injection amperometry at gold microelectrodes arrays”, C.M.N. Azevedo, J. Tramontina, D.S. Azambuja, C.M.S. Piatnicki, 8<sup>th</sup> European Conference on Electroanalysis. Bonn, Alemanha, junho de 2000.
- “Utilização de eletrodos modificados de carbono vítreo reticulado para remoção de metais”, J. Tramontina, C.M.S. Piatnicki, D.S. Azambuja - VIII Encontro de Química da Região Sul, Santa Cruz do Sul, novembro de 2000.
- “ Removal Of Cd <sup>+2</sup> From Aqueous Solutions Onto Polypyrrole Coated Reticulated Vitreous Carbon Electrodes “-J. Tramontina, C.M.S. Piatnicki, D.S. Azambuja - XIV CBECiMat Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Águas de São Pedro, dezembro de 2000
- “Utilização de eletrodos de carbono vítreo reticulado para remoção de cádmio”, J. Tramontina, C.M.S. Piatnicki, D.S. Azambuja. - XII SIBEE – Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Gramado, abril de 2001
- “Removal Of Cd <sup>+2</sup> by Electrodeposition Onto Polypyrrole Coated Reticulated Vitreous Carbon Electrodes”, J. Tramontina, C.M.S. Piatnicki, D.S. Azambuja. - XVIII CSBMM – Congress of the Brazilian Society for Microscopy and Microanalysis- 2001–

## Dedico:

À memória de meu pai e meu irmão

Ao meu querido Pai,  
Ólvide Tramontina (*in memoriam*)  
e ao meu querido “irmãozinho”,  
Lauriano Tramontina (*in memoriam*)  
Que sempre me incentivaram,  
Com amor!

Ao Dihógenes A Pozzer e a minha filha  
Paula pelo constante apoio e atenciosa  
compreensão mostrados durante o curso.

## **AGRADECIMENTOS:**

À Prof<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Denise S. Azambuja, orientadora, dedicada e competente meu reconhecimento especial por todo o trabalho, especialmente, pela sua sensibilidade como pessoa humana, pela paciência, confiança, amizade e orientação durante a realização do curso.

À Prof<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Clarisse M.<sup>a</sup> S. Piatnicki, pela co-orientação, incentivo, disponibilidade e participação em todos os momentos do curso.

Ao Prof. Dr. Reinaldo S. Gonçalves pelo pronto atendimento nas dúvidas, também por disponibilizar seu material e fazer parte da banca examinadora.

À Prof<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup> Andréa M. Bernardes pelas análises de ICP-AES e por fazer parte da banca examinadora.

À Prof<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup> Deise Carpenter e ao Prof. Dr. Roni Fábio Dalla Costa por participarem da banca examinadora.

Aos colegas e amigos de laboratório, pelo incentivo, convivência, ajuda e tolerância durante todos estes anos. Agradeço em especial ao Luis R. Brudna Hölzle por me ensinar e ajudar em tudo o que se trata de equipamento e computadores.

Aos meus familiares em especial à minha mãe e irmãos pelo apoio e compreensão durante o curso.

À UFRGS pela oportunidade oferecida.

À FAPERGS pelo apoio financeiro concedido durante a realização do curso

À todos que de alguma forma apoiaram e colaboraram, agradeço.

Agradeço à Deus por estar vivendo este momento.

# INDICE

PRODUÇÃO CIENTÍFICA OBTIDA NO PERÍODO .....	IV
LISTA DE FIGURAS .....	IX
LISTA DE TABELAS .....	XII
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....	XIII
<b>RESUMO .....</b>	<b>XIV</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XVI</b>
<b>1- INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>3</b>
2.1 - ASPECTOS GERAIS .....	3
2.2 - CARACTERÍSTICAS GERAIS DO ELEMENTO CÁDMIO .....	6
2.2.1- <i>DIAGRAMA DE POURBAIX PARA O CÁDMIO</i> .....	7
2.2.2- <i>TOXIDADE DO CÁDMIO:</i> .....	10
2.3 - REMOÇÃO ELETROQUÍMICA DO ÍON Cd <sup>2+</sup> .....	11
2.4. MATERIAIS ELETRÓDICOS UTILIZADOS.....	14
2.4.1- <i>CARBONO VÍTREO RETICULADO</i> .....	14
2.4.1.1- CONSIDERAÇÕES GERAIS .....	14
2.4.1.2 - OBTENÇÃO DO CVR.....	15
2.4.1.3- CLASSIFICAÇÃO DA POROSIDADE DO CVR E SEU EFEITO NAS PROPRIEDADES DO CARBONO.....	16
2.4.3.- <i>POLIPIRROL</i> .....	25
2.4.3.1.- CARACTERÍSTICAS DO POLIPIRROL .....	25
2.4.3.1 - CONDIÇÕES DE SÍNTESE ELETROQUÍMICA .....	30
2.4.3.1.1 - MÉTODO DE ELETROPOLIMERIZAÇÃO .....	30
2.4.3.1.2 - SOLVENTE .....	31
2.4.3.1.4 - pH.....	35
2.4.3.1.5 - SUBSTRATO.....	37
2.4.4 - <i>ELETRODOS DE CVR RECOBERTOS COM POLIPIRROL</i> .....	38
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS:.....</b>	<b>40</b>
3.1- CÉLULA ELETROQUÍMICA .....	40
3.2 SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS .....	41
3.3- ELETRODEPOSIÇÃO DO ÍON Cd <sup>2+</sup> .....	41
3.4- DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO ÍON Cd <sup>2+</sup> .....	42
3.5- TAXA DE CONVERSÃO .....	43
3.6 - EFICIÊNCIA DE CORRENTE .....	43
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO: .....</b>	<b>45</b>
4.1. DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DOS ÍONS Cd <sup>2+</sup> EM SOLUÇÃO .....	45
4.2. ELETORREDUÇÃO DO ÍON Cd <sup>2+</sup> SOBRE ELETRODO ROTATÓRIO DE CARBONO VÍTREO .....	48
4.3. ELETORREDUÇÃO DO ÍON Cd <sup>2+</sup> SOBRE ELETRODO ROTATÓRIO DE CARBONO VÍTREO RECOBERTO COM POLIPIRROL.....	50
4.4. ELETORREDUÇÃO DO ÍON Cd <sup>2+</sup> SOBRE ELETRODO DE CVR E CVR-PPY <sup>0</sup> .....	53
4.5. DECAIMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS Cd <sup>2+</sup> .....	60
4.5.1 - <i>ELETRODO DE CVR</i> .....	63
4.5.2 - <i>ELETRODO DE CVR/PPY<sup>0</sup></i> .....	66
4.6. EFICIÊNCIA DE CORRENTE NA ELETRODEPOSIÇÃO DE Cd <sup>2+</sup> SOBRE CVR .....	68
4.7. EFICIÊNCIA DE CORRENTE NA ELETRODEPOSIÇÃO DE Cd <sup>2+</sup> SOBRE CVR-PPY <sup>0</sup> .....	72
4.8. ANÁLISES DE MEV E EDS NA SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE CVR.....	73
4.9. ANÁLISES DE MEV E EDS NA SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE CVR-PPY <sup>0</sup> .....	75
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>78</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS: .....</b>	<b>80</b>



## Lista de Figuras

**Figura 1:** Diagrama de Pourbaix para o cádmio: equilíbrio potencial-pH para o sistema Cd-H<sub>2</sub>O a 250C. [p. 8]

**Figura 2:** CVR de (A) 20ppi e (B) 100ppi. [p. 14]

**Figura 3:** Diferentes tipos de porosidade em um sólido poroso. [p.16]

**Figura 4:** Estrutura genérica dos principais polímeros condutores eletrônicos. [p. 21]

**Figura 5:** Estrutura eletrônica dos metais, isolantes e semicondutores . [p. 22]

**Figura 6:** Representação esquemática dos defeitos ao longo da cadeia polimérica nos isômeros (a) cis e (b) trans. [p. 23]

**Figura 7:** Representação esquemática do polaron (a) e do bipolaron (b) na extensão de quatro unidades de pirrol. [p. 24]

**Figura 8:** Mecanismo de polimerização do pirrol. [p. 27]

**Figura 9:** Filmes de polipirrol sintetizados em KCl 0,1 M (A) e em K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M (B). [p. 29]

**Figura 10:** Estado redox neutro e oxidado do polipirrol. [p. 33]

**Figura 11:** Eletrodo de trabalho CVR 100 ppi. [p. 40]

**Figura 12:** Polarograma de redissolução anódica da amostra de 10 mgL<sup>-1</sup> Cd<sup>2+</sup> em solução 10 mL de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 4,8. (a) depois de 90 minutos de eletrólise e (b) antes do contato com eletrodo de CVR-ppy<sup>0</sup>. [p. 45]

**Figura 13:** Curva de calibração  $i(nA)$  vs concentração de íons  $Cd^{2+}$  obtida por voltametria de redissolução anódica. [p. 47]

**Figura 14:** Voltamogramas da redução de íons  $Cd^{2+}$  em eletrodo rotatório de disco de carbono vítreo. Solução  $10\text{ mg L}^{-1} Cd^{2+}$  em meio sulfato-sulfúrico  $pH=4,8$  em presença de  $O_2$ . Varreduras de potencial de  $0,00$  a  $-1,80\text{ V}$  a  $0,02\text{ V s}^{-1}$  e velocidade de rotação (a) 100; (b) 1000; (c) 1500 e (d) 2500 rpm. [p. 48]

**Figura 15:** Dependência entre a densidade de corrente limite e a raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo  $j_{lim}^{-1}$  vs.  $\omega^{-1/2}$ . [p. 49]

**Figura 16:** Voltamograma da redução de íons  $Cd^{2+}$  em eletrodo rotatório de disco de CV-PPy<sup>0</sup>. Solução  $10\text{ mg L}^{-1}$  em íon  $Cd^{2+}$ , solução ácida sulfato-sulfúrica  $pH=4,8$ , em presença de  $O_2$ . Varreduras de potencial de  $0,00$  a  $-4,00\text{ V}$  a  $0,02\text{ V s}^{-1}$  em condição estática. [p. 51]

**Figura 17:** Voltamograma da redução de íons  $Cd^{2+}$  em eletrodo rotatório de disco de CV-PPy<sup>0</sup>. Solução  $10\text{ mg L}^{-1}$  em íon  $Cd^{2+}$ , solução ácida sulfato-sulfúrica  $pH=4,8$  e em presença de  $O_2$ . Varreduras de potencial de  $0,00$  a  $-4,00\text{ V}$  a  $0,02\text{ V s}^{-1}$  em condição dinâmica (100 rpm). [p. 52]

**Figura 18:** Voltamograma da redução de íons  $Cd^{2+}$  em eletrodo de CVR. Solução  $10\text{ mg L}^{-1}$  em íon  $Cd^{2+}$ , solução ácida sulfato-sulfúrica  $pH=4,8$  e em presença de  $O_2$ . Varreduras de potencial de  $0,00$  a  $-1,25\text{ V}$  a  $0,02\text{ V s}^{-1}$  em condição estática. [p. 53]

**Figura 19:** Decaimento da concentração de íons  $Cd^{2+}$  versus tempo para eletrodeposição em  $-1,1\text{ V}$  usando eletrodo de CVR: 100 ppi, 60 ppi e 30 ppi. Solução sulfato-sulfúrica  $10\text{ mgL}^{-1}$  em íons  $Cd^{2+}$  e  $pH\ 4,8$ . [p. 64]

**Figura 20:** Decaimento da concentração de íons  $Cd^{2+}$  versus tempo para eletrodeposição em  $-1,5\text{ V}$  usando eletrodo de CVR: 60 ppi. Solução sulfato-sulfúrica  $10\text{ mgL}^{-1}$  de íons  $Cd^{2+}$   $pH\ 4,8$ . [p. 65]

**Figura 21:** Decaimento da concentração de íons  $\text{Cd}^{2+}$  nos diferentes potenciais testados. [p. 66]

**Figura 22:** Cronoamperometria obtida para eletrodo de CVR em potencial de  $-1,1\text{ V}$  e CVR-PPy<sup>0</sup> em  $-3,0\text{ V}$ . [p. 67]

**Figura 23:** Efeito da porosidade e do potencial para eletrodo de CVR. [p. 68]

**Figura 24:** Efeito da porosidade e do potencial para eletrodo de CVR-PPy<sup>0</sup>. [p. 73]

**Figura 25:** Análise de EDS (energia dispersiva) de um eletrodo de CVR 60 ppi mostrando a presença de Cd metálico na superfície. [p. 74]

**Figura 26:** Análise de microscopia eletrônica de varredura (1200 x de aumento) de um eletrodo de CVR 60 ppi depois da eletrodeposição de Cd em  $-1,1\text{ V}$  por 30 minutos. [p. 75]

**Figura 27:** 27(a) eletrodo CVR-ppy<sup>0</sup> depois da eletrorredução em  $-0,9\text{ V}_{\text{ECS}}$ . 27(b) eletrodo CVR-ppy<sup>0</sup> em  $-3,0\text{ V}_{\text{ECS}}$  após eletrorredução do Cd. [p. 77]

**Figura 28:** Análise de EDS (energia dispersiva) de um eletrodo de CVR-PPy<sup>0</sup> 30 ppi mostrando a presença de Cd metálico depositado. [p. 78]

## Lista de tabelas

**Tabela 1:** Substâncias perigosas presentes em resíduos de várias procedências. [p. 4]

**Tabela 2:** Comparação das condutividades de filmes de polipirrol em meio aquoso e acetonitrila. [p. 32]

**Tabela 3:** Morfologia e Condutividade de filmes de polipirrol sintetizados em água. [p. 34]

**Tabela 4:** Eletrodeposição de metais em eletrodo de CVR. [p. 57]

**Tabela 5:** Efeito do material eletródico na eficiência de remoção de íons  $Cd^{2+}$ . Eletrodos de trabalho de CVR e CVR-PPy<sup>0</sup>. [p. 58]

**Tabela 6:** Efeito do material eletródico na eficiência de remoção de íons  $Cd^{2+}$  após 90 minutos de eletrólise em vários potenciais aplicados. Eletrodos de trabalho de CVR e CVR-PPy<sup>0</sup>, 60 ppi. [p. 59]

**Tabela 7:** Valores de  $A_e$  para CVR de diferentes porosidades. [p. 62]

**Tabela 8:** Dependência da eficiência de remoção com o potencial e a porosidade do CVR na eletrorredução de  $Cd^{2+}$ . [p. 63]

**Tabela 9:** Efeito do potencial aplicado e tempo de eletrólise na eficiência de remoção de íons  $Cd^{2+}$ . Eletrodo de trabalho CVR-PPy<sup>0</sup>, CVR 30 ppi. [p. 67]

**Tabela 10:** Dependência da eficiência de corrente com o potencial e a porosidade do CVR na eletrorredução de  $Cd^{2+}$ . [p. 69]

**Tabela 11:** Eficiência de remoção e eficiência de corrente na eletrodeposição de íons  $Cd^{2+}$  sobre CVR 30 ppi. [p. 71]

**Tabela 12:** Efeito do potencial aplicado e da porosidade do CVR na eficiência de corrente. Eletrodo de trabalho CVR-PPy<sup>0</sup>. [p. 72]

## Lista de símbolos e abreviaturas

<b>CVR</b>	= carbono vítreo reticulado
<b>CVR-PPy<sup>0</sup></b>	=carbono vítreo reticulado recoberto com polipirrol eletrorreduzido
<b>CV</b>	= carbono vítreo
<b>CV-PPy<sup>0</sup></b>	= carbono vítreo recoberto com polipirrol eletrorreduzido
<b>PPy<sup>0</sup></b>	= polipirrol eletrorreduzido
<b>PPy</b>	= polipirrol
<b>ppi</b>	= poros por polegada
<b>ppm</b>	= partes por milhão
<b>rpm</b>	= rotações por minuto
<b>ECS</b>	=eletrodo de calomelano saturado
<b>PCA</b>	= potencial de cicuito aberto
<b>ΔG</b>	= variação de energia livre
<b>E<sup>0</sup></b>	= potencial padrão (V)
<b>j</b>	= densidade de corrente (Acm <sup>-2</sup> )
<b>i</b>	= corrente elétrica (A)
<b>Q</b>	= carga (C)
<b>ω</b>	= velocidade angular (rpm)
<b>v</b>	= viscosidade cinemática
<b>n</b>	= número de elétrons
<b>η</b>	= sobrepotencial
<b>C</b>	= concentração
<b>D</b>	= coeficiente de difusão
<b>F</b>	= constante de Faraday
<b>A<sub>e</sub></b>	= área específica
<b>A<sub>s</sub></b>	= área superficial
<b>ρ</b>	= densidade
<b>γ</b>	= fator de recirculação
<b>V</b>	= volume
<b>K<sub>m</sub></b>	= coeficiente de transporte de massa
<b>MEV</b>	= microscopia eletrônica de varredura
<b>EDS</b>	= energy dispersive spectrometry
<b>BEI</b>	= backscattered electron image

## RESUMO

As soluções aquosas obtidas após o tratamento final de efluentes de processos de eletrodeposição de Cd contém baixas concentrações de íons  $\text{Cd}^{2+}$ . Neste trabalho determinaram-se as melhores condições para a utilização de eletrodos de carbono vítreo reticulado (CVR) no polimento destas soluções.

A eletrodeposição do íon  $\text{Cd}^{2+}$  sobre eletrodo de carbono vítreo reticulado de porosidades distintas, 30, 60 e 100 ppi, com e sem recobrimento com polipirrol, foi investigada em soluções aquosas aeradas de ácido sulfúrico e sulfato de potássio em pH 4,8. Sob condições potencioestáticas, uma elevada eficiência de remoção foi obtida para soluções contendo 5 e 10  $\text{mg L}^{-1}$  de íon  $\text{Cd}^{2+}$ , na faixa de potenciais entre  $-0,9$  e  $-1,1$  V para CVR e em  $-3,0$  V para CVR recoberto com polipirrol (CVR-PPy<sup>0</sup>).

Após cada experimento de eletrodeposição, a diminuição da concentração do íon  $\text{Cd}^{2+}$  no eletrólito foi monitorada por voltametria de redissolução anódica. Neste experimento, empregando um eletrodo de gota pendente de mercúrio sendo estes resultados comparados com medidas por espectrometria de emissão atômica (ICP).

Para o eletrodo de CVR, neste intervalo de potenciais,  $-0,9$  e  $-1,1$  V, a eletrodeposição do íon cádmio é controlada por transporte de massa e a concentração de íons cádmio varia exponencialmente com o tempo, seguindo uma cinética de pseudo primeira ordem. Para a concentração  $10 \text{ mg L}^{-1}$  e usando eletrodo de CVR 30 ppi, as eficiências de corrente e de remoção determinadas a  $-1,1$  V após 30 minutos de eletrólise foram, 38 % e 97% , respectivamente. Para eletrodo de CVR 60 ppi foram encontrados 30 % e 99 %, respectivamente.

Para o eletrodo de CVR-PPy<sup>0</sup> a maior eficiência de remoção encontrada foi de 84% após 90 minutos de eletrólise em  $-3,0$  V, sendo a eficiência de corrente menor do que 2%.

A presença de Cd metálico depositado na superfície do eletrodo de CVR e CVR-PPy<sup>0</sup> depois da redução em  $-1,1$  V e  $-3,0$  V, respectivamente, foi confirmada por análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva (EDS).

## ABSTRACT

In metallurgical industries, low concentrations of  $\text{Cd}^{2+}$  ion are found in treated effluents. In this study, a procedure to remove this residual concentration of the metallic ion on reticulated vitreous carbon (RVC) electrodes is discussed. The electrodeposition of  $\text{Cd}^{2+}$  ions on RVC and polypyrrole RVC recovered electrodes of different porosities, 30, 60 and 100 ppi was investigated. The metal is removed from pH 4.8 aerated aqueous solutions containing sulfuric acid and potassium sulfate. A high removal efficiency was obtained for solutions containing 5 and 10  $\text{mg L}^{-1}$  of  $\text{Cd}^{2+}$  ions in potentiostatic conditions, ranging between  $-0,9$  and  $-1,1$  V for RVC electrodes and at  $-3,0$  V for CVR-PPy<sup>0</sup>.

The decrease of  $\text{Cd}^{+2}$  ion concentration in the solution was monitored by anodic stripping voltammetry (ASV) at a hanging mercury drop electrode. Also, the metallic cadmium deposited onto both the RVC and the polypyrrole modified RVC electrodes was evidenced by Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis using the backscattered electron image (BEI) and Energy Dispersive Spectrometry (EDS) techniques. Cadmium deposition at a RVC electrode in the range between  $-0.9$  and  $-1.1$  V is mass transport controlled and the ion concentration in the solution decreases exponentially with time, following a pseudo first order kinetics. On the other hand, for solutions containing 10  $\text{mg L}^{-1}$  in  $\text{Cd}^{+2}$  ion, the removal efficiency increases from 97% for the 30 ppi RVC electrode to 99% for the 60 ppi after 30 minutes of electrolysis at  $-1.1$  V, while the current efficiency falls from 38% with the 30 ppi RVC to 30 % for the 60 ppi one. As for the CVR-PPy<sup>0</sup> electrode, a very low current efficiency value, less than 2%, was found after 90 minutes electrolysis at  $-3.0$  V while the highest removal efficiency value was 84%.



## 1- INTRODUÇÃO

A extração de minérios e as atividades industriais são as principais fontes de contaminação do meio ambiente por metais pesados estando este problema disseminado em todo o planeta. Eles são, na sua maioria, transportados de um lugar para outro pelo ar, usualmente como espécies adsorvidas ou absorvidas em materiais particulados em suspensão. Não sendo biodegradáveis, uma vez liberados no meio ambiente os metais só podem ser diluídos ou transformados.

Apesar de encontrarmos os metais pesados como poluentes da água ou como contaminantes dos alimentos não existe uma definição exata do que é realmente considerado um metal pesado pois mesmo o As, que é um semi-metal, é tratado como metal pesado por alguns autores<sup>1</sup>.

Alguns dos principais e mais problemáticos metais pesados, os quais são normalmente monitorados por agências de controle ambiental, são : chumbo, mercúrio, cádmio, arsênio, níquel, cobre, cromo e zinco.<sup>2-3</sup> A toxicidade dos metais em matrizes ambientais apresenta-se na seguinte ordem: Hg > Ag > Cu > Cd > Zn > Pb > Cr > Ni > Co<sup>4</sup>. Entretanto a SSMA (Secretaria Estadual do Meio Ambiente do Estado do Rio Grande do Sul)<sup>5</sup> através da portaria 05/89 determina como valores limites para emissão de efluentes líquidos 0,01 mg L<sup>-1</sup> para o Hg, 0,1 mg L<sup>-1</sup> para a Ag, 0,5 mg L<sup>-1</sup> para o Cu, 0,1 mg L<sup>-1</sup> para o Cd, 1 mg L<sup>-1</sup> para o Zn, 0,5 mg L<sup>-1</sup> para o Pb, 0,5 mg L<sup>-1</sup> para o Cr, 1 mg L<sup>-1</sup> para o Ni e 0,5 mg L<sup>-1</sup> para o Co. Esta concentração para Cd, é um pouco mais elevadas do que aquela admitida para o mercúrio<sup>3</sup>. Os limites assim fixados coincidem ou são um pouco mais restritivos que os valores permitidos pelo CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), dependendo do metal.

A regulamentação da descarga de efluentes contendo metais pesados está difundida internacionalmente, e, mesmo nas economias em desenvolvimento, já não se admite uma posição mais liberal quanto aos teores

de toxicidade dos efluentes industriais. Quanto ao íon  $\text{Cd}^{2+}$  limitações legais relativas a seu descarte em efluentes são bastante restritivas sendo admitida a concentração máxima de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  na Alemanha,  $0,3 \text{ mgL}^{-1}$  nos Estados Unidos e  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  na Suíça<sup>6</sup>. A FEPAM (Fundação Estadual de Proteção Ambiental do Rio Grande do Sul) adota o valor<sup>7</sup> que consta na Portaria 05/89,  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ .

O desenvolvimento de métodos simples e viáveis para a remoção de baixos teores de metais pesados presentes em amostras aquosas apresenta interesse relevante tanto do ponto de vista tecnológico como econômico.

Muitos dentre os metais citados, podem ser transformados ou removidos dos efluentes por oxidação ou redução eletroquímica em células de modelos variados e empregando eletrodos de diferentes tipos<sup>8</sup>.

Este trabalho objetiva o estudo da remoção de íons  $\text{Cd}^{2+}$  presente em soluções aquosas em níveis de 5 a  $10 \text{ mg L}^{-1}$  (ppm), mediante redução eletroquímica. Para isto são empregados eletrodos de carbono vítreo reticulado (CVR) e de carbono vítreo reticulado recoberto com polipirrol (PPy) previamente reduzido (PPy<sup>o</sup>), em solução aquosa aerada, levemente ácida.

As informações obtidas quanto à cinética do processo de redução do íon  $\text{Cd}^{2+}$  nas condições experimentais propostas, bem como a comparação da eficiência de remoção nos diferentes substratos utilizados visam avaliar a viabilidade de implantação deste método no tratamento final de limpeza de efluentes industriais, tais como resíduos de galvanoplastia.

## **2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 - ASPECTOS GERAIS**

Tradicionalmente os efluentes industriais que contêm metais pesados são tratados quimicamente gerando um lodo como produto final. O lodo pode ser redissolvido para posterior reutilização (técnica do reciclo) ou disposto como resíduo sólido. Este processo traz desvantagens quando se deseja tratar grandes volumes de efluente, já que é difícil se chegar aos valores permitidos para o descarte. Além disso quando a reciclagem não é uma alternativa viável para o processo, a disposição inadequada do lodo como resíduo sólido pode trazer problemas para o meio ambiente.

Considerando o crescente aumento da produção de resíduos nos centros urbanos e industriais, os estudos aplicados à área de tratamento e destino final de resíduos justificam-se pela necessidade de reduzir o impacto ambiental causado pela deposição inadequada destes.

A tabela 1 apresenta dados relativos a ocorrência e procedência de diferentes substâncias tóxicas<sup>9</sup>.

**Tabela1:** Substâncias perigosas presentes em resíduos de várias procedências<sup>9</sup>.

<b>Fonte</b>	<b>As</b>	<b>Metais Pesados</b>	<b>HC-Cl<sup>a</sup></b>	<b>Hg</b>	<b>CN<sup>-</sup></b>	<b>Se</b>	<b>Org. b</b>
<b>Ind. Química</b>	-	+	+	-	-	-	+
<b>Ind. Eletro- eletrônicos</b>	-	+	+	+	+	-	+
<b>Ind. Galvanoplastia</b>	+	+	-	+	+	-	+
<b>Couro</b>	-	+	-	-	-	-	+
<b>Mineração, Metalurgia</b>	+	+	-	+	+	+	-
<b>Tintas e corantes</b>	-	+	-	+	+	+	+
<b>Pesticidas</b>	+	-	+	+	+	-	+
<b>Farmacêutica</b>	+	-	-	+	-	-	+
<b>Papel e celulose</b>	-	-	-	+	-	-	+
<b>Resíduo urbano</b>	+	+	+	+	+	+	+

<sup>a</sup>hidrocarbonetos clorados

<sup>b</sup>mistura de compostos orgânicos incluindo vários fenóis, benzeno, etc.

Um conceito bastante difundido em nossa sociedade é o de que o resíduo industrial apresenta um potencial toxicológico maior do que o do resíduo urbano, uma vez que as indústrias são apontadas, geralmente, como principais geradoras de produtos agressivos ao homem e ao ambiente e a produção de compostos orgânicos tem crescido exponencialmente nas últimas décadas.

Porém, a análise da tabela 1 mostra que o resíduo urbano pode ser tão ou mais tóxico que o resíduo industrial, uma vez que no primeiro podem ser encontradas todas as substâncias potencialmente perigosas produzidas pela indústria. Além disso, indústrias poluentes podem ser facilmente identificadas, pois seu resíduo é rotulado enquanto que no resíduo urbano isto não ocorre.

Por outro lado, parece que ainda não existe um consenso entre as diferentes regiões (países, estados, municípios, etc.) sobre que tipo de resíduo

pode ser realmente considerado perigoso. No Canadá, por exemplo, o Departamento Federal de Meio Ambiente, não pode exercer suas funções em territórios fora da jurisdição do Governo Federal. Desta forma a legislação sobre a classificação, regulamentação e controle de rejeitos industriais e urbanos fica a cargo de autoridades ambientais locais, tornando evidentemente impraticáveis as ações unificadas de tratamento dos resíduos<sup>9</sup>.

Os próprios termos “perigoso” e “tóxico”, ainda não tiveram seus significados claramente definidos e, por isso mesmo, são aplicados indistintamente para classificar tipos diferentes de substâncias presentes nos resíduos. O “*U.S. Resource Conservation and Recovery Act*” (RCRA)<sup>10</sup> através da lei pública 94-580 de 1976 definiu que a expressão “rejeito perigoso” refere-se a um rejeito sólido ou à combinação de rejeitos sólidos que em função da sua quantidade, concentração, propriedades físicas e químicas e características infecciosas pode:

- a) causar ou contribuir significativamente para o aumento da mortalidade de pessoas, animais e plantas ou para a disseminação de doenças incapacitantes, reversíveis ou não;
- b) colocar em perigo a saúde humana ou o ambiente quando impropriamente tratado, estocado, transportado ou descartado.

Ainda de acordo com o RCRA<sup>10</sup>, algumas das características de substâncias perigosas podem ser seus altos potenciais de inflamabilidade, corrosão e reatividade enquanto que as substâncias tóxicas são aquelas que causam morte ou sérios danos às pessoas ou animais.

Como pode ser observado nas definições anteriores, existe um grande número de substâncias classificadas como perigosas que apresentam características igualmente observadas em substâncias classificadas como tóxicas. Talvez o único diferencial realmente importante entre substâncias tóxicas e perigosas seja o fato de que quantidades muito pequenas de

substâncias tóxicas possam causar os mesmos danos à saúde humana e ao meio ambiente que quantidades relativamente maiores de substâncias classificadas como perigosas.

## **2.2 - CARACTERÍSTICAS GERAIS DO ELEMENTO CÁDMIO**

Na tabela periódica, o elemento cádmio, Cd, localiza-se no mesmo subgrupo do zinco, Zn, e do mercúrio, Hg. O Cd, um metal de transição da Segunda série, é semelhante ao Zn quanto às suas propriedades físicas e químicas. É um metal cinza-esbranquiçado, mais mole e com temperatura de fusão menor que o Zn. Seu principal uso está no revestimento de materiais ferrosos, formando uma camada lisa e aderente que, como no caso do Zn é autorestaurável quando sofre arranhões.

Da mesma forma que para o Zn, o único íon do elemento cádmio é a espécie divalente. Em solução alcalina ocorre a formação do precipitado  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ . Em contraste ao mercúrio<sup>2</sup>, os compostos de cádmio com ânions simples como cloreto são sais iônicos. A maior parte do Cd metálico é produzida como subproduto da mineração do Zn, já que os dois metais ocorrem normalmente juntos. Assim, a contaminação ambiental por Cd ocorre em áreas próximas de minas de Zn, Pb e Cu. As queimadas ou incineração são responsáveis pela disseminação do Cd no meio ambiente, bem como de outros metais pesados. Outra forma de disseminação do metal no meio ambiente é a incinerações de lixo contendo cádmio.

No passado, o principal uso do Cd era como blindagem de materiais como o aço carbono, pois ele é muito resistente à corrosão e é especialmente usado quando o objeto blindado será utilizado em contato com a água do mar.

Os revestimentos de cádmio são empregados industrialmente na proteção de ferros fundidos e aços comuns e fornecem uma excelente resistência à corrosão quando expostos aos meios usuais e especialmente em atmosferas marinhas e alcalinas. No entanto, esta utilização está atualmente em declínio. O Cd também é usado como estabilizador de plásticos como PVC (cloreto de polivinila)<sup>11</sup>.

O cádmio fornece proteção de sacrifício ao substrato metálico por ser preferencialmente corroído quando o revestimento é danificado e pequenas áreas do substrato são expostas, apesar de o potencial de equilíbrio padrão do cádmio ser mais nobre que o do ferro. Em muitos meios como em água do mar ocorre a inversão de polaridade, conferindo, desta maneira, uma proteção catódica ao aço. Os revestimentos de cádmio reduzem também a corrosão galvânica entre o aço e outros metais, particularmente o alumínio. Além da proteção à corrosão, os revestimentos de cádmio apresentam boas propriedades lubrificantes, devido ao baixo coeficiente de fricção do cádmio e boa condutividade elétrica. Eles são facilmente soldados e quando afetados formam um pequeno volume de produtos de corrosão. Assim sendo os revestimentos de cádmio encontram aplicação em vários segmentos industriais<sup>12</sup>.

Um aumento importante do uso de Cd ocorreu com a utilização deste como eletrodo de baterias recarregáveis “NiCd” (níquel-cádmio) usadas em calculadoras, telefones sem fio e outros sistemas semelhantes. Cada bateria contém em torno de 5 g de cádmio<sup>2</sup>.

### **2.2.1- DIAGRAMA DE POURBAIX PARA O CÁDMIO**

Informações termodinâmicas quanto à estabilidade de espécies metálicas em função do potencial do eletrodo e do pH do meio podem ser

obtidas através da análise do diagrama de POURBAIX<sup>13</sup>. Neste, tem-se em coordenadas cartesianas o potencial padrão de hidrogênio ( $E_H$ ) versus o pH <sup>14</sup>.

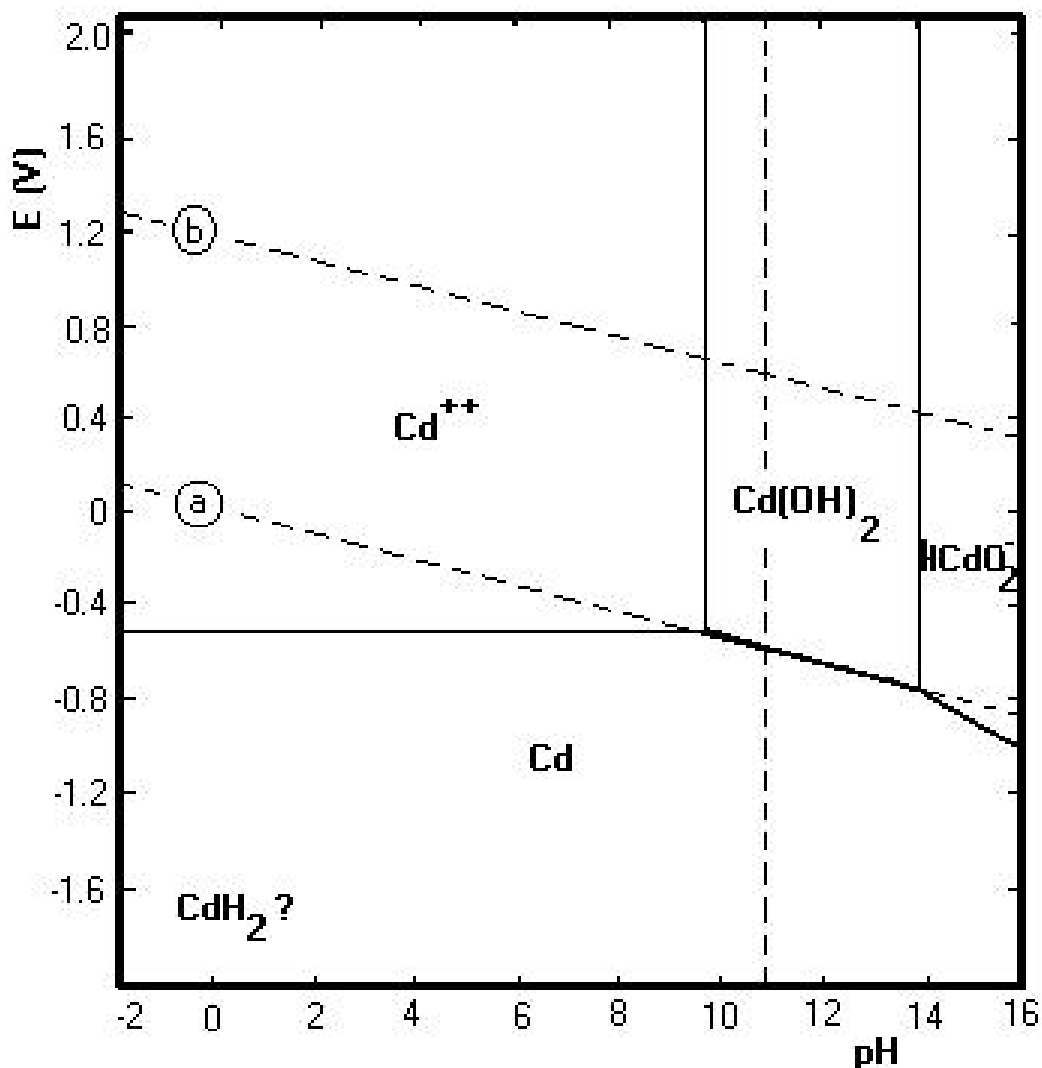
O diagrama apresenta os vários equilíbrios químicos e eletroquímicos que podem existir entre o metal e os seus íons em solução aquosa, não fornecendo portanto dados cinéticos das reações envolvidas.

Estes diagramas são especialmente utilizados em estudos de corrosão, permitindo a previsão das condições sob as quais pode ocorrer a dissolução, imunidade ou passividade de um metal<sup>15</sup>.

A Figura 1 apresenta o diagrama de POURBAIX (E vs.pH) do elemento Cd em solução aquosa , a 25<sup>0</sup>C.

A atividade iônica em solução influencia a posição das linhas entre as zonas de imunidade, corrosão e passivação. Normalmente valores de atividade iônica de  $10^{-6}$  são empregados para a definição destas linhas, sendo que acima deste valor admite-se a existência de corrosão .





**Figura 1** -Diagrama de Pourbaix para o cádmio: equilíbrio potencial-pH para o sistema Cd-H<sub>2</sub>O a 25°C<sup>13</sup>.

Este diagrama mostra que o cádmio se dissolve em pH ácido e neutro, formando o íon  $\text{Cd}^{2+}$ , o qual se transforma em hidróxido branco  $\text{Cd(OH)}_2$  com o aumento do pH. O hidróxido deve formar-se preferencialmente em valores de pH entre 10 a 13. A região de estabilidade do  $\text{Cd(OH)}_2$  é relativamente estreita. O hidróxido de cádmio dissolve em soluções com pH elevado resultando no íon incolor  $\text{HCdO}_2^-$  que é a forma dissolvida predominante de cádmio em um pH acima de 11,1, e é aproximadamente neste pH que  $\text{Cd(OH)}_2$  tem sua menor solubilidade<sup>16</sup>. Em soluções básicas muito concentradas formam-se hidroxocadmiatos, tais como o  $\text{Na}_2[\text{Cd(OH)}_4]$ . No entanto estes, não

apresentam propriedades anfóteras como ocorre com o zinco e o alumínio que com a adição de álcalis formam zincatos  $Zn(OH)_4^{2-}$  e aluminatos  $Al(OH)_4^{2-}$  solúveis<sup>17</sup>.

### **2.2.2- TOXIDADE DO CÁDMIO:**

A maioria dos metais na forma de íons, estão presentes em alimentos, em bebidas, e até mesmo em água potável. A ingestão destes permite a reposição dos íons que eliminamos naturalmente através dos fluidos fisiológicos. O efeito benéfico ou tóxico destes íons metálicos é ditado pelas concentrações com que estes se apresentam<sup>18,19</sup>.

O cádmio é um elemento de elevado potencial tóxico, apresentando efeito cumulativo nos organismos aquáticos e não-aquáticos com meia-vida da ordem de dez anos, podendo, portanto integrar-se às cadeias alimentares apresentando uma ampla variedade de efeitos adversos. Dados demonstram que não há tratamento efetivo para intoxicações crônicas com cádmio e sua ação tóxica é aumentada na presença de zinco, cobre e selênio. O cádmio acumula-se primeiramente no fígado e nos rins onde se liga a metalotioneína, uma proteína de baixo peso molecular. O cádmio é um potente carcinogênico multi-tecidos. A exposição ocupacional ao cádmio está associada com câncer de pulmão, próstata, fígado, rins e estômago. Em pequenas doses afeta os órgãos reprodutores de alguns animais.

No homem afeta o sistema nervoso, respiratório e sangüíneo, provoca irritação gastrointestinal com a ocorrência de vômitos, ataca a medula óssea com conseqüente redução dos glóbulos vermelhos gerando anemia, causa hipertensão, doenças cardiovasculares, diminuição da massa óssea, retardo de crescimento em crianças, prejudica a capacidade excretora dos rins e causa enfisema pulmonar<sup>20,21</sup>.

## 2.3 - REMOÇÃO ELETROQUÍMICA DO ÍON $\text{Cd}^{2+}$

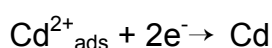
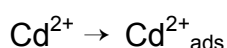
A remoção de cádmio de meio aquoso usando processos eletroquímicos tem sido bastante investigada, devido às possibilidades promissoras de prevenção e remediação de problemas com a poluição. Entre as suas características mais significativas<sup>22</sup> destacam-se as seguintes:

- ◆ Versatilidade (o poluente pode estar no estado líquido, sólido ou gasoso, sendo possível o tratamento desde volumes da ordem de  $\mu\text{L}$  até milhões de litros);
- ◆ Altas taxas de eficiência energética;
- ◆ Possibilidade de automação;
- ◆ Compatibilidade ambiental (o elétron é um reagente limpo);
- ◆ Custo final baixo (equipamentos de operação simples).

Grau e Bisang<sup>6</sup>, estudaram a possibilidade de remover cádmio de efluentes por tratamento eletroquímico usando um feltro (malha) de ferro como eletrodo tridimensional. Neste caso as concentrações de Cd usadas eram de 100 e 500  $\text{mgL}^{-1}$  e a remoção do cádmio ocorre em três etapas: adsorção dos íons cádmio pelo óxido férrico hidratado, eletrodeposição catódica e precipitação do hidróxido de cádmio devido à alcalinidade localizada produzida pela evolução de hidrogênio, sendo a remoção máxima alcançada para os potenciais aplicados menor do que 30 %.

Sanches et al<sup>23</sup> apresentaram os parâmetros cinéticos gerados *in situ* da redução eletroquímica de íons  $\text{Cd}^{2+}$  em eletrodo de cádmio sólido. Já o processo de deposição eletroquímica de Cd em meio sulfato foi estudado por

diferentes técnicas eletroquímicas, em regime de difusão estacionário e não estacionário, foi determinado o coeficiente de difusão derivado das diferentes técnicas cujo valor é  $0,715 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Os autores verificaram que a deposição eletroquímica é um processo complexo devido à coexistência dos processos de adsorção e nucleação e propõem um mecanismo mostrando que a espécie eletroativa adsorvida é o  $\text{Cd}^{2+}$ .



Esta sequência de reações existe principalmente para temperaturas abaixo de  $35^{\circ}\text{C}$  e, o processo de redução do Cd é dificultado por uma etapa de nucleação. Em temperaturas mais elevadas, a redução de Cd é cineticamente favorecida.

Dutra et al<sup>24</sup> utilizaram eletrodo de CVR em fluxo para remoção de Cd de efluentes que continham de 15 a  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de íons  $\text{Cd}^{2+}$  e, conseguiram a melhor eficiência de remoção por eletrólise utilizando eletrólito desaerado numa velocidade linear de fluxo de  $0,12 \text{ m s}^{-1}$  e aplicando um potencial de  $-890 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ . Nestas condições e com 85 minutos de eletrodeposição em fluxo reduziram a concentração de íons  $\text{Cd}^{2+}$  de 210 para  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ . A eficiência de corrente variou de 50 a 15% para diferentes concentrações eliminando a influência da reação de redução de  $\text{O}_2$  e impurezas.

Outra técnica eletroquímica usada na remoção do íon cádmio é a eletrodialise<sup>25</sup>. Trata-se de um processo de separação por membranas no qual espécies iônicas em solução são transportadas, através de membranas íon-seletivas, sob influência de um campo elétrico de uma solução para outra. Por ser uma técnica de separação por membranas capaz de transformar uma solução concentrada em eletrólitos em duas outras soluções, uma mais

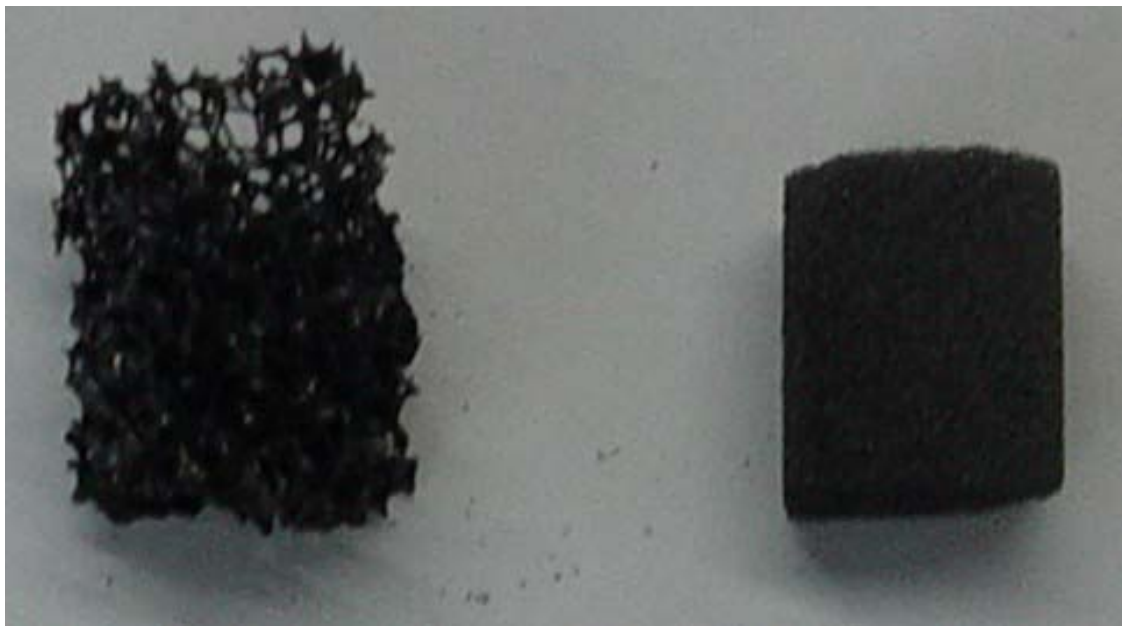
concentrada e uma mais diluída que a original, a técnica apresenta grande aplicação no tratamento dos efluentes das indústrias de galvanoplastia, sendo a faixa de concentração utilizada bastante elevada, (acima de 0,005 M)<sup>25</sup>.

## 2.4. MATERIAIS ELETRÓDICOS UTILIZADOS

### 2.4.1- CARBONO VÍTREO RETICULADO

#### 2.4.1.1- CONSIDERAÇÕES GERAIS

O CVR é um material poroso com estrutura composta exclusivamente de carbono vítreo, estando disponível em vários graus de porosidade. A figura 2 mostra o CVR em duas porosidades diferentes: 20 e 100 ppi.



A

B

**Figura 2** - CVR de (A) 20 ppi e (B) 100 ppi.

O material foi desenvolvido em 1976 pela “Chemotronics International” Ann-Arbor, Michigan, EUA<sup>26</sup>, para ser utilizado 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 modelagem de ossos.

Devido a características como estrutura porosa, resistência física, inércia química e boa condutividade elétrica o CVR tornou-se bastante atraente para a aplicação em eletroquímica.

#### 2.4.1.2 - OBTENÇÃO DO CVR

Os principais métodos para obtenção de CVR são<sup>27</sup>:

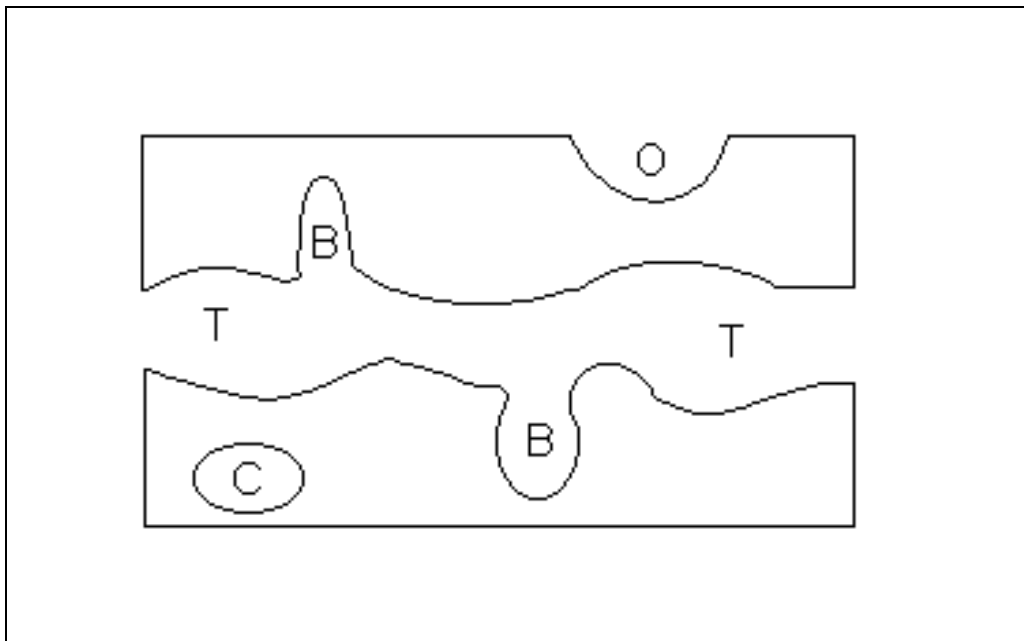
1. MÉTODO DO MATERIAL DE SACRIFÍCIO: Consiste na adição de agentes formadores de pólos, como água ou polietilenoglicol a uma resina termo-rígida. Durante a polimerização, o composto adicionado é liberado na forma de voláteis, deixando o material poroso. Pelo fato desses aditivos não participarem da estrutura do carbono vítreo, eles são considerados materiais de sacrifício.
2. MÉTODO DAS MATRIZES DE ESPUMAS POROSAS: Consiste na impregnação de espumas ou tecidos de fibras de carbono ou celulose com uma resina termorrígida rica em carbono fixo (quantidade de carbono resultante após a eliminação de átomos de O, S, H e N, juntamente com pequenas quantidades de carbono), seguida da remoção de excesso de resina. O substrato resultante desse processo é então submetido ao tratamento térmico de carbonização.

Seja qual for o método utilizado, os agentes de formação dos poros não podem reagir com a resina precursora e o carbono vítreo não deve ter em sua composição elementos que permaneçam como resíduos após o tratamento térmico.

### 2.4.1.3- CLASSIFICAÇÃO DA POROSIDADE DO CVR E SEU EFEITO NAS PROPRIEDADES DO CARBONO

A Figura 3 mostra os diferentes tipos de poros que um sólido pode apresentar.

Um poro é uma classe de vazio que se encontra conectado com a superfície externa do sólido, permitindo a passagem de fluido através do mesmo. Sendo que poro aberto e poro fechado são respectivamente poros conectados à superfície externa ou não. Quando o transporte de fluidos é considerado, os poros abertos são subdivididos em poros de transporte e poros cegos.



**Figura 3** - Diferentes tipos de porosidade em um sólido poroso. O – poros abertos; C - poros fechados; T - poros de transporte e B - poros cegos<sup>27</sup>.

Os poros podem, ainda, ser classificados quanto ao tamanho e à forma. A “Internatinal Union of Pure & Applied Chemistry”, IUPAC, classifica os poros quanto ao tamanho em microporos ( $\phi$  menor que 2 nm), mesoporos ( $\phi$  entre 2 e



50 nm) e macroporos ( $\phi$  maior que 50 nm). Quanto ao formato, a classificação e caracterização são bastante abrangentes e complexas.

Pelo exposto, o CVR é definido como um sólido composto por uma estrutura contínua dentro da qual há ocorrência de macroporos abertos de transporte, basicamente, com formato de bolhas esferoidais<sup>27</sup>.

A presença de poros tem efeito significativo sobre a massa específica aparente e a área superficial, afetando o módulo de elasticidade e a resistência mecânica. As condutividades térmica e elétrica também decrescem com o aumento da porosidade, devido à reduzida quantidade de sólido para a condução de calor e de elétrons.

O carbono vítreo reticulado tem sido utilizado como eletrodo em determinações analíticas de elementos traço e medidas de pH<sup>28,29,30</sup>. O uso de eletrodos de CVR em célula de fluxo tem sido considerado por muitos autores uma técnica eletroquímica vantajosa na remoção de metais pesados de soluções contaminadas, já que esse material apresenta características que facilitam o processo de remoção, tais como:

- ◆ Elevada área superficial, proporcionada pela estrutura tridimensional dos poros, que alcança o valor de até  $66 \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-3}$  para um CVR de 100 ppi (poros por polegada);
- ◆ Grande volume vazio (97%), o que possibilita uma circulação eficiente da solução da amostra no interior do eletrodo;
- ◆ Quimicamente inerte;
- ◆ Boa condutividade elétrica;
- ◆ Resistente à altas temperaturas;
- ◆ Não tóxico;

- ◆ Pode ser usado em uma larga faixa de potenciais em pH 7 (1,2 à -1,0  $V_{ECS}$ );
- ◆ Retenção de propriedades como porosidade e baixa resistência ao fluxo, mesmo após a deposição de filmes metálicos espessos;
- ◆ Matriz rígida auto-suportada, estrutura mais vantajosa que um leito de partículas soltas;
- ◆ Versatilidade no processamento;
- ◆ Baixo custo dos eletrodos construídos com esse material;
- ◆ Recuperação dos eletrodos, etc.

A deposição seletiva dos metais, Cu, Cd, Cr, Pb, U e Zn, sobre cátodo de CVR em célula de fluxo em diferentes potenciais foi relatada <sup>31</sup>. A percentagem de remoção dos metais foi bastante variada, sendo que com uma única passagem pela célula obteve-se 100% de recuperação de Cu com uma vazão de  $0,24 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , enquanto que para o Cr foram necessários 20 passes a uma vazão de  $1,8 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  para se obter a mesma remoção. Os autores observam que a alta porosidade (97%) e a grande área superficial (acima de  $66 \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-3}$  para o CVR 100 ppi) aliada ao baixo custo são características que tornam este material vantajoso para uso na remoção de metais de efluentes industriais diluídos.

Em uma célula operando no modo *flow-by* ( a superfície do eletrodo é paralela à direção do fluxo), Pletcher e colaboradores<sup>32</sup> depositaram cobre a fim de caracterizar as propriedades de transporte de massa de cátodos de CVR. As condições de operação foram adequadamente escolhidas a fim de que a redução de Cu(II) a Cu metálico fosse controlada por transporte de massa sobre toda a superfície do cátodo de CVR. Os autores avaliaram o efeito da área superficial e do transporte de massa sobre CVR de 10, 30, 60 e 100 ppi (poros por polegada). Além disso, foi observado que em eletrodos de

CVR os valores de corrente limite são muito superiores aos de um eletrodo em forma de placa, devido à sua grande área superficial, e que os CVR de quatro porosidades utilizados não apresentam diferenças significativas nas propriedades de transporte de massa.

Matlosz e Newman<sup>33</sup> estudaram a remoção de Hg de soluções contaminadas em uma célula *flow-through* (o fluxo de solução atravessa a matriz porosa) em cátodo de CVR – 100 ppi. O processo é limitado por transferência de massa e os resultados dos experimentos foram utilizados para desenvolver uma correlação geral para a dependência entre o coeficiente de transporte de massa ( $k_m$ ) e a taxa de fluxo ( $v$ ) do eletrólito através do CVR. A partir do cálculo de  $k_m$  e de medidas do coeficiente de difusão ( $D_o$ ), os autores determinaram o número adimensional de Sherwood (Sh) e estabeleceram o efeito da taxa de fluxo sobre o coeficiente de transporte de massa.

Da correlação obtida, concluíram que a mesma pode ser utilizada em qualquer reator que use CVR como cátodo para remoção de metais, já que essa correlação é geral e depende somente da geometria do eletrodo.

Os experimentos descritos acima vêm confirmar as vantagens que a estrutura porosa do CVR tem a oferecer aos sistemas controlados por transporte de massa, já que com uma adequada escolha da porosidade e geometria do CVR a ser utilizado, é possível conseguir excelentes resultados na remoção de metais.

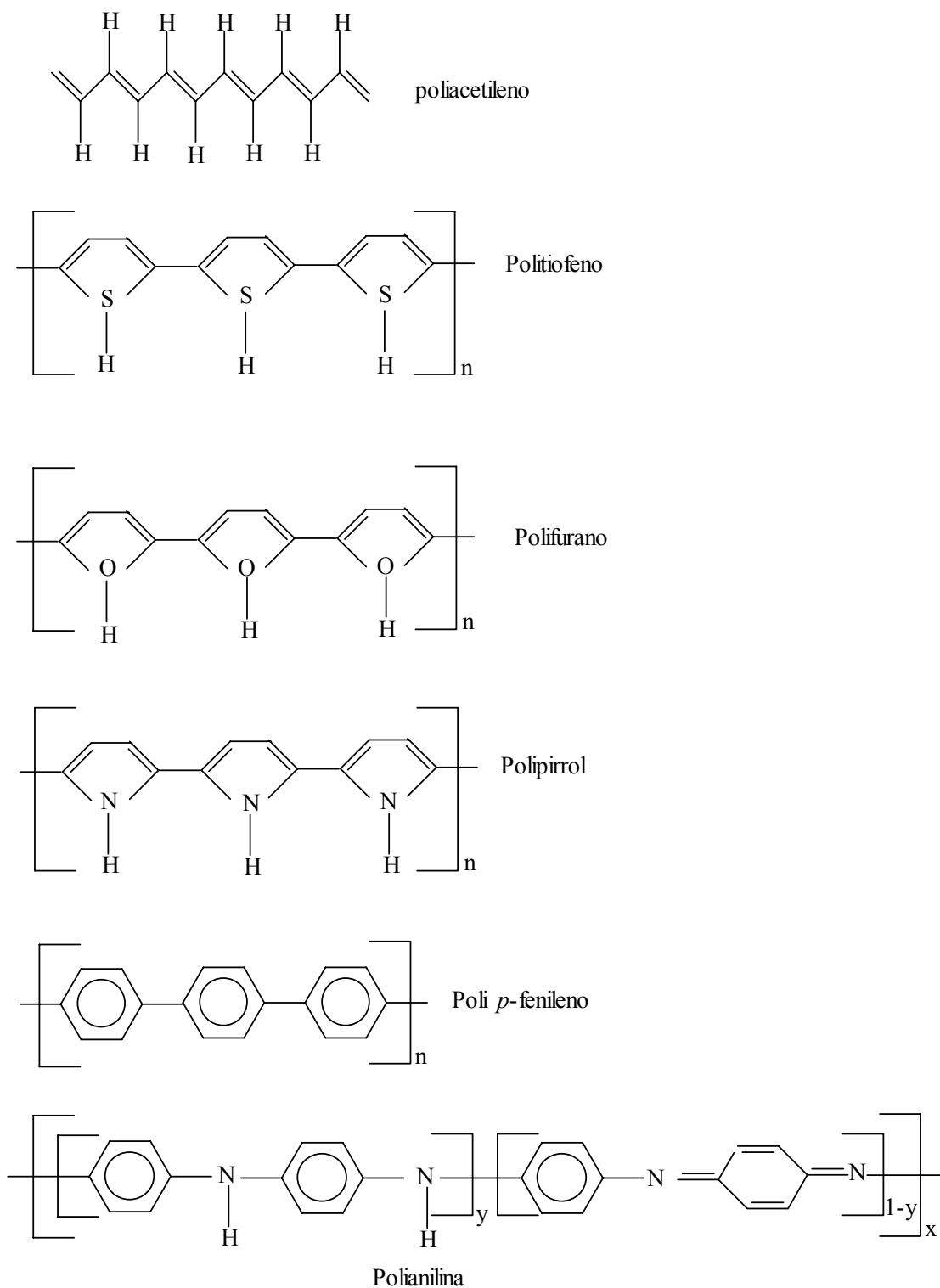
## 2. 4.2.- POLÍMEROS CONDUTORES

Após a Síntese por Shirakawa, em 1974, e sua subsequente dopagem, em 1977, o interesse em polímeros eletricamente condutores tem aumentado significativamente devido as numerosas possibilidades de aplicação destes<sup>34</sup>. Pensava-se que os compostos orgânicos – formados por carbono, hidrogênio e, eventualmente, oxigênio – não seriam bons condutores. Nos anos 60, surgiu uma hipótese ousada de que certos compostos orgânicos, cujos elétrons de ligação obedecessem a determinadas propriedades, poderiam ser condutores, apresentando temperaturas críticas de transição bastante elevadas. Estes compostos foram sintetizados alguns anos mais tarde e hoje se conhecem numerosos polímeros orgânicos com propriedades condutoras<sup>35,36</sup>

Esses materiais, também conhecidos como polímeros intrinsecamente condutores (ICP-“intrinsically conducting polymers”), podem apresentar um comportamento elétrico, ótico e magnético semelhante ao dos metais e semicondutores inorgânicos<sup>37</sup>, o que faz com que estes materiais se enquadrem na categoria dos chamados metais sintéticos (“Syntetic Metals”).

Os polímeros, como qualquer outro material, ao serem submetidos a um campo elétrico externo, apresentam valores de condutividade díspares. Essa diversidade de comportamento é explicada de uma maneira simples e genérica com base na estrutura eletrônica dos átomos e moléculas que constituem estes materiais.

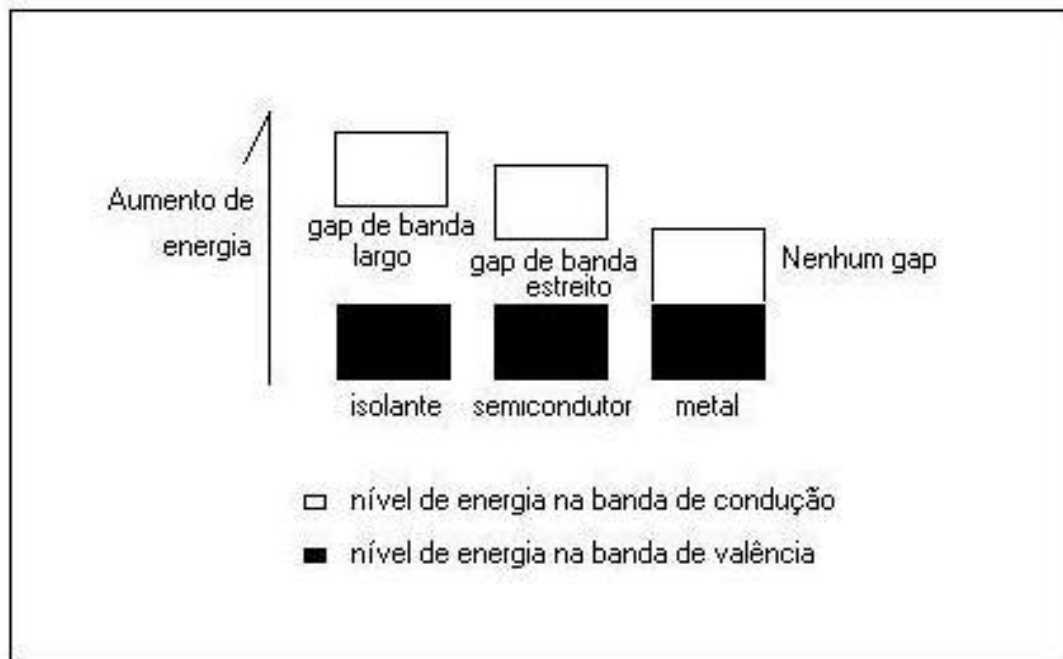
Os polímeros condutores apresentam sistemas  $\pi$  conjugados<sup>38</sup>, ou seja, ligações simples e duplas alternadas ao longo da cadeia polimérica, como pode ser visto na Figura 4, onde, tem-se a estrutura genérica dos principais polímeros condutores eletrônicos.



**Figura 4** - Estrutura genérica dos principais polímeros condutores eletrônicos (na estrutura da polianilina Y representa a parte reduzida e 1-y a parte oxidada do polímero)

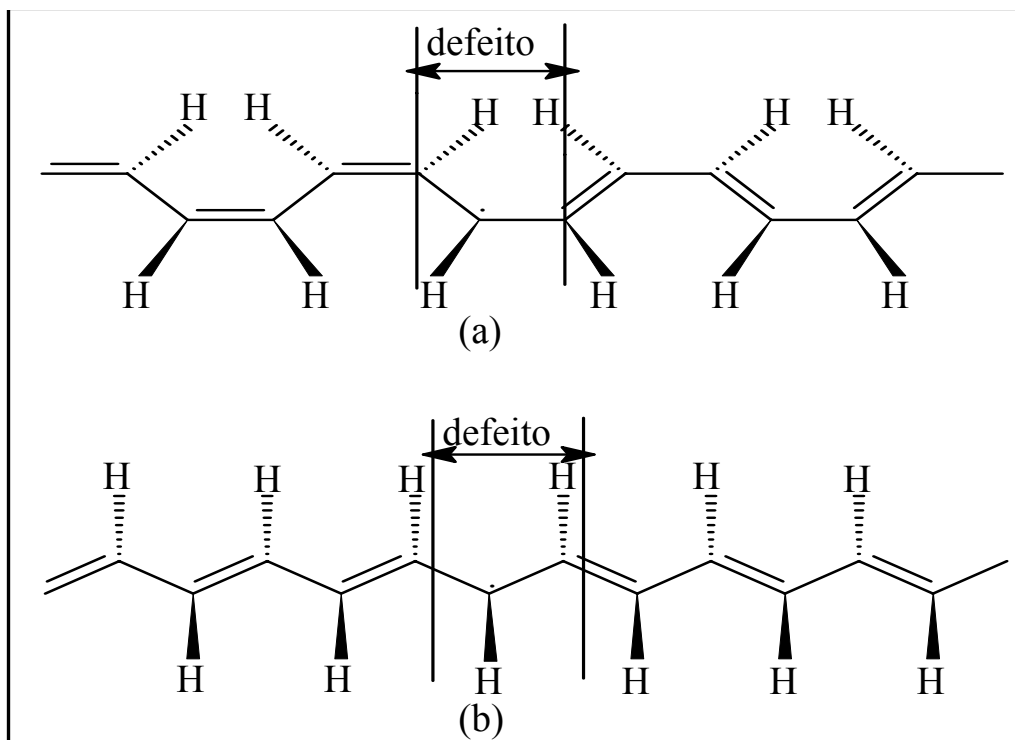
A estrutura eletrônica destes materiais tem sido explicada pela teoria de bandas. De acordo com esta, numa molécula simples têm-se um número de átomos e níveis de energia mais ou menos precisos, ao passo que, para os

sólidos cristalinos e polímeros, os níveis de energia são tantos e tão próximos que se tornam indistinguíveis, formando regiões de energia permitidas conhecidas como bandas. Estas bandas são separadas entre si, por regiões de energia inacessíveis aos elétrons, as faixas proibidas ou *gap*<sup>39</sup>. A estrutura eletrônica dos metais, isolantes e semicondutores assim definida pela teoria de bandas<sup>40,41</sup> é ilustrada na figura 5.



**Figura 5** - Estrutura eletrônica dos metais, isolantes e semicondutores<sup>40,41</sup>.

Porém, a teoria de bandas não explica completamente a condução dos elétrons nos polímeros condutores. Sabe-se que eles conduzem a corrente elétrica, mesmo sem apresentarem bandas parcialmente ocupadas.



**Figura 6** – Representação esquemática dos defeitos ao longo da cadeia polimérica nos isômeros (a) cis e (b) trans<sup>41</sup>.

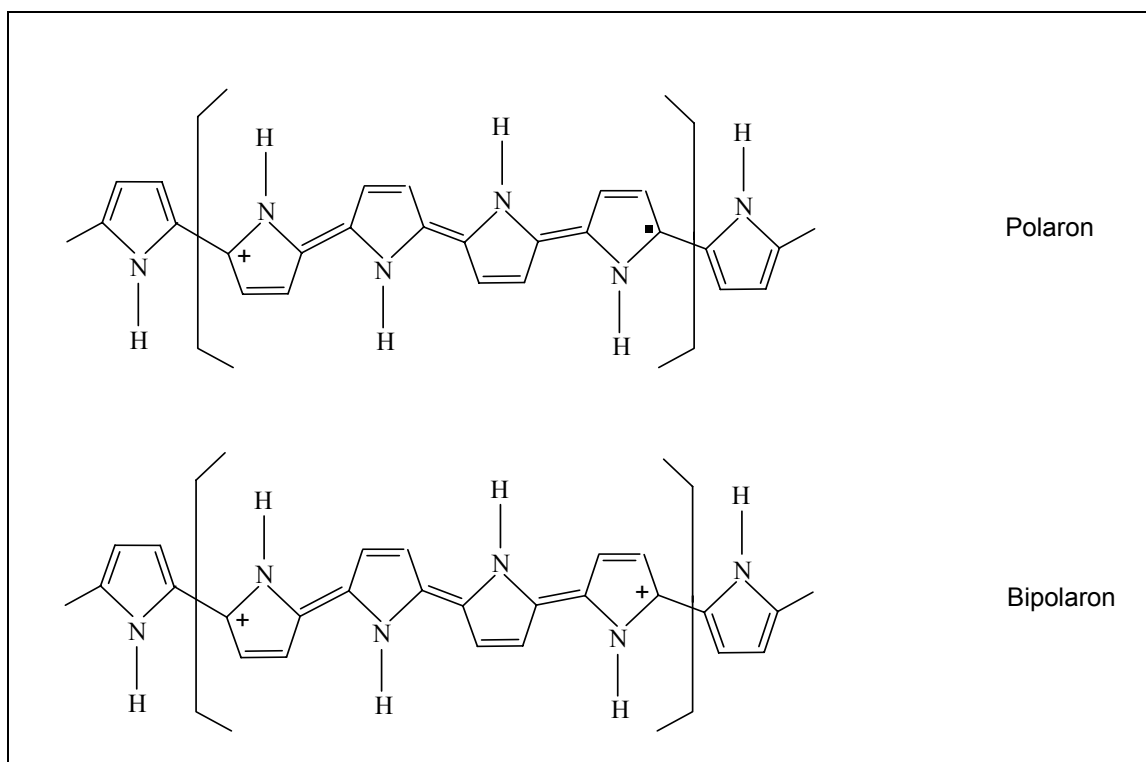
O modelo proposto (figura 6) para explicar a condutividade de polímeros condutores, como por exemplo o poliacetileno, considerou a existência de defeitos na polimerização. Como se pode notar, na figura 6 (a) o defeito no isômero cis é localizado, pois separa duas cadeias de estrutura ligeiramente diferentes. No isômero trans, figura 6 (b) o defeito é móvel ao longo da cadeia e conhecido pelo nome de sóliton, justificando assim, seu comportamento mais condutor em relação ao isômero cis.

Este modelo, não constitui uma explicação genérica para a condutividade em polímeros orgânicos, uma vez que o politiofeno e o polipirrol não apresentam sólitons livres e se comportam como o acetileno: semicondutores enquanto puros podendo ser dopados reversivelmente até atingirem condutividade em nível metálico.

Considera-se um processo de dopagem quando, em um polímero conjugado, como é o caso do polipirrol (PPy), um elétron é removido do nível

mais alto da banda de valência pelo agente dopante, que faz o papel de agente aceptor de elétrons criando-se uma vacância (polaron) que produz modificações de curto alcance na distribuição dos átomos de carbono<sup>40</sup>. O polaron estabiliza-se por si mesmo polarizando a cadeia localmente<sup>42</sup>.

Quando um outro elétron é removido do polímero já oxidado contendo o polaron, duas coisas podem acontecer: o elétron pode vir ou de um segmento polimérico, criando um polaron independente, ou de um nível polarônico, removendo o elétron desemparelhado e criando um dicátion conhecido como bipolaron. O bipolaron também produz deformações estruturais na cadeia<sup>40</sup>. De acordo com Chance et al.<sup>42</sup> a probabilidade de se produzir bipolarons é maior, uma vez que o polaron é mais facilmente ionizável que a camada polimérica. Baixos níveis de dopagem produzem polarons, enquanto que altos níveis de dopagem produzem bipolarons<sup>40,42</sup>



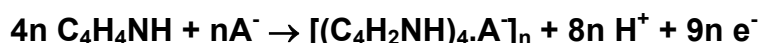
**Figura 7** - Representação esquemática do polaron (a) e do bipolaron (b) na extensão de quatro unidades de pirrol<sup>41</sup>.



## 2.4.3.- POLIPIRROL

### 2.4.3.1.- CARACTERÍSTICAS DO POLIPIRROL

O polipirrol (PPy) é um polímero condutor cuja síntese é relativamente simples e que vem sendo intensamente estudado, apresentando diversas aplicações<sup>43,44,45,46,47</sup>. Filmes de distintas características são produzidos através da oxidação do pirrol, segundo a reação:



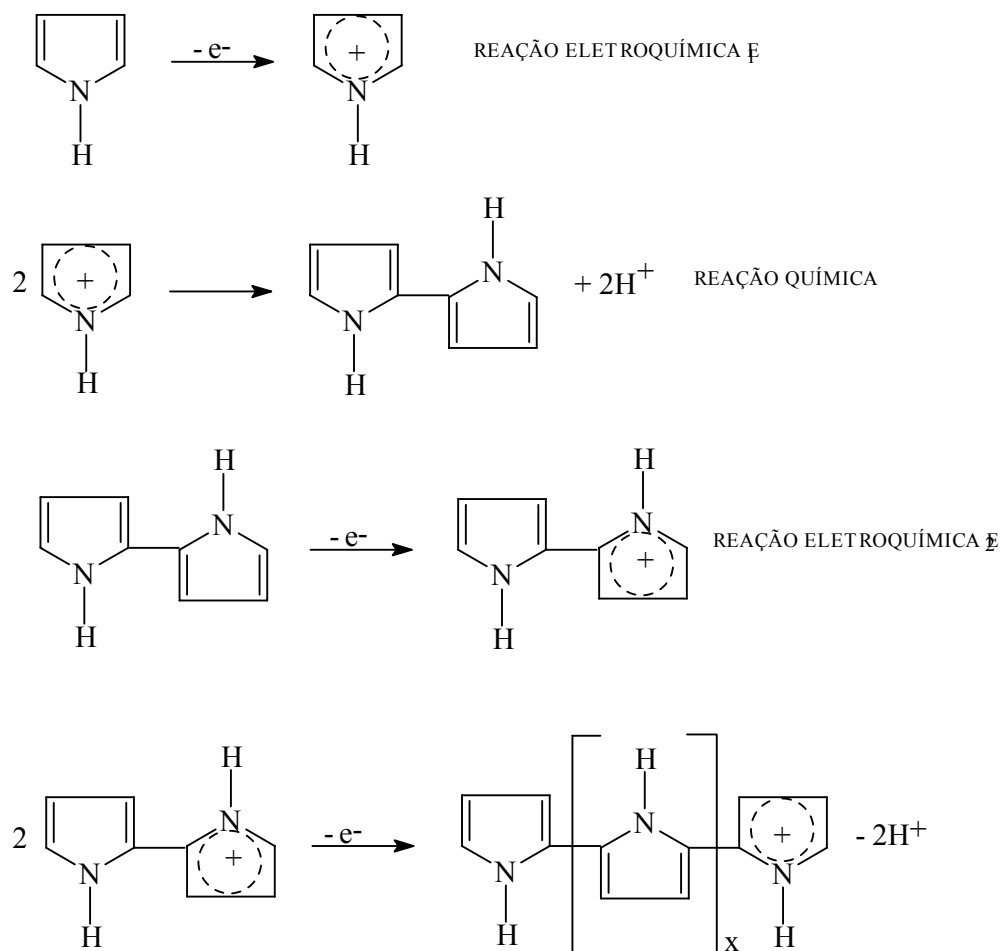
onde  $\text{A}^-$  é o ânion do eletrólito suporte<sup>48</sup>.

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<sup>48,49</sup>. Os filmes de polipirrol podem ser depositados sobre eletrodos para uso em reações, na proteção da corrosão, em mostradores digitais, em componentes eletrônicos, em transistores, como ânodo em baterias recarregáveis, como catalisadores, como sensores e como substrato para a deposição de metais, entre outras aplicações<sup>8,24,28,31,44,50</sup>. A síntese do filme pode se dar por uma rota química ou eletroquímica, sendo que o mecanismo de polimerização é o mesmo para ambos os processos<sup>51,52</sup>. Na síntese química, o monômero em solução reage com um oxidante gerando um precipitado que, posteriormente, é separado da mistura reagente, lavado e seco.

A síntese eletroquímica é de grande interesse prático por ser uma técnica de fácil controle, podendo inclusive ser automatizada. Essa técnica permite controlar as propriedades e a espessura do filme produzido, além de facilitar a separação da mistura monômero/reagente oxidante/solvente, a caracterização e o estudo do mesmo.

O método mais utilizado para a eletropolimerização do pirrol é o processo de polimerização por oxidação anódica. Este método consiste em aplicar o potencial de oxidação do pirrol no ânodo, a fim de que o monômero se oxide e se deposite sobre o ânodo sob a forma de filme. O método é, geralmente, realizado em uma célula de três eletrodos, na qual o ânodo será o eletrodo de trabalho.

Em geral, a reação pode ser descrita pelos passos da Figura 8.



**Figura 8** - Mecanismo de polimerização do pirrol<sup>43, 51,52,</sup>.

Inicialmente ocorre a formação do cátion radical a partir da oxidação do monômero no potencial  $E_1$ . Este estágio é seguido por uma reação química rápida de acoplamento de dois cátion-radical para formar um dímero, assistido pela presença do contra-íon. O dímero é oxidado no potencial  $E_2$ , gerando um novo cátion-radical. Como  $E_2 < E_1$ , o crescimento ocorrerá pela formação de trímeros via processo 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.

Em sua forma final a cadeia pode apresentar-se como *polarons*, cátion-radical com carga e spin, ou *bipolarons*, dicátion que apresenta somente carga (figura 7), ou ainda uma mistura das duas estruturas<sup>53</sup>. A baixos potenciais a espécie carregadora de carga é o polaron, enquanto que em altos potenciais bipolarons são formados, coexistindo com os polarons.

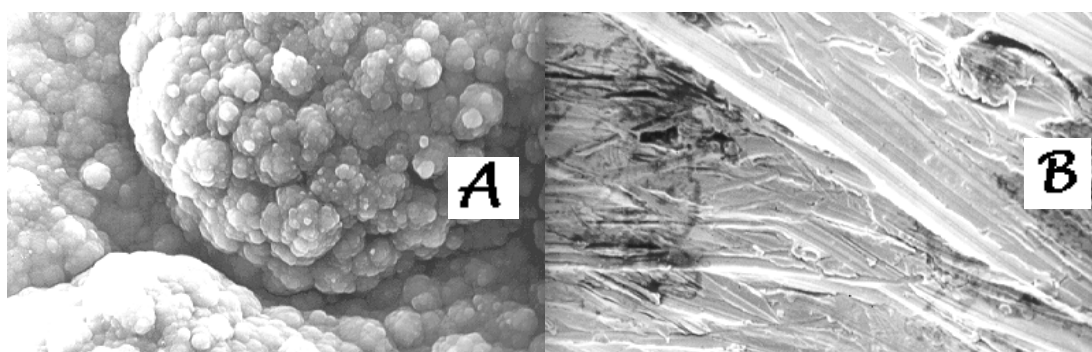
Nos estágios iniciais da reação, a carga consumida é linearmente independente da concentração do pirrol para uma eletrólise a potencial constante. Sob condições de estado estacionário, a corrente dependerá da taxa de difusão do pirrol na região do eletrodo<sup>52</sup>.

A cadeia polimérica final apresenta unidades aromáticas ligadas, principalmente, pelas posições 2 e 5 (acoplamento  $\alpha$ - $\alpha'$ ), apresentando carga positiva distribuída por 3 a 4 anéis, sendo esta contrabalançada por ânions do eletrólito, que se incorporam à matriz polimérica. O filme polimérico preparado eletroquimicamente possui propriedades mecânicas e solubilidade associadas com cadeias longas, podendo conter cadeias de oligômeros de pequeno tamanho<sup>54</sup>. Acredita-se que a cadeia de PPy seja linear, completamente planar onde as moléculas de pirrol estão orientadas alternadamente.

A eletropolimerização do pirrol por oxidação anódica pode ser realizada por polarização potencioestática, galvanostática ou por polarização potenciodinâmica. Esta última é utilizada para sintetizar filmes finos, sendo que as características destes dependerão dos limites de potencial fixados e da velocidade de varredura empregada. No modo galvanostático a corrente que passa no eletrodo é mantida constante sendo a determinação da densidade de corrente mais adequada ao processo de polimerização a maior dificuldade deste método. Um controle adequado de corrente permite a obtenção de filmes finos, usualmente empregados na proteção de metais contra a corrosão<sup>47</sup>. A polimerização potencioestática consiste em aplicar um potencial constante (o potencial de oxidação do monômero) no eletrodo de trabalho por um determinado tempo. É utilizada com mais freqüência devido à facilidade na escolha do potencial de oxidação usado no processo de polimerização, a qual

foi utilizada neste trabalho. As características do filme dependem também do solvente<sup>44,55</sup>, do eletrólito<sup>54,56,57,58</sup> e do substrato<sup>26,48,50,56,58,59</sup> utilizados. Em água o filme obtido apresenta maior porosidade, o que muitas vezes limita o seu uso.

A polimerização de pirrol por oxidação anódica leva à incorporação do ânion do eletrólito suporte à cadeia polimérica a fim de compensar a carga positiva apresentada pelo polímero. A figura 9 apresenta dois filmes de polipirrol, crescidos em solução aquosa de KCl (figura 9A) e de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (figura 9B).



**Figura 9** - Filmes de polipirrol sintetizados em KCl 0,1 M (A) e em K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M (B)<sup>60</sup>.

Observa-se que estes apresentam distintas morfologias. Em meio de cloreto o filme apresenta-se mais poroso e tridimensional, já em sulfato observa-se uma estrutura mais plana e aderente. Filmes sintetizados em meio de cloretos apresentam maior taxa de remoção de metais de solução<sup>47</sup>. A morfologia rugosa é um dos fatores que pode explicar este fato<sup>47</sup>.

O substrato por sua vez, tem influência na adesão do filme à superfície do mesmo, dependendo dos defeitos ou do grau de polimento da superfície e da afinidade entre os orbitais do metal e da cadeia polimérica. Normalmente quanto maior a rugosidade do substrato e menor a espessura do filme maior é a aderência da camada polimérica.

### 2.4.3.1 - CONDIÇÕES DE SÍNTESE ELETROQUÍMICA

As propriedades elétricas e mecânicas, bem como a morfologia dos filmes de polipirrol, dependem das condições de síntese. São elas:

#### 2.4.3.1.1 - MÉTODO DE ELETROPOLIMERIZAÇÃO

A eletropolimerização do pirrol por oxidação anódica pode ser realizada por polarização potencioestática, galvanostática ou por polarização potenciodinâmica.

A eletropolimerização por polarização potenciodinâmica é utilizada para sintetizar filmes finos, sendo que as características destes serão dependentes dos limites de potencial fixados. Essa técnica tem a vantagem de permitir o acompanhamento do processo de polimerização durante o crescimento do filme, entretanto tem como desvantagem a presença de regiões de tempo morto onde a polimerização não ocorre. Zotti<sup>61</sup> estudou a eletrodeposição de polipirrol com ciclagem de potencial em solução de acetonitrila entre -0,6 V a 0,8 V e observou que o crescimento do filme ocorre sob controle da transferência de elétrons e que a cinética é de primeira ordem em relação à concentração do monômero.

O modo galvanostático apresenta dificuldade quanto à determinação da densidade de corrente mais adequada ao processo de polimerização. A corrente que passa através da célula deve ser escolhida de tal modo que o potencial sobre o ânodo não seja muito oxidante, a fim de não sobreoxidar o filme produzido.

A polimerização potencioestática é a utilizada com mais frequência devido à facilidade na escolha do potencial de oxidação. O potencial de polimerização é escolhido por meio de voltametria cíclica do monômero nas condições de

polimerização. O potencial a ser escolhido não deve estar muito distante do potencial de máxima intensidade de pico do monômero<sup>28</sup>. Segundo Asavapiriyont<sup>62</sup>, a oxidação do pirrol começa em torno de 0,70 V<sub>ECS</sub>, quando em meio aquoso e sobre platina.

#### 2.4.3.1.2 - SOLVENTE

Pelo mecanismo de polimerização, observa-se que a reação ocorre via formação de um intermediário cátion-radical. Assim, para que a reação prossiga é importante que o solvente não reaja e estabilize o cátion-radical. Devido a isso, é conveniente utilizar solventes apróticos que são agentes nucleofílicos pobres. Dentre eles, a acetonitrila tem sido o solvente mais comumente utilizado<sup>44,55</sup>.

Entretanto, Diaz e colaboradores<sup>55</sup> estudaram a polimerização do pirrol em acetonitrila com 1% de água e verificaram a formação de um filme altamente condutor que pode ser retirado facilmente da superfície do eletrodo. Beck e colaboradores<sup>63</sup> concluíram que, para esse mesmo meio reacional, a adição de pequenas quantidades de água causa um efeito positivo na taxa de eletropolimerização devido à diminuição da repulsão eletrostática entre os dois cátion-radical que devem acoplar-se para formar o dímero.

Alguns autores<sup>62,64,65,66</sup> têm estudado a polimerização de pirrol em solução aquosa. Filmes preparados neste meio contêm grupos hidróxidos e carbonil devido ao ataque de espécies nucleofílicas do meio (OH<sup>-</sup>) à cadeia de PPy. Observa-se, também, que os filmes sintetizados em água crescem mais rapidamente e são mais porosos do que aqueles obtidos em acetonitrila<sup>65</sup>. Vork e Janssen<sup>66</sup> observaram que o filme obtido em meio aquoso é flexível e resistente. Entretanto, a condutividade dos filmes de polipirrol sintetizados nesse meio, em muitos casos, são menores do que aqueles sintetizados em acetonitrila, como pode ser visto na tabela 2. Em geral, os filmes preparados

em solução não aquosa possuem melhores propriedades do que os preparados em solução aquosa. No entanto, Ferreira e colaboradores<sup>59</sup> mostram que o meio aquoso apresenta vantagens por não ser tóxico e por dissolver facilmente vários tipos de eletrólitos, inclusive o pirrol. Acrescente-se a isso o fato de que, para aplicação industrial, a polimerização de pirrol em meio aquoso é mais atraente.

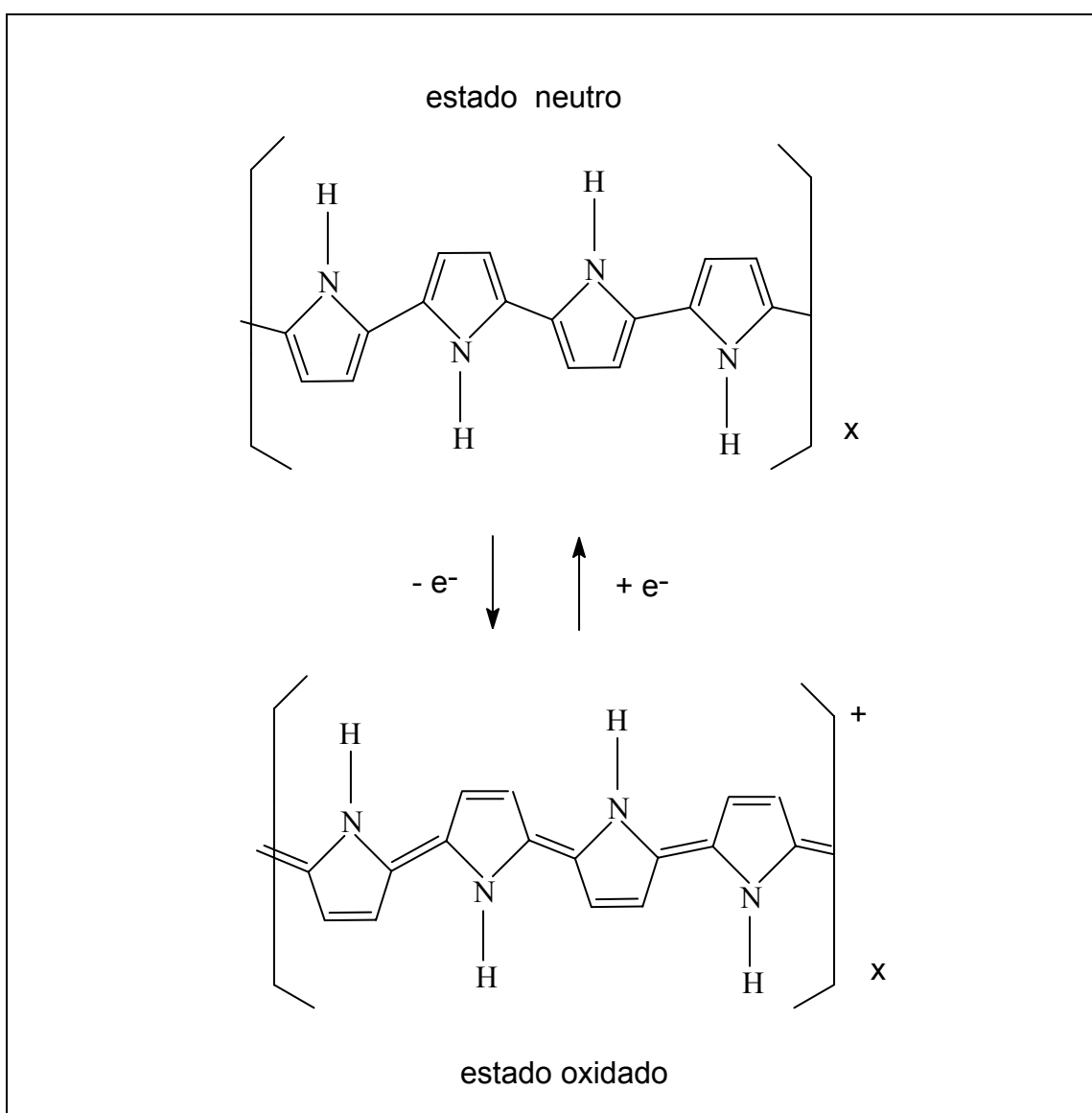
**Tabela 2:** Comparação das condutividades de filmes de polipirrol em meio aquoso e acetonitrila<sup>48</sup>

<b>Ânion do Eletrólito</b>	<b>Condut. em H<sub>2</sub>O (S.cm)<sup>-1</sup></b>	<b>Condut. Em Aceton. (S.cm)<sup>-1</sup></b>
<b>BF<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	1,9 - 2,5	30,0 – 100,0
<b>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	4,9 - 6,5	60,0 – 200,0
<b>AsF<sub>6</sub><sup>-</sup></b>	2,4 - 2,8	30,0 – 100,0
<b>HSO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	3,5	0,3
<b>CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	3,4	0,3 – 1,0
<b>CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup></b>	1,0 - 1,3	12,0
<b>p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	89,0 - 121,0	20,0 – 105,0



### 2.4.3.1.3 - Eletrólito

A polimerização de pirrol por oxidação anódica leva à incorporação do ânion do eletrólito suporte à cadeia polimérica a fim de compensar a carga positiva apresentada pelo polímero. O nível de oxidação do PPy é de 0,25-0,33 por unidade de pirrol, correspondendo a um ânion para cada 3-4 unidades. Devido a isso, os filmes eletroquimicamente preparados são eletroativos e podem ser mudados entre o estado neutro (não condutor) e o estado oxidado (condutor), conforme figura 10.



**Figura 10** - Estado redox neutro e oxidado do polipirrol

O ânion influencia a cinética da reação representada na figura 10 (a taxa de oxidação é levemente mais rápida do que a de redução), mas não influencia o potencial redox nem o nível de oxidação do polímero, que é uma característica intrínseca do mesmo. Entretanto, a morfologia e a condutividade do filme podem ser convenientemente alteradas pela mudança do ânion<sup>54,56,62</sup>

67

A tabela 3 mostra os dados obtidos por Warren e Anderson<sup>48</sup>, que sintetizaram filmes de PPy em solução aquosa. Observa-se que filmes sintetizados com grandes ânions orgânicos, entre eles sulfonato polimérico e sistemas surfactantes sulfato/sulfonato, apresentam propriedades mecânicas superiores (liso e flexível) e alta condutividade. Alguns autores têm se dedicado a estudar as propriedades do polipirrol sintetizado eletroquimicamente em meio aquoso com polieletrólitos aniônicos<sup>60-63</sup>.

**Tabela 3:** Morfologia e Condutividade de filmes de polipirrol sintetizados em água<sup>48</sup>

<b>Ânion Dopante</b>	<b>Aparência Visual*</b>	<b>Condutividade (S.cm)<sup>-1</sup></b>
<b>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	m rug, m bri	1,6
<b>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	rug, m bri	1,7
<b>HSO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	rug, bri	2,1
<b>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	rug, m bri	6,5
<b>poli(vinil-sulfonato)</b>	rug, flex	7,4
<b>poli (estireno-sulfonato)</b>	liso, bri	9,4
<b>Cl<sup>-</sup></b>	m rug, flex	10,0
<b>Dodecilsulfato</b>	rug, m flex	25,0
<b>tosilato</b>	rug, flex	121,0

\*m, muito; rug, rugoso; bri, brilhante; liso; flex, flexível.

A influência do tamanho do ânion na polimerização e no processo de oxi-redução do polipirrol foi estudada por Shimidzu e colaboradores<sup>68</sup>. Os pesquisadores observaram que enquanto o processo de dopamento anódico na eletropolimerização do pirrol é pouco afetado pelo tamanho do ânion, o processo de oxi-redução do filme resultante foi grandemente influenciado. Para filmes dopados com ânions pequenos a eletroneutralidade é obtida pela saída do ânion da matriz polimérica. Entretanto, quando um polieletrólito aniônico é incorporado ao PPy, ele fica imobilizado na matriz do polímero não conseguindo sair quando o filme é eletroquimicamente reduzido. A eletroneutralidade do filme é conservada, então, pela penetração do cátion do eletrólito na matriz do polímero. O polieletrólito aniônico, então, atua simultaneamente como dopante e como componente da matriz polimérica.

Assim, dependendo do tamanho do ânion, o filme pode comportar-se como uma membrana trocadora de cátion ou trocadora de ânion. Esta característica foi explorada por Shimidzu, Othani e Honda<sup>69</sup> que propuseram um sistema eletroquímico para deionização da água construído de 2 eletrodos cobertos com filme de PPy, um trocador de ânion (PPy/Cl<sup>-</sup>) e o outro trocador de cátion (PPy/PVS<sup>-</sup>).

#### **2.4.3.1.4 - pH**

A eletropolimerização anódica do pirrol ocorre com perda de prótons e, com isso, a camada de solução próxima à superfície do ânodo torna-se ácida. Asavapiryanont e colaboradores<sup>62</sup> estudaram a oxidação do pirrol por voltametria cíclica em meio ácido, neutro e alcalino e observaram que em meio ácido e neutro a corrente de pico é a mesma. Entretanto, em meio básico, o voltamograma mostra um pico com forma diferente e uma baixa densidade de corrente. Os autores concluíram que em solução aquosa ácida ou neutra o ataque nucleofílico dos íons OH<sup>-</sup> é minimizado, gerando filmes de melhor qualidade.

Warren e Anderson<sup>48</sup> observaram que o filme de PPy sintetizado em meio ácido é mais condutor que o obtido em meio neutro, e que o de meio alcalino é não condutor.

### 2.4.3.1.5 - SUBSTRATO

A adesão do filme à superfície de um substrato depende dos defeitos ou do grau de polimento da superfície e da afinidade entre os orbitais altamente preenchidos do metal e da cadeia polimérica. Normalmente, quanto maior a rugosidade do substrato e menor a espessura do filme maior é a aderência da camada polimérica.

A espessura do filme exerce um forte efeito na morfologia do polímero. Para uma espessura superior a 1-2 $\mu\text{m}$ , a superfície do filme de polipirrol adota uma estrutura de couve-flor constituída de hemisférios de diversos micrômetros de diâmetro. No entanto, pelo lado do eletrodo, o filme apresenta uma morfologia bastante compacta que não varia com a espessura. A grande diferença entre os dois lados do filme mostra que a morfologia do polímero evolui de uma estrutura compacta para uma desordem crescente. Pode-se esperar que o polímero formado durante os primeiros momentos seja mais ordenado e provavelmente mais condutor, dependendo fortemente das condições superficiais do substrato<sup>58</sup>.

Em muitos casos, a eletrodeposição anódica do polipirrol tem sido feita sobre ânodo de metal inerte, como platina<sup>48</sup> e ouro<sup>62</sup> ou sobre carbono vítreo, produzindo uma camada uniforme com condutividade eletrônica na faixa de 1-1000 S/cm. Esse valor é suficientemente alto para que não haja queda ôhmica mesmo para filmes espessos.

Alguns autores<sup>56,59</sup> têm estudado a eletropolimerização de pirrol sobre metais oxidáveis, tais como Fe, Cu, Zn, Al e aço carbono, já que o filme pode atuar como inibidor de corrosão. Entretanto, o uso desses substratos apresenta problemas termodinâmicos, pois o potencial de oxidação desses metais é normalmente inferior ao do monômero, o que dificulta a reação de eletropolimerização. Ferreira<sup>59</sup> obteve filmes de PPy com boa adesão sobre ferro e aço carbono, quando estes foram pré tratados com solução aquosa de

ácido nítrico 10%. Esse tratamento inibe a dissolução do ferro sem impedir a oxidação do pirrol.

Eletrodos derivados do carbono têm sido largamente utilizados em eletroquímica, destacando-se o grafite pirolítico, a pasta de carbono e o carbono vítreo. Este último, devido à sua grande inércia química, resistência mecânica, versatilidade e baixo custo de processamento, apresenta grande aplicação.

Wang<sup>26</sup>, em 1981, apresenta uma nova forma de carbono bastante versátil e útil como material para eletrodo, o Carbono Vítreo Reticulado (RVC). Esse material combina as propriedades eletroquímicas do carbono monolítico com vantagens hidrodinâmicas e estruturais.

Filmes de polipirrol sintetizados por voltametria cíclica sobre feltro de grafite apresentaram maior espessura que os filmes sintetizados sobre CVR<sup>70</sup>, sendo que, para o primeiro, a velocidade de varredura de 20 mV/s favorece a cinética da reação de polimerização produzindo filmes compactos e com mais aderência ao substrato.

#### **2.4.4 - ELETRODOS DE CVR RECOBERTOS COM POLIPIRROL**

Uma alternativa ao método de eletrólise direta sobre CVR para a remoção de metais é o uso de um polímero condutor imobilizado eletroquimicamente sobre a superfície desse material<sup>30</sup>. O método permite aliar as vantagens da estrutura porosa do CVR com a ação catalisadora do polímero na remoção de metais.

Eletrodos modificados com polipirrol, obtidos pela oxidação eletroquímica do pirrol em um eletrodo substrato<sup>44,45</sup>, têm sido empregados na remoção de íons metálicos<sup>46,47</sup> de soluções aquosas. Devido a esta

versatilidade, grande interesse é demonstrado no desenvolvimento de aplicações práticas do PPy<sup>59,71-75</sup>. O eletrodo modificado com PPy também tem mostrado algumas características melhores em relação ao de CVR não modificado em aplicações eletroquímicas assim como sensores potenciométricos de estado sólido<sup>76</sup>, em eletrodos ânion seletivos<sup>77</sup>, e em técnicas de stripping (redissolução anódica)<sup>78,79</sup>. Por exemplo, no processo de redução de íons cúprico usando o eletrodo de CVR-PPy<sup>0</sup> e em CVR sem modificação, nas mesmas condições experimentais, obtém-se uma eficiência percentual de remoção após 90 minutos de cerca de 99,8% e 79,0 %, respectivamente. Para o Zn também foi verificado um aumento da taxa de remoção quando se usa como eletrodo de trabalho CVR-PPy<sup>0</sup> comparado ao CVR, 60% e 10%, respectivamente<sup>80</sup>. No caso da redução de Cr(VI) à Cr(III) o processo apresenta eficiência de conversão de cerca de 100% após 30 minutos<sup>60</sup> de contato em CVR-PPy<sup>0</sup> 30 ppi.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS:

#### 3.1- Célula Eletroquímica

A célula eletroquímica usada neste estudo foi uma célula convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho de CVR de aproximadamente 1,0 cm x 1,0 cm x 1,5 cm fixado em um bastão de grafite por uma cola condutora da Ladd Research Industries, Inc., Burlington, Vermont (Figura 11). Foram utilizados CVR de diferentes porosidades; 30, 60 e 100 ppi com e sem recobrimento de polipirrol. O CVR de 30 ppi foi preparado no Centro Técnico Aeroespacial em São Paulo, Brasil, e os de 60 e 100 ppi são de procedência ELECTROSYNTHESIS.



**Figura 11** - Eletrodo de trabalho CVR 100 ppi, pronto para utilização.

Como eletrodo de referência usou-se um eletrodo de calomelano saturado (ECS) sendo que todos os potenciais mencionados no texto se referem a este eletrodo de referência. Como eletrodo auxiliar usou-se uma tela



de Pt de grande área. Alternativamente foi utilizado também como eletrodo de trabalho o eletrodo de carbono vítreo, procedência Radiometer, em ensaios voltamétricos.

Os eletrodos de CVR recobertos com polipirrol foram confeccionados de acordo com o procedimento descrito por Rajewhar e col.<sup>46</sup>. O filme de PPy foi eletrodepositado na superfície do eletrodo de trabalho ( CVR ) aplicando-se um potencial de 0,90 V durante 30 minutos a partir de uma solução desaeurada 0,1 mol L<sup>-1</sup> de pirrol e 0,1 mol L<sup>-1</sup> de KCl. Após esta etapa, o filme de polipirrol sofreu uma eletrorredução, aplicando-se um potencial de -0,90 V por 30 minutos em solução desaeurada de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, seguido por lavagem com água destilada e deionizada<sup>60</sup>. O eletrodo assim preparado será designado no texto por CVR-PPy<sup>0</sup>. A polimerização e redução do filme foram efetuadas no potenciostato modelo 332, de procedência Radiometer.

### 3.2 Soluções eletrolíticas

As soluções do íon Cd<sup>2+</sup> foram preparadas a partir de reagentes de grau analítico com água bidestilada e deionizada. Foi usada uma solução padrão de CdSO<sub>4</sub> 1000 mg L<sup>-1</sup> em íon Cd<sup>2+</sup> contendo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5.10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> e K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. O pH medido desta solução é 4,8. Os ensaios eletroquímicos foram feitos usando-se um volume de 25 mL de soluções contendo 5 e 10 mg L<sup>-1</sup> de íons Cd<sup>2+</sup>, preparadas por diluição da solução matriz em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5.10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>.

### 3.3- Eletrodeposição do íon Cd<sup>2+</sup>

Ensaio voltamétricos preliminares, descritos no ítem 5.3, foram realizados para a determinação da faixa de potencial a ser utilizada na eletrorredução do íon Cd<sup>2+</sup>. Para o eletrodo de trabalho de CVR, a eletrorredução foi realizada aplicando-se os potenciais de -0,8, -0,90, -1,10 e -1,50 V por 30 minutos e 90 minutos, sob agitação (200 rpm), na presença de

O<sub>2</sub> dissolvido. A eletrodeposição do íon Cd<sup>2+</sup> sobre eletrodo de CVR-PPy<sup>0</sup> foi feita aplicando-se os potenciais de -2,50; -3,00 e -3,50 V por 90 minutos, sob agitação, na presença de O<sub>2</sub> dissolvido. Ensaios de eletrodeposição do íon Cd<sup>2+</sup> foram feitos no potenciostato AUTOLAB –Ecochimie.

Antes e depois do contato com a solução de íon Cd<sup>2+</sup> os eletrodos de CVR e de CVR-PPy<sup>0</sup> foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando a técnica BEI (backscattered electron image). O equipamento utilizado foi um Philips XL30 acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) da Edax. O espectro foi coletado com 100 s usando o método de área selecionada e a distância de trabalho foi de 10 mm.

### **3.4- Determinação da concentração do íon Cd<sup>2+</sup>**

A taxa de remoção do íon Cd<sup>2+</sup> da solução foi acompanhada por voltametria de redissolução anódica com eletrodo de gota pendente de Hg (polarografia). Para tanto, uma alíquota de 200 µL da solução foi transferida para uma célula polarográfica contendo 10 mL de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> previamente desaerado com N<sub>2</sub> grau SS por 10 minutos, sendo esta desaerada por mais 4 minutos após a adição da alíquota. O Cd metálico foi pré-concentrado por 30 s a -1,00 V por eletrólise da solução na gota pendente de Hg. Depois deste passo de eletrodeposição, o depósito é redissolvido do eletrodo por voltametria linear de -1,00 V a -0,30 V. A corrente de pico, previamente calibrada, é empregada para determinar a concentração de íon Cd<sup>2+</sup> na solução (vide ítem 4.1).

As medidas eletroquímicas foram feitas com um polarógrafo modelo 303A da EGG. Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico com água bidestilada e deionizada.

Afim de confirmar os resultados obtidos por polarografia, a determinação da concentração de  $Cd^{2+}$  foi realizada também por ICP-AES.

### 3.5- Taxa de Conversão

A taxa de conversão da reação de redução dos íons metálicos ( $Cd^{2+}$ ) foi calculada a partir da seguinte relação:

$$\text{Taxa de conversão (\%)} = \frac{[Cd^{2+}]_0 - [Cd^{2+}]_t}{[Cd^{2+}]_0} \times 100 \quad (1)$$

onde:

$[Cd^{2+}]_0$  representa a concentração do íon cádmio no tempo zero,

$[Cd^{2+}]_t$  representa a concentração do íon cádmio após eletrodeposição em um tempo t.

Conforme exposto no ítem 4.3 a determinação da concentração do íon cádmio foi realizada por polarografia.

### 3.6 - Eficiência de corrente

Quando uma ou mais reações faradaicas ocorrem simultaneamente na superfície de um eletrodo, a fração da corrente total correspondente a um processo genérico “r” é chamada de eficiência de corrente:

$$\text{Eficiência instantânea de corrente do processo “r”} = I_r/I_{\text{tot.}}$$

Assim sendo, quando a eficiência de corrente é igual a 1 (100%) implica que somente um processo ocorre na superfície do eletrodo.

Quando se estuda a eletrólise durante um determinado tempo  $t$ , a eficiência global de corrente representa a fração do número total de coulombs envolvida no processo genérico (qualquer)  $r$ ., sendo calculada através da relação<sup>22</sup>:

$$\text{Eficiência de corrente (\%)} = \frac{Q_r \times 100}{Q_t} \quad (2)$$

onde, no presente trabalho:

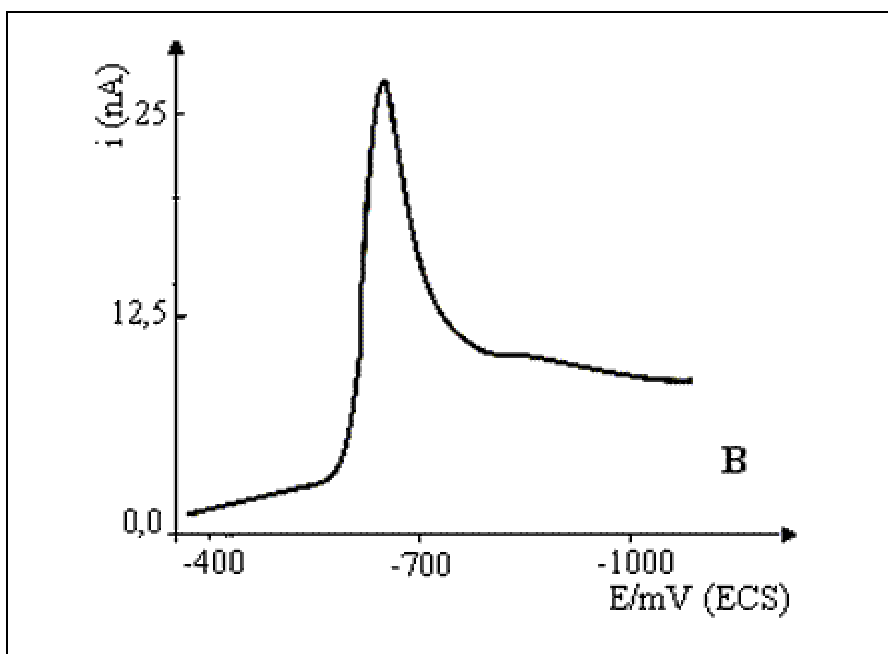
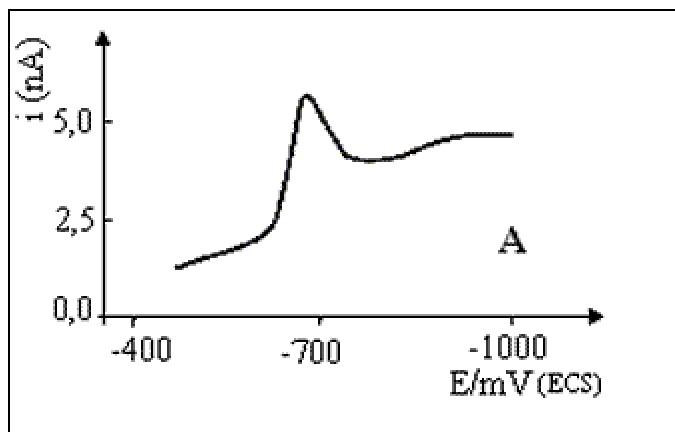
$Q_r$  representa a carga consumida na redução dos íons  $\text{Cd}^{+2}$

$Q_t$  a carga total envolvida no processo eletroquímico global.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

### 4.1. Determinação Quantitativa dos íons $\text{Cd}^{2+}$ em Solução

A Figura 12 mostra um polarograma típico obtido na redissolução anódica para a determinação quantitativa de íons  $\text{Cd}^{2+}$  em solução.



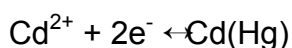
**Figura 12:** Polarograma de redissolução anódica da amostra de  $10 \text{ mgL}^{-1} \text{ Cd}^{2+}$  em solução  $10 \text{ mL}$  de  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH } 4,8$ . velocidade de varredura  $0,02 \text{ V.s}^{-1}$  (a) depois de 90 minutos de eletrólise e (b) antes do contato com eletrodo de  $\text{CVR-PPy}^0$

Foram feitas medidas de redissolução anódica em  $200 \mu\text{L}$  da amostra contendo  $10 \text{ mgL}^{-1} \text{ Cd}^{2+}$  em solução  $10 \text{ mL}$  de  $\text{KCl } 0,1 \text{ molL}^{-1}$ ,  $\text{pH } 4,8$ . A Figura

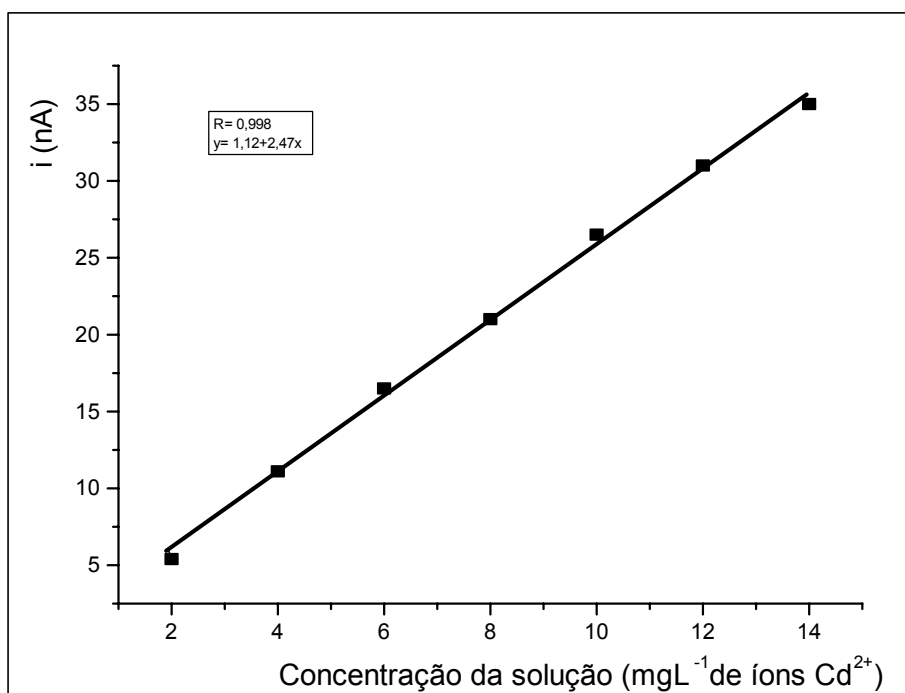
12 (a) mostra um polarograma obtido da amostra depois de 90 minutos de eletrólise e a Figura 12 (b) o polarograma obtido antes do contato com o eletrodo de CVR-PPy<sup>0</sup>.

Nas condições experimentais do eletrólito, parâmetros polarográficos e faixa de concentração de íons Cd<sup>2+</sup> utilizadas, observa-se um pico de oxidação dos íons Cd<sup>2+</sup> em -0,68 V vs. ECS<sup>82</sup>, neste potencial observa-se um sinal bem definido cuja intensidade é proporcional à concentração de íons Cd<sup>2+</sup>. Estes dados concordam com os permitidos pela legislação, 0,1 mgL<sup>-1</sup> após a remoção.

No eletrodo de Hg a reação responsável pelo sinal polarográfico de íons Cd<sup>2+</sup> é:



A curva de calibração obtida para a quantificação polarográfica de íons Cd<sup>2+</sup> está representada na Figura 13. A curva é o resultado da média de 5 medidas para cada solução padrão, com desvio padrão relativo de ±1,05%.

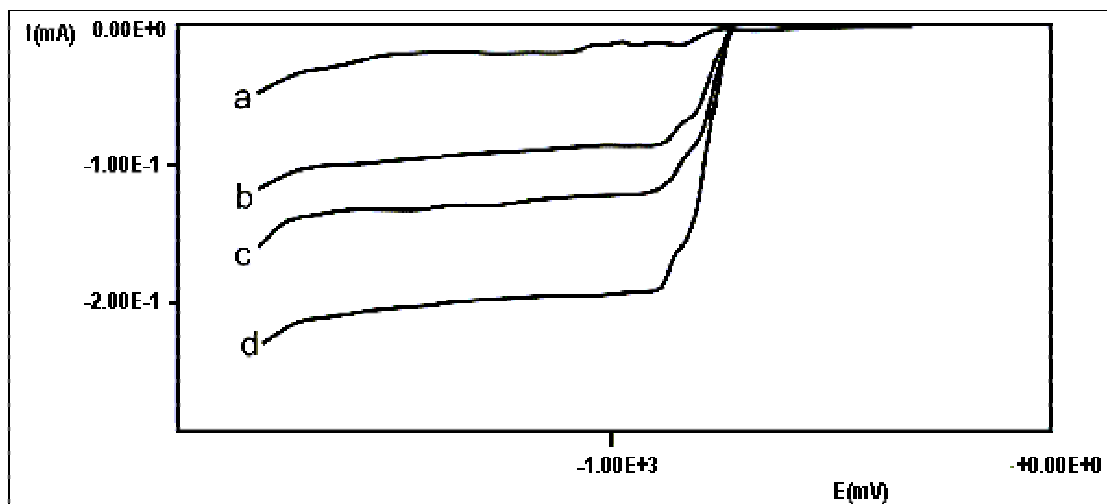


**Figura 13** - Curva de calibração  $i$ (nA) vs. concentração de íons  $\text{Cd}^{2+}$  obtida por voltametria de redissolução anódica.

As soluções contendo íons  $\text{Cd}^{2+}$  após contato com eletrodo de CVR e CVR-PPy<sup>0</sup> foram também analisadas pela técnica de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (sigla em inglês ICP-AES). Os resultados encontrados são da mesma ordem de grandeza que os obtidos por polarografia (concentrações de íons  $\text{Cd}^{2+}$  remanescentes na solução menores do que  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ).

## 4.2. ELETORREDUÇÃO DO ÍON $\text{Cd}^{2+}$ SOBRE ELETRODO ROTATÓRIO DE CARBONO VÍTREO

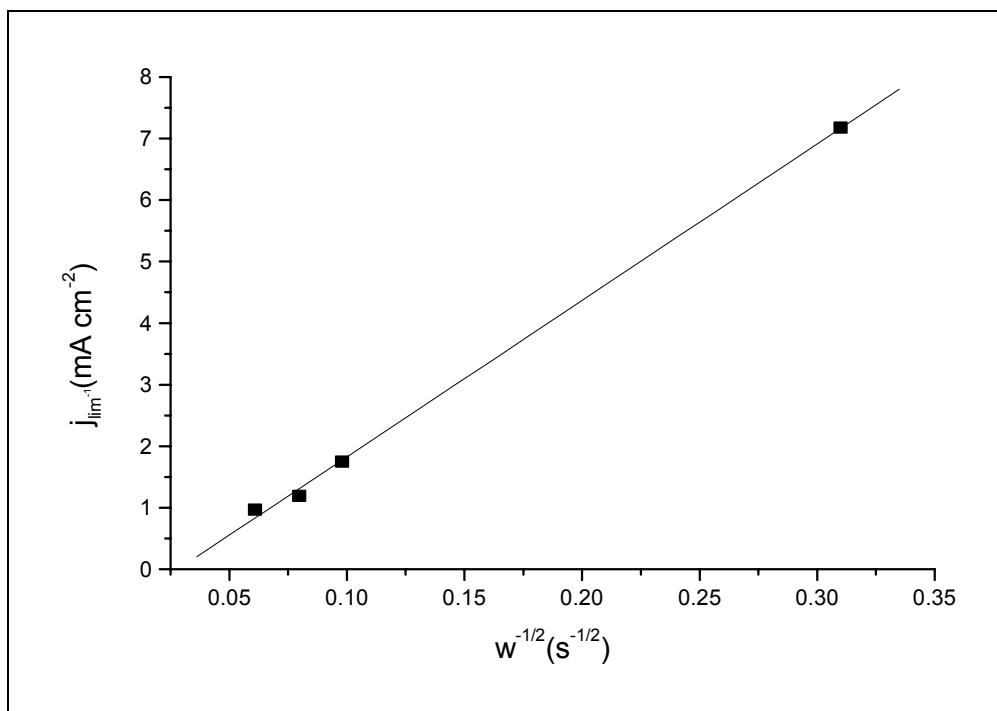
Experimentos preliminares foram realizados afim de avaliar o efeito do transporte de massa na eletrorredução do íon  $\text{Cd}^{2+}$  em meio sulfato ácido aerado, pH 4,8, usando a técnica da voltametria de varredura linear.



**Figura 14:** Voltamogramas da redução de íons  $\text{Cd}^{2+}$  em eletrodo rotatório de disco de carbono vítreo. Solução  $10 \text{ mg L}^{-1}$   $\text{Cd}^{2+}$  em meio sulfato-sulfúrico pH=4,8 em presença de  $\text{O}_2$ . Varreduras de potencial de 0,00 a  $-1,80 \text{ V}_{\text{ECS}}$  a  $0,02 \text{ V s}^{-1}$  e velocidade de rotação (a) 100; (b) 1000; (c) 1500 e (d) 2500 rpm.

A Figura 14 mostra as curvas potenciodinâmicas obtidas com eletrodo de disco rotatório de carbono vítreo para uma solução  $10 \text{ mgL}^{-1}$  de íons  $\text{Cd}^{2+}$  entre os potenciais  $E_i = 0,00$  até  $E_f = -1,80 \text{ V}$  a  $0,02 \text{ V s}^{-1}$  em diferentes velocidades angulares. Pode ser observado que o Cd está sendo depositado no intervalo de  $-0,90 \text{ V}$  à  $-1,1 \text{ V}$ , (ver Figura 1) o que está de acordo com os dados termodinâmicos<sup>13</sup> para as condições experimentais empregadas (pH=4,8, vide Figura 1, página 9). Um aumento da velocidade de rotação do eletrodo provoca um aumento da densidade de corrente, permanecendo entretanto um patamar de corrente nesta faixa de potencial indicando que o sistema alcança uma densidade de corrente limite. Para valores mais negativos de potencial ocorre um aumento de corrente catódica, o qual está relacionado a reação de redução de hidrogênio.





**Figura 15.-**Dependência entre a densidade de corrente limite e o inverso da raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo  $j_{lim}^{-1}$  vs.  $\omega^{-1/2}$ .

A dependência entre a densidade de corrente limite e o inverso raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo ( $\omega^{1/2}$ ) é linear como pode ser observado na Figura 15, e descrita por:

$$\frac{I}{j} = \frac{I}{j_k} + \frac{I}{j_L} \quad (3)$$

onde  $j_k$  é a densidade de corrente cinética, isto é, a corrente em ausência de qualquer efeito de transporte de massa obtida quando  $\omega^{-1/2} \rightarrow 0$ .

Este comportamento está de acordo com a equação de Levich <sup>22</sup>:

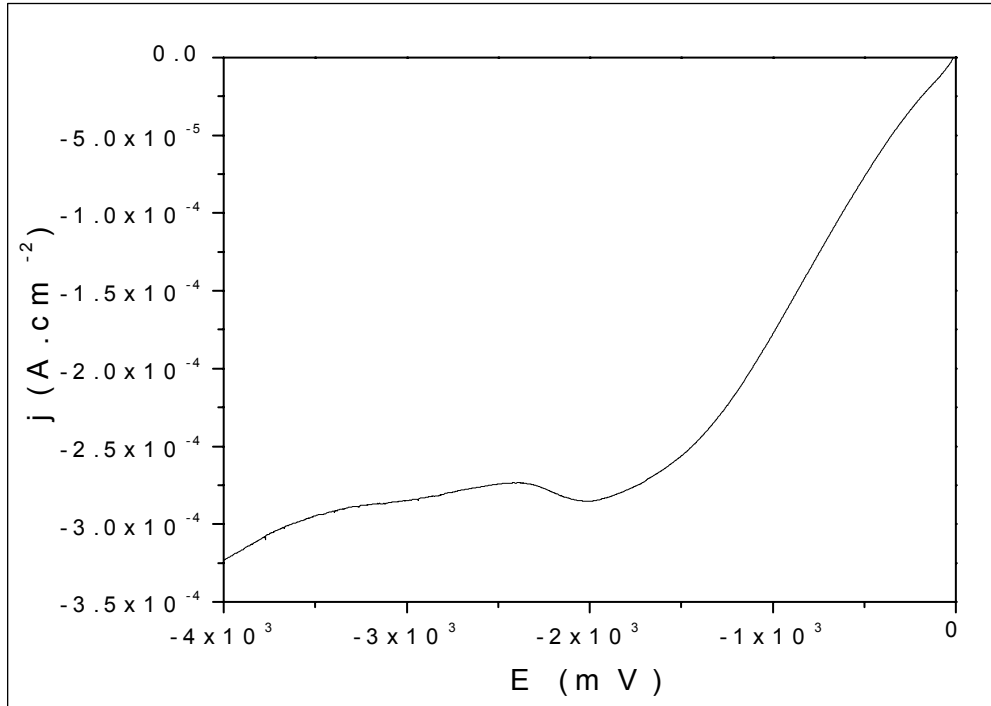
$$\frac{I}{j} = \frac{I}{j_k} + \frac{1,62\nu^{1/6}}{nFD^{2/3}C^* \omega^{-1/2}} \quad (4)$$

onde,  $F$  é a constante de Faraday ( 96500 C),  $\nu$  a viscosidade cinemática do meio <sup>32</sup> ( $1,17 \times 10^{-6} m^2 s^{-1}$ ),  $C^*$  é a concentração da espécie eletroativa no seio

da solução ( $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cd}^{2+}$ ),  $D$  o coeficiente de difusão do íon metálico e  $n$  o número de elétrons. Fixando o potencial em  $-1.00 \text{ V}$ , a curva  $j_{\text{lim}}^{-1}$  vs.  $\omega^{-1/2}$  é uma linha reta, a extrapolação da qual dá uma intercessão positiva, significando assim que a eletrorredução de cádmio é uma reação sob controle misto : transporte de massa e cinético. Considerando o baixo valor do intercepto pode-se concluir que a reação de transferência de carga, neste potencial, é rápida. O coeficiente de difusão para o íon  $\text{Cd}^{2+}$  foi calculado, a partir da inclinação da reta, nas condições experimentais empregadas, obtendo-se o valor de  $0,71 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ . concordante com os dados teóricos<sup>83</sup>. Em solução de  $\text{KCl } 0,1 \text{ molL}^{-1}$  o valor tabelado<sup>83</sup> é de  $0,715 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  e em  $\text{KCl } 1 \text{ molL}^{-1}$  é de  $0,681 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ .

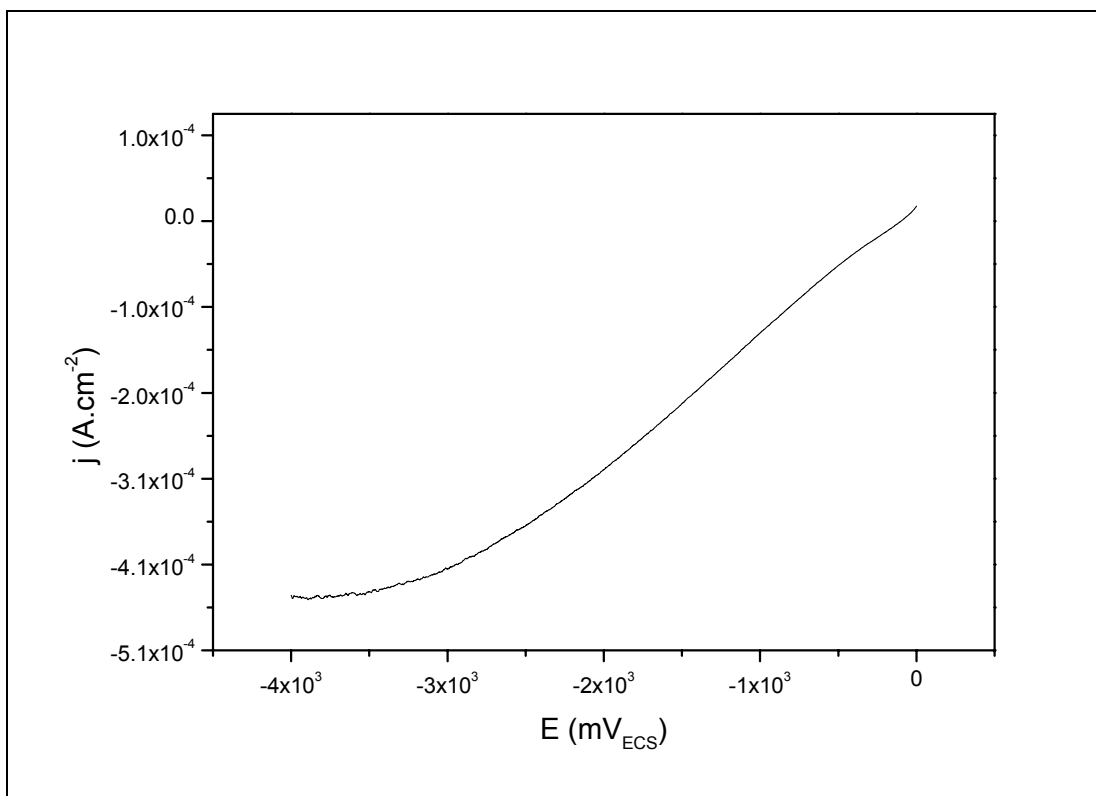
### **4.3. ELETORREDUÇÃO DO ÍON $\text{Cd}^{2+}$ SOBRE ELETRODO ROTATÓRIO DE CARBONO VÍTREO RECOBERTO COM POLIPIRROL**

No sentido de verificar o efeito do transporte de massa sobre a eletrorredução de cádmio sobre carbono vítreo recoberto com polipirrol (CV-PPy<sup>0</sup>) foram realizadas medidas semelhantes usando um eletrodo de disco rotatório de CV-PPy<sup>0</sup>, em condições estática e dinâmica. A figura 16 apresenta a voltametria linear obtida para o carbono vítreo recoberto com polipirrol em ausência de rotação do eletrodo, entre os potenciais  $E_i = 0,00$  até  $E_f = -4,0 \text{ V}$  a  $0,02 \text{ V s}^{-1}$ . Neste caso verifica-se um patamar de corrente entre os potenciais de  $-2,0$  à  $-3,0 \text{ V}$ , atribuído à reação de redução do cádmio. Em ausência de íons  $\text{Cd}^{2+}$  em solução este patamar de corrente desaparece. O crescimento rápido da corrente em potenciais mais negativos é devido à reação de evolução de hidrogênio.



**Figura 16:** Voltamograma da redução de íons  $\text{Cd}^{2+}$  em eletrodo rotatório de disco de CV-PPy<sup>0</sup>. Solução  $10 \text{ mg L}^{-1}$  em íon  $\text{Cd}^{2+}$ , solução ácida sulfato-sulfúrica pH=4,8, em presença de  $\text{O}_2$ . Varreduras de potencial de 0,00 a  $-4,00 \text{ V}$  a  $0,02 \text{ V s}^{-1}$  em condição estática.

A Figura 17 apresenta o voltamograma obtido em condições análogas às da Figura 16 porém com o eletrodo girando a 100 rpm. Observou-se que sob rotação do eletrodo em velocidades mais elevadas, o filme de polipirrol se descola da superfície do eletrodo, impossibilitando a obtenção de dados confiáveis. A curva potenciodinâmica mostra um deslocamento do patamar de redução para valores de potencial mais negativos, sem alteração significativa dos valores de densidade de corrente.



**Figura 17** Voltamograma da redução de íons  $\text{Cd}^{2+}$  em eletrodo rotatório de disco de  $\text{CV-PPy}^0$ . Solução  $10 \text{ mg L}^{-1}$  em íon  $\text{Cd}^{2+}$ , solução ácida sulfato-sulfúrica  $\text{pH}=4,8$  e em presença de  $\text{O}_2$ . Varreduras de potencial de  $0,00$  a  $-4,00$  V a  $0,02 \text{ V s}^{-1}$  em condição dinâmica ( $100 \text{ rpm}$ ).

Os resultados mostrados para carbono vítreo (seção 4.2) e carbono vítreo recoberto com  $\text{PPy}^0$  (seção 4.3) evidenciam que dependendo da natureza do eletrodo de trabalho empregado o sobrepotencial ( $\eta$ ) e a densidade de corrente da reação de redução do íon cádmio sofrem alteração.

Considerando que o sobrepotencial de reação é definido por:

$$\eta = E - E_0 \quad (5)$$

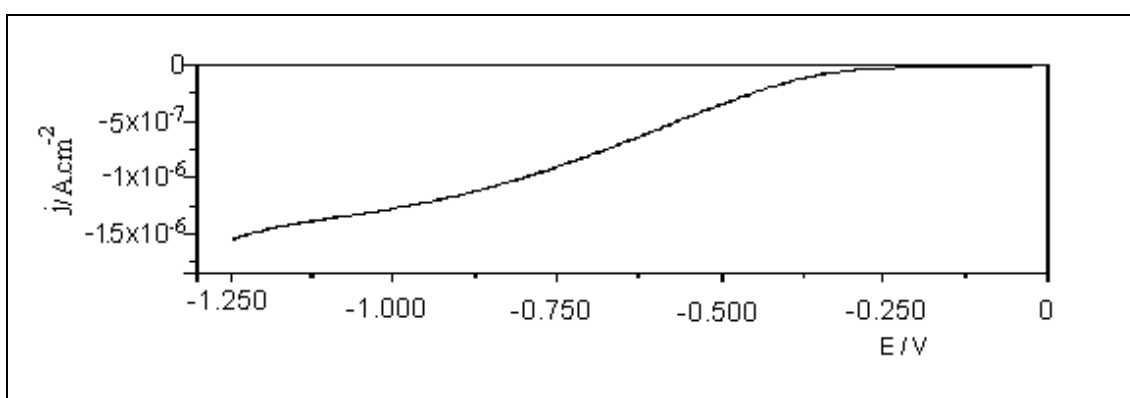
onde  $E_0$  é o potencial de equilíbrio, correspondente a uma corrente total nula e  $E$  o potencial quando a corrente é diferente de zero.

Portanto, dependendo da natureza do eletrodo o sobrepotencial da eletrorredução do íon  $\text{Cd}^{2+}$  será diferente. A análise dos resultados obtidos

indica que o sobrepotencial de eletroredução será maior quando é usado o eletrodo de carbono vítreo com recobrimento de  $\text{PPy}^0$ . O cálculo da variação de energia livre (  $\Delta G$  ) da reação de redução de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de íon  $\text{Cd}^{2+}$  sobre carbono vítreo no potencial de  $-1,0\text{V}$  (Figura 14 ) fornece o valor de  $193 \text{ kJ}$ . Para este eletrodo com recobrimento de  $\text{PPy}^0$  a  $-3,0\text{V}$  (Figura 15 )  $\Delta G$  é de  $579 \text{ kJ}$ . Nos dois casos a reação de redução não é espontânea. Entretanto, do ponto de vista termodinâmico esta reação de redução é favorecida sobre carbono vítreo, ou seja, sobre o eletrodo com recobrimento de  $\text{PPy}^0$ , a reação de redução do íon metálico é polarizada.

#### 4.4. ELETROREDUÇÃO DO ÍON $\text{Cd}^{2+}$ SOBRE ELETRODO DE CVR E CVR- $\text{PPy}^0$

A Figura 18 mostra a curva potenciodinâmica para o CVR 60 ppi, de área  $1 \text{ cm}^2$  obtida em solução sulfato-sulfúrica contendo  $10 \text{ mg L}^{-1}$   $\text{Cd}^{2+}$  entre o potencial de  $0,00$  a  $-1,80 \text{ V}$  a  $0,02 \text{ V s}^{-1}$  em presença de  $\text{O}_2$ . Observa-se um patamar de corrente em torno de  $-1,0 \text{ V}$  seguido por um aumento de corrente em valores de potenciais mais negativos, o qual foi associado à reação de evolução de hidrogênio.



**Figura 18** - Voltamograma da redução de íons  $\text{Cd}^{2+}$  em eletrodo de CVR. Solução  $10 \text{ mg L}^{-1}$  em íon  $\text{Cd}^{2+}$ , solução ácida sulfato-sulfúrica  $\text{pH}=4,8$  e em presença de  $\text{O}_2$ . Varreduras de potencial de  $0,00$  a  $-1,25 \text{ V}$  a  $0,02 \text{ V s}^{-1}$  em condição estática.

A curva voltamétrica obtida usando o eletrodo de CVR-PPy<sup>0</sup> é análoga a obtida na Figura 16. A distribuição dos sobrepotenciais que ocorrem durante a reação de transferência de carga no eletrodo de CVR polarizado nas diversas interfaces pode ser descrita como:

$$E = \eta_{\text{CVR/sol}} + \eta_{\text{CVR/Cd}} + \eta_{\text{Cd/sol}} \quad (6)$$

onde  $\eta_{\text{CVR/sol}}$  corresponde ao sobrepotencial da interface CVR-solução não recoberta por cádmio,  $\eta_{\text{CVR/Cd}}$  a interface CVR-Cd depositado e  $\eta_{\text{Cd/sol}}$  a interface Cd-solução.

Enquanto que para CVR-ppy<sup>0</sup> a distribuição dos sobrepotenciais será alterada pela inclusão das interfaces CVR polipirrol reduzido e CVR-PPy<sup>0</sup>/solução:

$$E = \eta_{\text{CVR-PPy}^0} + \eta_{\text{CVR-PPy}^0/\text{sol}} + \eta_{\text{CVR-PPy}^0/\text{Cd}} + \eta_{\text{Cd/sol}} + iR \quad (7)$$

Portanto, para um dado potencial catódico, a carga necessária para que ocorra a redução do H<sub>2</sub> sobre o eletrodo CVR será diferente da encontrada para o CVR-PPy<sup>0</sup>. A adição dos diferentes sobrepotenciais acarreta um deslocamento do potencial da redução de H<sub>2</sub> sobre CVR-PPy<sup>0</sup> para valores mais negativos.

Estes resultados concordam com os da literatura<sup>24</sup> onde foi constatado que a metalização do CVR com cádmio favorece a remoção, pois a densidade de corrente de troca para a reação de evolução de H<sub>2</sub> no cádmio é consideravelmente menor que na superfície do CVR.

Outro ponto importante a destacar é que em um sistema eletroquímico onde ocorrem muitas reações simultaneamente estabelece-se um potencial misto em ausência de corrente, chamado potencial de circuito aberto (E<sub>PCA</sub>) o qual difere do potencial de equilíbrio<sup>84</sup>. Para a reação Cd<sup>+2</sup>/Cd, E<sup>0</sup> é igual a -0,64.V<sub>ECS</sub>.

Medidas do potencial de circuito aberto foram realizadas com os eletrodos de CVR e CVR-PPy<sup>0</sup>, em solução sulfato-sulfúrica contendo 10 mgL<sup>-1</sup> de íons Cd<sup>2+</sup>, obtendo-se os seguintes valores:

$$E_{PCA} = 0,20 V_{ECS} \text{ para CVR}$$

$$E_{PCA} = - 0,30 V_{ECS} \text{ para CVR-PPy}^0$$

Ou seja, a reação de redução dos íons Cd<sup>2+</sup> apresenta diferentes potenciais de circuito aberto, dependendo da natureza do eletrodo. A partir do E<sub>PCA</sub>, medido em solução 10 mgL<sup>-1</sup> de íons Cd<sup>2+</sup> e da variação de energia livre, que é de -38,6 kJ para o CVR e 57,9 kJ para o CVR-PPy<sup>0</sup>, conclui-se que, sobre CVR a reação apresenta maior grau de espontaneidade. Portanto, nenhuma informação cinética pode ser obtida a partir destes valores, ou seja, não é possível com estes dados determinar a taxa de decaimento.

#### **4.5 EFEITO DO POTENCIAL DE ELETRODEPOSIÇÃO EM CVR E CVR/PPy<sup>0</sup>**

A partir dos resultados descritos nos itens 5.3 e 5.4 foram realizados experimentos utilizando os eletrodos de CVR e CVR-PPy<sup>0</sup> em diferentes faixas de potencial afim de avaliar a taxa de redução do íon metálico com o tempo de eletrodeposição.

A literatura indica que ocorre a redução de íons Cr<sup>6+</sup> à Cr<sup>3+</sup> em CVR-PPy<sup>0</sup> espontaneamente<sup>8,60</sup>, com elevadas taxas de conversão.

Ensaio feito com a solução de íons Cd<sup>2+</sup> 10 mg L<sup>-1</sup> em meio sulfato-sulfúrico a pH=4,8 sobre CVR recoberto com PPy<sup>0</sup> mostraram que não existe reação espontânea de redução deste íon no potencial de circuito aberto.

Do ponto de vista termodinâmico, sob condições padrão, este resultado era esperado visto que o potencial da célula para a reação:



tem valor igual a  $-0,44 \text{ V}$ , pois  $E^0$  do  $\text{PPy}^+/\text{PPy}^0$  é igual a  $-0,20 \text{ V}_{\text{ECS}}$ <sup>46</sup> e  $E^0$  para  $\text{Cd}^{+2}/\text{Cd}$  é igual a  $-0,64 \text{ V}_{\text{ECS}}$ .

Por outro lado, estudos anteriores revelaram que, por exemplo, não ocorre reação espontânea de redução de íons  $\text{Cu}^{+2}$  sobre  $\text{CVR-PPy}^0$  em soluções ácidas diluídas<sup>81</sup>. Entretanto usando eletrodos de  $\text{Pt/PPy}^0$  verificou-se uma taxa de redução de 67% dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  após 120 minutos de contato no potencial de circuito aberto partindo-se de uma solução contendo  $12 \text{ mgL}^{-1}$  deste íon. Características do filme de polipirrol depositado, tais como aderência, porosidade e carga estocada são profundamente dependentes da natureza do substrato, acarretando em modificações no sobrepotencial interfacial, as quais influenciam na taxa de redução do íon metálico.

Muitos autores utilizam célula em fluxo para reduzir a concentração de Cd de soluções aquosas<sup>31,85,86</sup>. Agarwal *et al.*<sup>31</sup> usaram eletrodo de CVR para remover Cd de soluções aquosas em uma faixa de pH de 1,92 a 3,50. Os resultados publicados mostraram que a eficiência da deposição do metal depende do potencial aplicado, da porosidade do CVR, da velocidade de fluxo, da concentração de íons  $\text{Cd}^{2+}$  e do eletrólito suporte. A taxa de remoção máxima obtida foi de 92,2% em  $-2,75 \text{ V}$  com uma solução de  $25 \text{ mgL}^{-1}$  de íons  $\text{Cd}^{2+}$ , concentração do eletrólito suporte de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em pH 2,6 com CVR 10 ppi, em regime de fluxo, depois de 9 passes pelo cátodo, com velocidade de fluxo de  $20 \text{ ml min}^{-1}$ . Na ausência do eletrólito suporte, o potencial aplicado assume valores mais negativos acompanhado de um decréscimo significativo da eficiência de remoção (46%). A Tabela 4 mostra a eletrodeposição de metais em eletrodo de CVR descrita por Agarwal *et al.*<sup>31</sup>.



**Tabela 4:** Eletrodeposição de metais em eletrodo de CVR<sup>31</sup>

Metal	Conc. do Eletrólito suporte Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mol)	pH	Conc. de metal (μmol)	CVR utilizado (ppi)	Vel. De fluxo (mL min <sup>-1</sup> )	Potencial aplicado (V <sub>ECS</sub> )	Potencial mínimo para deposição (V <sub>ECS</sub> )	Máximo de corrente (mA)	% de metal depositado	Nº de passes	% de metal depositado em um passe	Nº de passes para 100% de deposição
Cu	0.5	3.50	50	45 100	3	0 a -2.7	- 0.8	15.8	100.0	1	100.0 ± 0.8	1
U	0.5	3.52	25	10 60	30	0 a -2.1	-1.0	80.0	85.1	10	8.5 ± 0.3	12
Pb	0.5	3.54	25	45 100	3	0 a 2.05	-1.3	3.2	68.0	1	68.0 ± 0.5	2
Cd	0.5	3.50	50	45 100	3	0 a -0.25	-1.5	14.7	72.0	3	24.0 ± 0.5	5
Cd	0.1	2.61	25	10 60	20	0 a -4.4	-2.75	85.0	92.2	10	9.2 ± 0.2	11
Cd	0.0 (água)	1.92	50	10 60	16	0 a -4.4	-3.05	51.7	23.2	3	7.8 ± 0.2	13
Cr	0.5	3.45	50	10 60	23	0 a -4.4	-2.0	111.8	51.0	10	5.1 ± 0.2	20
Zn	0.5	3.54	50	10 60	22	0 a -2.7	-2.2	134.0	100.0	5	20.0 ± 0.4	5

Em analogia ao trabalho de Agarwal et al.<sup>31</sup>, foi avaliada a taxa de remoção de íons  $\text{Cd}^{2+}$  a partir de uma solução ácida sulfato-sulfúrica, contendo  $10 \text{ mgL}^{-1}$  deste íon, pH 4,8, sem adição de eletrólito suporte (Tabela 5). Para um potencial de deposição aplicado de  $-2,5 \text{ V}$  a eficiência de remoção encontrada após 90 minutos foi de 10 %, enquanto que para  $-3,0 \text{ V}$  não foi detectado decaimento na concentração. Este comportamento pode ser explicado levando-se em conta que neste pH e faixa de potencial aplicado a evolução de  $\text{H}_2$  é a reação determinante do processo eletroquímico<sup>87</sup>. Foi observado que para potenciais mais negativos que  $-2,5$ , depois de 90 minutos de eletrólise, praticamente não existe redução dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  sobre o eletrodo de CVR.

Para o eletrodo CVR-PPy<sup>0</sup> verifica-se uma taxa de conversão igual a 84%, em  $-3,0 \text{ V}$ . Para valores mais negativos de potencial, a conversão diminui novamente, o que deve estar relacionado ao aumento da reação de evolução de  $\text{H}_2$  em potenciais mais catódicos<sup>87</sup>, conforme observado na Figura 21.

A maior taxa de remoção do metal obtida em  $-3,0 \text{ V}$  para o eletrodo de CVR revestido com PPy<sup>0</sup> está provavelmente relacionada a um maior sobrepotencial requerido para que ocorra a redução de hidrogênio, ou seja, sobre o depósito de cádmio que recobre a superfície do polímero como também sobre regiões do cátodo CVR-PPy<sup>0</sup> exposto. No caso do eletrodo sem o revestimento polimérico esta mesma reação requer um menor sobrepotencial<sup>31</sup>.

**Tabela .5.** Efeito do material eletródico na eficiência de remoção de íons  $\text{Cd}^{2+}$  após 90 minutos de eletrólise em vários potenciais aplicados. Eletrodos de trabalho de CVR e CVR-PPy<sup>0</sup> 30 ppi. Solução sulfato-sulfúrica  $10 \text{ mgL}^{-1}$  de íons  $\text{Cd}^{2+}$  em pH 4,8 e presença de  $\text{O}_2$ .

Potencial Aplicado E (V)	Taxa de Remoção CVR/PPy <sup>0</sup> (%)	Taxa de Remoção CVR (%)
-2,50	21	10
-3,00	84	nd
-3,50	65	nd

nd = não detectado

Estes resultados são discordantes em relação aos obtidos por Agarwal et al.<sup>31</sup> visto que, sobre CVR, em potenciais tão negativos, é difícil obter altas taxas de conversão conforme relatado pelos autores que também não mencionam no texto qual foi o critério adotado na escolha do potencial de eletrodeposição sobre CVR.

A tabela 6 apresenta a eficiência de redução obtida com eletrodos de CVR e CVR/PPy<sup>0</sup>, de 60ppi após 90 minutos de eletrólise da solução sulfato-sulfúrica  $10 \text{ mgL}^{-1}$  de íons  $\text{Cd}^{2+}$  em pH 4,8 e em presença de  $\text{O}_2$ , na faixa de potencial entre  $-0,80$  à  $-1,5$  V.

Experimentos semelhantes foram feitos sem agitação e os resultados de remoção obtidos foram muito baixos, em torno de 10 % de remoção após 90 minutos de contato, confirmando a dependência do transporte de massa na velocidade de redução dos íons  $\text{Cd}^{2+}$ .

Observa-se que não ocorre reação de redução do íon metálico nesta faixa de potencial quando se usa o CVR recoberto com polipirrol, o que é concordante com os dados expostos no item 4.3. Considerando que a reação de redução de hidrogênio e oxigênio estão ocorrendo simultaneamente, parte do filme de polipirrol pode ser reoxidado nestas reações preferencialmente ao cádmio<sup>88</sup>.

**Tabela 6.** Efeito do material eletródico na eficiência de remoção de íons  $\text{Cd}^{2+}$  após 90 minutos de eletrólise em vários potenciais aplicados. Eletrodos de trabalho de CVR e CVR-PPy<sup>0</sup>, 60 ppi. Solução sulfato-sulfúrica 10 mg L<sup>-1</sup> de íons  $\text{Cd}^{2+}$  em pH 4,8 e em presença de  $\text{O}_2$ .

Potencial Aplicado (V)	Eficiência de Remoção(%) CVR/PPy	Eficiência de Remoção(%) CVR Solução 10 mg L <sup>-1</sup>
- 0,8	nd	46 ±1
- 0,9	nd	96 ±1
- 1,1	nd	98 ±1
- 1,5	nd	97 ±1

A partir destes resultados fixou-se a faixa de potencial de eletrodeposição para os dois eletrodos: de -0,9 à -1,5 V para o CVR e de -2,5 à -3,5 V para CVR-PPy<sup>0</sup>. Nos dois casos a eletrorredução foi feita sob agitação devido ao efeito do transporte de massa, a agitação foi sempre mantida em, aproximadamente, 200 rpm.

#### 4.5. DECAIMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS $\text{Cd}^{2+}$

Para eletrodos tri-dimensionais, como é o caso do CVR, a reação de redução de um íon metálico ocorre geralmente na região de corrente limite, estando a reação controlada por transporte de massa <sup>32</sup>. Nestas condições tem-se:

$$I_l = 2 F V_e k_m A_e C \quad (9)$$

onde  $V_e$  é o volume do cátodo,  $A_e$  área específica,  $k_m$  coeficiente de transferência de massa e  $C$  a concentração do íon metálico.

A partir desta equação pode-se teoricamente determinar  $k_m A_e$  na região da corrente limite, desde que esteja ocorrendo uma única reação. Considerando que na prática tem-se uma simultaneidade de reações ocorrendo, este procedimento não pode ser aplicado diretamente.

Alternativamente pode-se determinar a quantidade  $k_m A_e$  a partir do decaimento da concentração do íon metálico com o tempo de eletrodeposição, desde que seja conhecida a cinética da reação. No caso específico do CVR pode-se assumir que as condições de transporte de massa da célula de eletrodeposição são semelhantes aquelas encontradas em reator de batelada, sem recirculação de material<sup>87,93</sup>. Neste caso, considerando-se que a concentração da espécie eletroativa varia com o tempo, tem-se  $C(0)$  para o tempo  $t=0$  e  $C(t)$  para o tempo  $t$  de eletrodeposição.

$$c(t) = c(0) \exp [-V_e k_m A_e t / V_R] \quad (10)$$

onde  $V_R$  é o volume total do católito.

A determinação da área específica ( $A_e$ ) em eletrodos tridimensionais, porosos é determinada experimentalmente pelo método da pressão estática, usando a equação de Ergun<sup>93</sup>:

$$A_s^4 = \frac{N^3 (0,096H\rho)^2 \varepsilon^3}{M^2 (5v\gamma H)^3 (1-\varepsilon)^4} \quad (11)$$

sendo  $\rho$  a densidade do eletrólito,  $v$  a viscosidade cinemática,  $\gamma$  chamado fator de recirculação entre os poros, usualmente igual a 1,25, e  $\varepsilon$  é a porosidade média fornecida pelo fabricante (em torno de 0,97 para o CVR) e  $A_s$  é a área superficial específica por unidade de volume do sólido. A partir do valor de  $A_s$  obtém-se  $A_e$  pela equação:

$$A_e = A_s (1 - \varepsilon) \quad (12)$$

O termo  $k_m A_e$ , relacionado ao transporte de massa tem sido usado em eletrodos de CVR com o objetivo de avaliar o efeito da variação da porosidade com a taxa de remoção de metais em células que operam em fluxo.

A Tabela 7 fornece os dados de  $A_e$  para CVR de diferentes porosidades, obtidos por Pletcher e col.<sup>87</sup> segundo a equação de Ergun.

**Tabela 7** – Valores de  $A_e$  para CVR de diferentes porosidades<sup>87</sup>.

Porosidade (ppi)	$A_e$ ( $m^{-1}$ )
10	$1300 \pm 900$
30	$2400 \pm 900$
60	$3200 \pm 1000$
100	$6700 \pm 1000$

Considerando o alto grau de incerteza destes valores, a sua utilização na obtenção de informações cinéticas do processo de redução é muito limitada.

Entretanto, este procedimento é feito quando se deseja em aplicações práticas construir células de fluxo que permitam alta eficiência de operação e economia de investimento, visto que o aumento da porosidade do CVR implica em aumento de custo. Neste sentido resultados conclusivos sobre o aumento da eficiência de remoção com CVR de maior porosidade não foram relatados na literatura pois dependem muito das condições de fluxo e das características da reação de redução. Quando o CVR é revestido por um polímero condutor, como no caso do pirrol o aumento da porosidade acarreta uma maior área recoberta com o polímero o que aumenta a carga disponível para a reação, conforme foi verificado na redução de Cu e  $Cr^{46,60,89}$  resultando em aumento da taxa de remoção do íon metálico. Já no caso de eletrodos de CVR sem recobrimento foi observado na eletrodeposição de Zn que o termo  $k_m A_e$  não sofreu alteração com o aumento da porosidade a partir de CVR 60 ppi<sup>90</sup>.

#### 4.5.1 - ELETRODO DE CVR

O decaimento da concentração de íons  $\text{Cd}^{2+}$  foi analisado em função do potencial de eletrólise com eletrodos de diferentes porosidades: 30, 60 e 100 ppi. Os dados da Tabela 8 apresentam os resultados obtidos com solução sulfato-sulfúrica  $10 \text{ mgL}^{-1}$  de íons  $\text{Cd}^{2+}$  pH 4,8 após 30 minutos de eletrólise. Observa-se que o potencial de eletrodeposição é o fator determinante da taxa de redução, sendo que a porosidade do CVR, não altera os resultados.

**Tabela 8:** Dependência da eficiência de remoção com o potencial e a porosidade do CVR na eletrorredução de  $\text{Cd}^{2+}$ . Tempo de contato: 30 minutos. Solução sulfato-sulfúrica  $10 \text{ mgL}^{-1}$  em íons  $\text{Cd}^{2+}$  e pH 4,8.

Potencial aplicado (V)	Eficiência de (%)remoção CVR 60 ppi	Eficiência de (%)remoção CVR 100 ppi
-0,8	47	47
-0,9	97	98
-1,1	98	98
-1,5	97	96

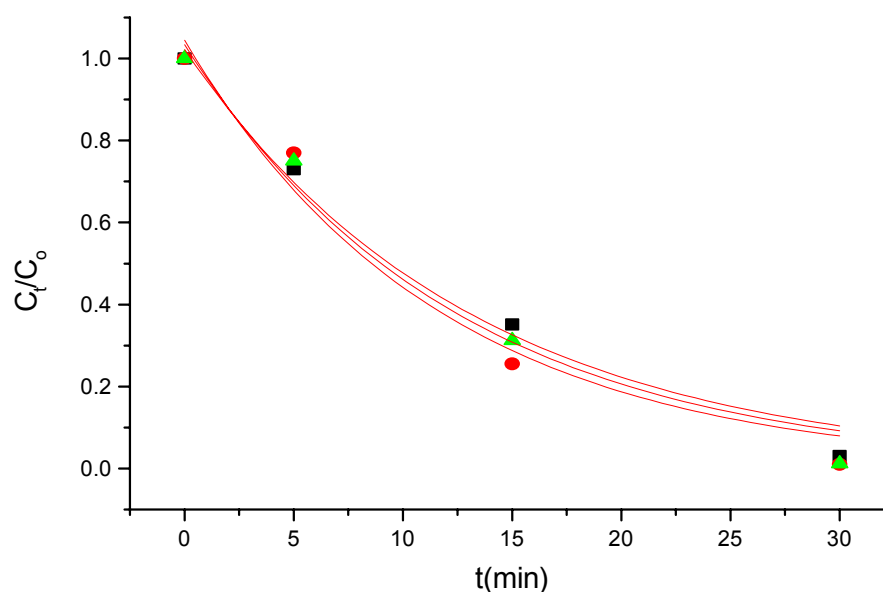
A partir destes dados foi avaliado o decaimento da concentração de cádmio nos eletrodos de diferentes porosidades, nos tempos de 30, 60 e 90 minutos de eletrólise. A Figura 19 apresenta os valores obtidos quando o potencial de eletrodeposição é de  $-1,1 \text{ V}$ , partindo-se de uma solução sulfato-sulfúrica  $10 \text{ mgL}^{-1}$  de íons  $\text{Cd}^{2+}$  e pH 4,8. A Figura 19 mostra que a concentração de íons  $\text{Cd}^{2+}$  cai exponencialmente com o tempo.

A curva obtida indica que o decréscimo da concentração obedece uma cinética de pseudo-primeira ordem.

$$\ln C/C_0 = -k t \quad (13)$$

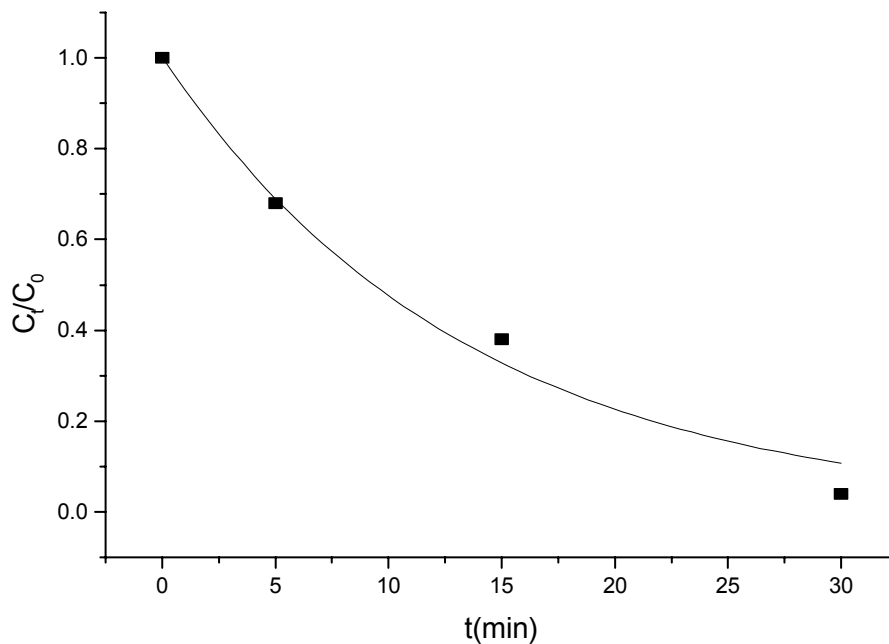
onde  $k$  é a constante de velocidade da reação ( tempo<sup>-1</sup> ).

A equação da reta obtida para os dados experimentais a 60 ppi apresenta para o coeficiente angular um valor de  $-0,11$ , com um coeficiente de correlação de  $0,99$ , fornecendo portanto para  $k$  o valor de  $0,11 \text{ min}^{-1}$ . O valor obtido apresenta-se satisfatório pois os dados experimentais indicam uma meia vida de aproximadamente  $7,5 \text{ min}$ , o que resultaria para  $k$  um valor de  $0,09 \text{ min}^{-1}$ .



**Figura 19:** Decaimento da concentração de íons  $\text{Cd}^{2+}$  versus tempo para eletrodeposição em  $-1,1 \text{ V}$  usando eletrodo de CVR: ● 100 ppi, ▲ 60 ppi e ■ 30 ppi. Solução sulfato-sulfúrica  $10 \text{ mgL}^{-1}$  em íons  $\text{Cd}^{2+}$  e pH 4,8





**Figura 20** - Decaimento da concentração de íons  $\text{Cd}^{2+}$  versus tempo para eletrodeposição em  $-1,5 \text{ V}$  usando eletrodo de CVR: ■ 60 ppi. Solução sulfato-sulfúrica  $10 \text{ mgL}^{-1}$  de íons  $\text{Cd}^{2+}$  pH 4,8

A comparação entre as equações 10 e 14, para um mesmo volume de solução ( $V_t$ ) permite obter a relação entre a constante de velocidade da reação obtida experimentalmente com a quantidade  $k_m A_e$ :

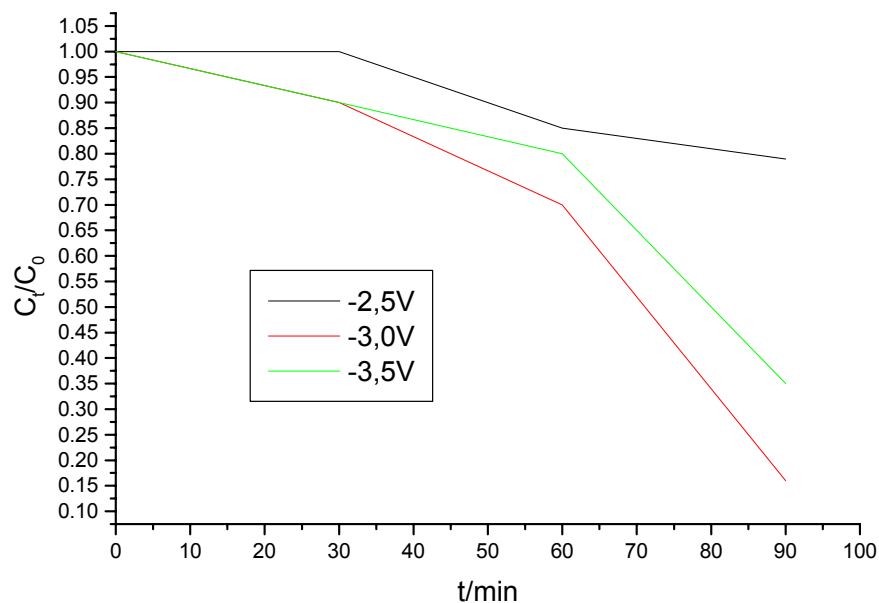
$$k = k_m A_e V_e \quad (14)$$

O aumento da constante de velocidade de reação com a porosidade do CVR tem sido relacionado com o aumento da área específica ( $A_e$ ) do material. Entretanto este comportamento não pode ser generalizado. Os dados obtidos neste estudo não mostram uma dependência entre a taxa de redução e a porosidade do CVR. Este resultado concorda com os obtidos por Dutra<sup>24</sup> na remoção de  $\text{Cd}^{+2}$  em solução desarejada e pH 2.

#### 4.5.2 - ELETRODO DE CVR/PPy<sup>0</sup>

Dados relacionando a dependência da eficiência de redução sobre eletrodos de CVR-PPy<sup>0</sup> com o tempo de eletrólise para vários potenciais aplicados são mostrados na Tabela 9 e na Figura 21. É evidenciado que o decaimento da concentração é mais lento que o verificado quando se usa CVR. Em todos os potenciais investigados, um tempo mínimo em torno de 60 minutos é requerido para que possa ocorrer a reação de redução. Um aumento do tempo de eletrólise superior a 90 minutos não resulta em aumento da taxa de remoção, a qual permanece invariável.

Este comportamento mais complexo é semelhante ao relatado em sistemas de catálise heterogênea quando ocorre uma mudança da ordem de reação, devido a obstrução dos sítios ativos<sup>91</sup>. A figura 21 apresenta o decaimento da concentração de íons cádmio nos diferentes potenciais testados. Confirma-se portanto que ocorre uma mudança da lei cinética, mas os dados não permitem uma generalização.



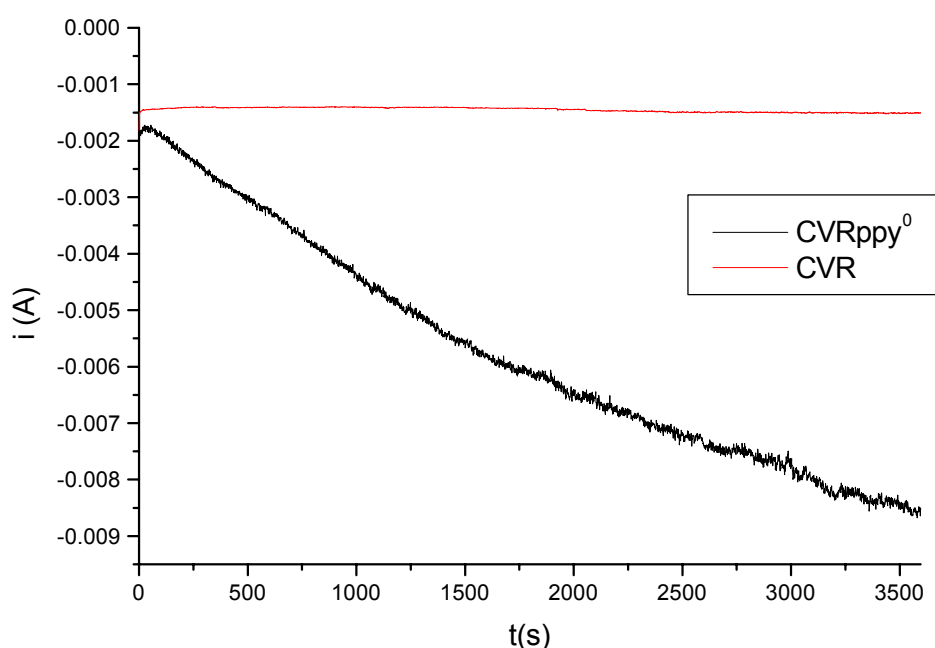
**Figura 21** - Decaimento da concentração de íons  $\text{Cd}^{2+}$  nos diferentes potenciais testados

**Tabela 9:** Efeito do potencial aplicado e tempo de eletrólise na eficiência de remoção de íons  $\text{Cd}^{2+}$ . Eletrodo de trabalho CVR-PPy<sup>0</sup>, CVR 30 ppi e solução sulfato-sulfúrica  $10 \text{ mgL}^{-1}$  de íons  $\text{Cd}^{2+}$  e pH 4,8 em presença de  $\text{O}_2$ .

Potencial Aplicado (V)	Eficiência de Remoção (%)		
	30 (min)	60 (min)	90(min)
-2,5	nd	15	21
-3,0	<10	30	84
-3,5	<10	20	65

## 4.6. EFICIÊNCIA DE CORRENTE NA ELETRODEPOSIÇÃO DE $\text{Cd}^{2+}$ SOBRE CVR

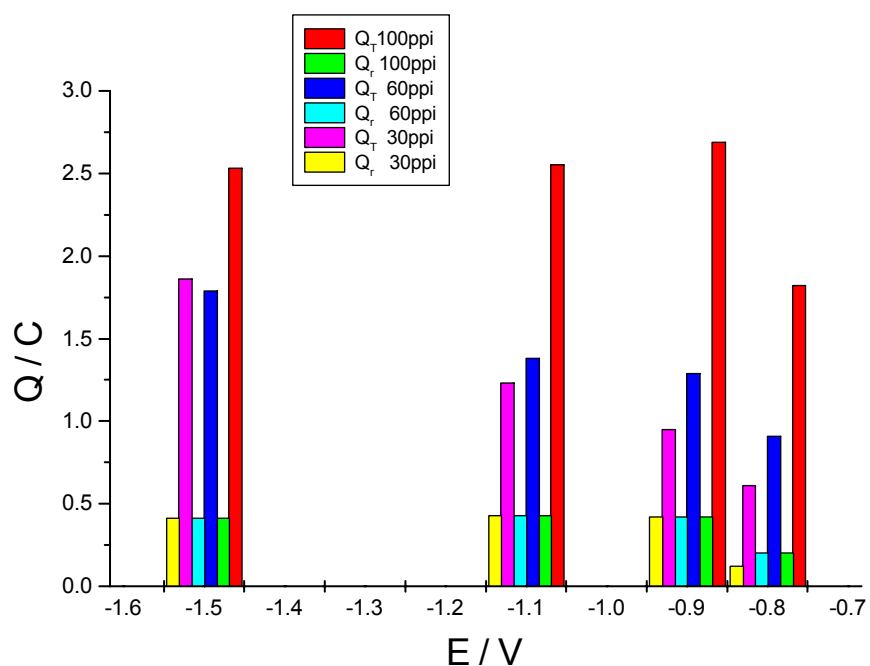
A eficiência de corrente no processo foi determinada nos potenciais de  $-0,8$ ,  $-0,9$ ,  $-1,1$  e  $-1,5$  V usando CVR 60 e 100 ppi para uma concentração inicial de íons  $\text{Cd}^{2+}$  de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  em solução ácida sulfato-sulfúrica pH 4,8 após 30 minutos de eletrorredução, em presença de oxigênio.



**Figura 22** – Cronoamperometria obtida para eletrodo de CVR em potencial de  $-1,1$  V e CVR-PPy<sup>0</sup> em  $-3,0$  V

A eficiência de corrente foi calculada de acordo com a equação 2. A carga teórica necessária para reduzir 100 % de  $2,5 \times 10^{-4}$  g de íons  $\text{Cd}^{2+}$  contidos em 25 mL desta solução é de 0,430 C. A eficiência de remoção encontrada na faixa de potencial entre  $-0,9$  e  $-1,5$  V após 30 minutos de eletrodeposição foi 96 %, independentemente da porosidade do CVR., sendo inferior em  $-0,8$  V. A carga envolvida no processo total, nos diferentes potenciais foi obtida por cronoamperometria. A Figura 22 apresenta a

cronoamperometria para CVR em  $-1,1$  V, para os outros potenciais o tratamento é análogo. Os valores de carga medidos experimentalmente durante a eletrodeposição de íons  $\text{Cd}^{2+}$  são maiores que os calculados, evidenciando que a reação de redução do  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  ocorrem simultaneamente com a redução de íons  $\text{Cd}^{2+}$ . Na Figura 23 observa-se estes valores de carga onde  $Q_t$  é a carga total envolvida no processo e  $Q_r$  a carga que efetivamente foi utilizada para remoção de íons  $\text{Cd}^{2+}$ .



**Figura 23** – Efeito da porosidade e do potencial para eletrodo de CVR obtido pela diferença entre as cargas  $Q_t$  (obtida experimentalmente) e  $Q_r$  (calculada).

A **Tabela 10** assim como a **Figura 23** apresentam a variação da eficiência de corrente com o potencial e a porosidade do CVR.

**Tabela 10:** Dependência da eficiência de corrente com o potencial e a porosidade do CVR na eletrorredução de  $\text{Cd}^{2+}$ . Solução sulfato-sulfúrica  $10 \text{ mgL}^{-1}$  de íons  $\text{Cd}^{2+}$  em pH 4,8 e presença de  $\text{O}_2$ . Tempo de contato: 30 minutos.

Potencial aplicado (V)	Eficiência de corrente (%) CVR	Eficiência de corrente (%) CVR	Eficiência de corrente (%) CVR
	30 ppi	60 ppi	100 ppi
-0,8	22 ±1	25 ±1	10 ±1
-0,9	45 ±1	33 ±1	18 ±1
-1,1	38 ±1	30 ±1	17 ±1
-1,5	22 ±1	24 ±1	15 ±1

Em potenciais mais negativos ( $E = -1,5 \text{ V}$ ), a eficiência de corrente diminui com o aumento da porosidade do CVR, apesar da eficiência na remoção de íons  $\text{Cd}^{2+}$  permanecer constante. Este fato está relacionado a evolução de hidrogênio que é a reação determinante no processo eletroquímico global, nesta faixa de potencial. A outra reação que participa do processo, em proporção menor nesta faixa de potencial, é a de redução de oxigênio. Ambas as reações ocorrem sobre vários materiais eletródicos em meio ácido com diferentes energias de ativação. Dependendo da natureza do material, e da rugosidade do mesmo, a velocidade da reação e a ação de fenômenos interfaciais (como é o caso da adsorção) será distinta<sup>92</sup>. Segundo estes, o aumento da porosidade do eletrodo implica um aumento da área superficial, e portanto de sítios ativos disponíveis, que em última análise provocariam o aumento da densidade de corrente de troca e da velocidade da reação. Assim sendo em  $-1,5\text{V}$  a diminuição da eficiência de corrente está relacionada ao aumento da carga total do processo; visto que a taxa de decaimento não sofre alteração significativa ao variar o potencial de  $-1,1$  a  $-1,5 \text{ V}$ .

Em  $-0,8$  V o comportamento é distinto: a eficiência de corrente diminui com o aumento da porosidade devido ao decréscimo da taxa de redução de  $\text{Cd}^{2+}$ , apesar da carga total ser menor, pois nestas condições a velocidade da reação de evolução de  $\text{H}_2$  é inferior.

Ensaio semelhantes de remoção foram realizados com CVR 30 ppi partindo-se de uma concentração de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  de íons  $\text{Cd}^{2+}$  em pH 4,8 e em presença de  $\text{O}_2$  com o objetivo de avaliar a taxa de redução e a eficiência de corrente. Os dados se encontram na Tabela 11.

Observa-se que a diminuição da eficiência de corrente é devida ao decréscimo da taxa de decaimento dos íons  $\text{Cd}^{2+}$ . Estes resultados evidenciam que as condições de eletrodeposição utilizadas permitem a redução de íons  $\text{Cd}^{2+}$  mesmo quando a concentração inicial é baixa ( $5 \text{ mgL}^{-1}$ ) e sendo a solução aerada, contrariamente ao observado por Dutra e colaboradores<sup>24</sup>.

**Tabela 11.** Eficiência de remoção e eficiência de corrente na eletrodeposição de íons  $\text{Cd}^{2+}$  sobre CVR 30 ppi. Solução sulfato-sulfúrica  $5 \text{ mgL}^{-1}$  de íons  $\text{Cd}^{2+}$  em pH 4,8 e presença de  $\text{O}_2$ . Tempo de contato: 30 minutos.

Potencial Aplicado (V)	Eficiência de Remoção (%)	Eficiência de Corrente (%)
- 0,8	$42 \pm 1$	$20 \pm 1$
- 0,9	$89 \pm 1$	$41 \pm 1$
- 1,1	$90 \pm 1$	$36 \pm 1$
- 1,5	$90 \pm 1$	$20 \pm 1$

Pelos resultados obtidos a faixa de potencial recomendada para eletrorreduzir íons  $\text{Cd}^{2+}$  de soluções aquosas aeradas em meio sulfúrico-sulfato e pH 4,8 está compreendida entre  $-0,9$  e  $-1,1$  V, onde os valores mais elevados de eficiência de corrente e taxa de conversão foram obtidos.

#### 4.7. EFICIÊNCIA DE CORRENTE NA ELETRODEPOSIÇÃO DE $\text{Cd}^{2+}$ SOBRE CVR-PPy<sup>0</sup>

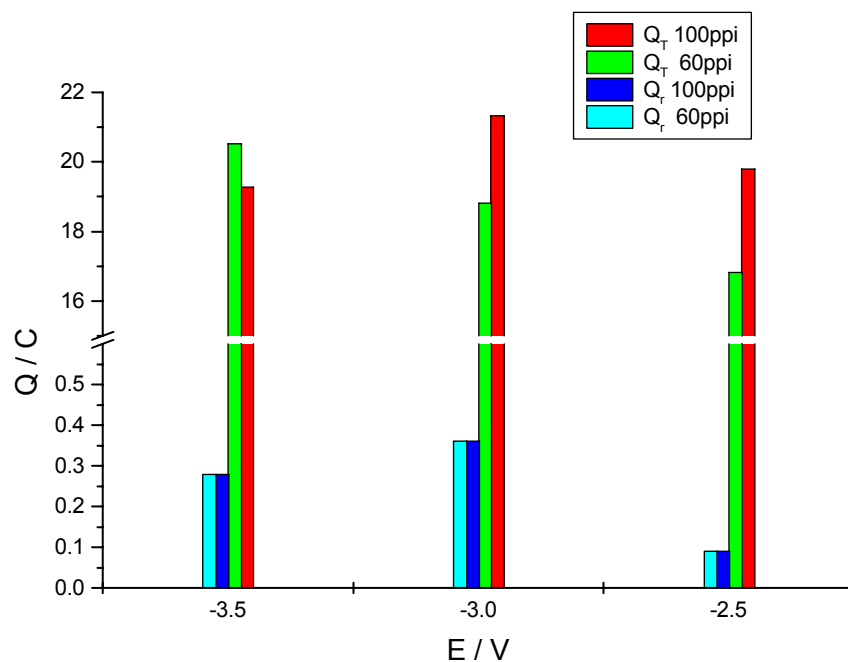
A eficiência de corrente obtida sobre CVR-PPy<sup>0</sup> para eletrodos de diferentes porosidades após 90 minutos de eletrólise de solução  $10 \text{ mgL}^{-1}$  de íons  $\text{Cd}^{2+}$  encontra-se na Tabela 12. Observa-se que os valores obtidos são muito baixos devido à aplicação de potenciais extremamente negativos, região onde a reação de hidrogênio é predominante, como é observado nas Figuras 16 e 17, ítem 4.3. Não é possível, portanto, relacionar este comportamento com a porosidade do eletrodo como é evidenciado na Figura 24, visto que as diferenças detectadas não são significativas.

**Tabela 12:** Efeito do potencial aplicado e da porosidade do CVR na eficiência de corrente. Eletrodo de trabalho CVR-PPy<sup>0</sup>, solução de  $\text{Cd}^{2+}$   $10 \text{ mgL}^{-1}$  em meio sulfato-sulfúrico e pH 4,8, em presença de  $\text{O}_2$ . Tempo de eletrólise : 90 minutos.

Potencial Aplicado (V)	Eficiência de corrente(%) CVR-PPy <sup>0</sup>	
	60 ppi	100 ppi
-2,5	0,5	0,4
-3,0	1,9	1,7
-3,5	1,4	1,4

Neste sentido o trabalho de Agarwall e col.<sup>31</sup> não relata valores de eficiência de corrente que, nas condições experimentais usadas (potenciais muito negativos) certamente são baixos.



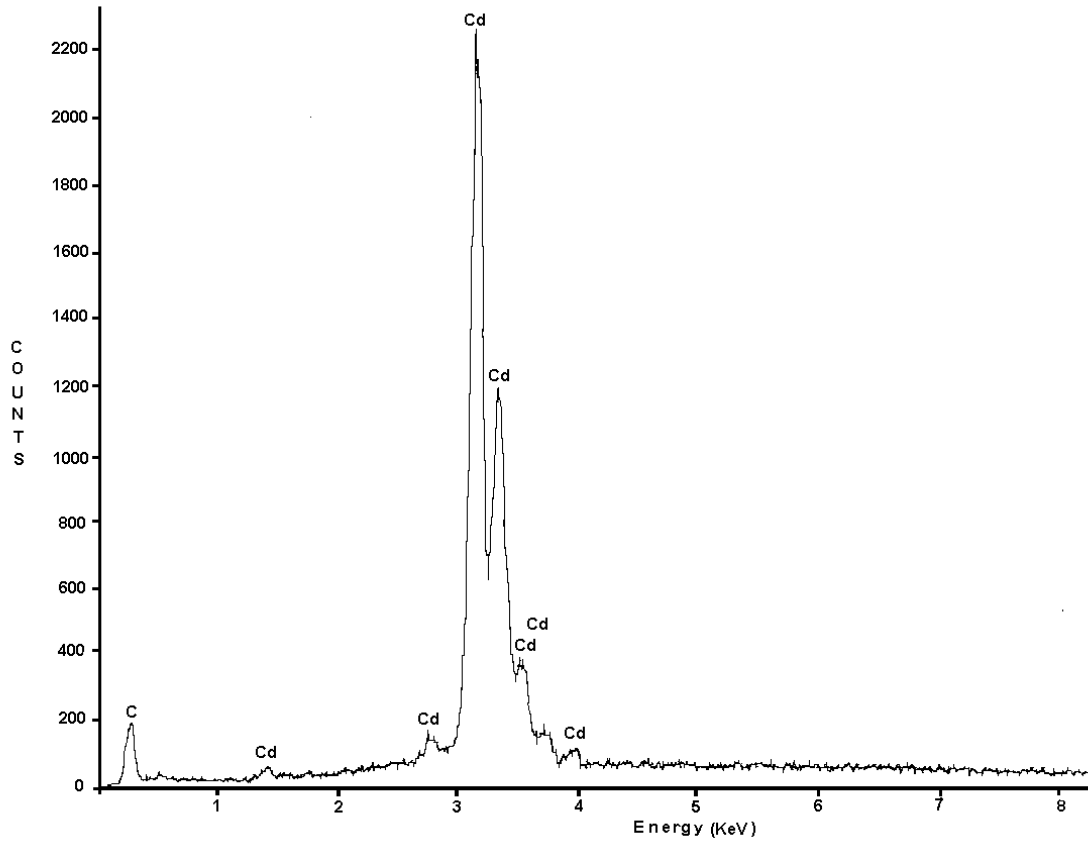


**Figura 24** – Efeito da porosidade e do potencial para eletrodo de CVR-PPy<sup>0</sup> observado pela diferença entre Q<sub>t</sub> (carga obtida experimentalmente) e Q<sub>r</sub> (carga da redução de íons Cd<sup>2+</sup> calculada).

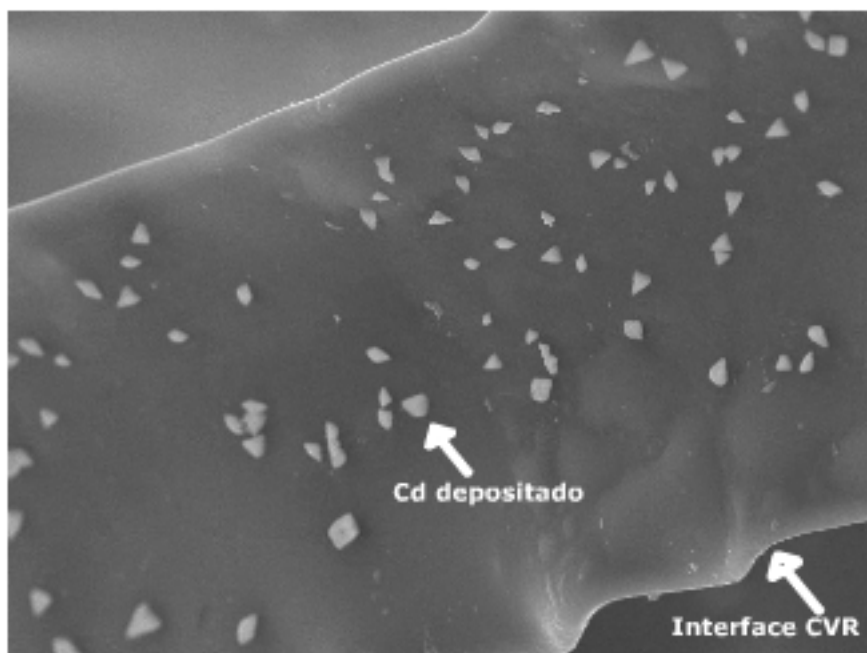
#### 4.8. ANÁLISES DE MEV E EDS NA SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE CVR

As figuras 25 e 26 mostram análises de EDS e MEV, respectivamente. A presença de Cd metálico na superfície do CVR obtida após a redução de íons Cd<sup>2+</sup> em -1,1 V durante 30 minutos pode ser claramente observada na Figura 26. De acordo com Dutra *et al.*<sup>24</sup> a deposição em sítios preferenciais é devido a uma distribuição não uniforme do potencial na superfície do eletrodo. Adicionalmente, a região da interface eletrodo-eletrólito é mais densamente revestida devido a queda na concentração de íons Cd<sup>2+</sup> ao longo do eletrodo. Segundo estes autores, a estrutura do Cd depositado é nodular, uma característica do mecanismo controlado por transporte de massa. Selvan e

col.<sup>94</sup> também relacionaram o aumento dos sítios eletroquimicamente ativos na superfície do eletrodo com o aspecto nodular dos depósitos de cádmio.



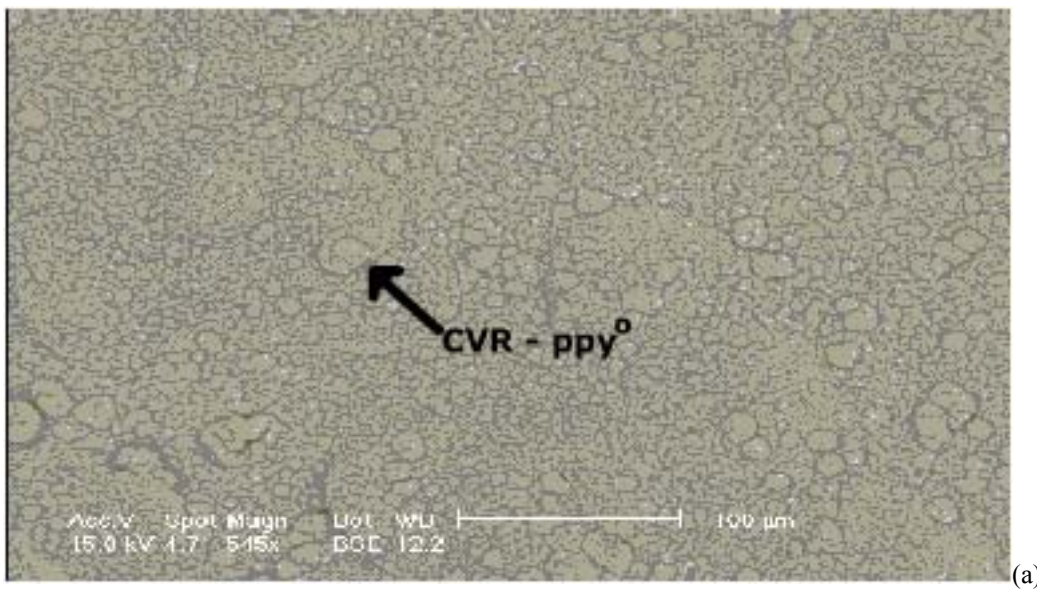
**Figura 25:** Análise de EDS (energia dispersiva) de um eletrodo de CVR 60 ppi mostrando a presença de Cd metálico na superfície



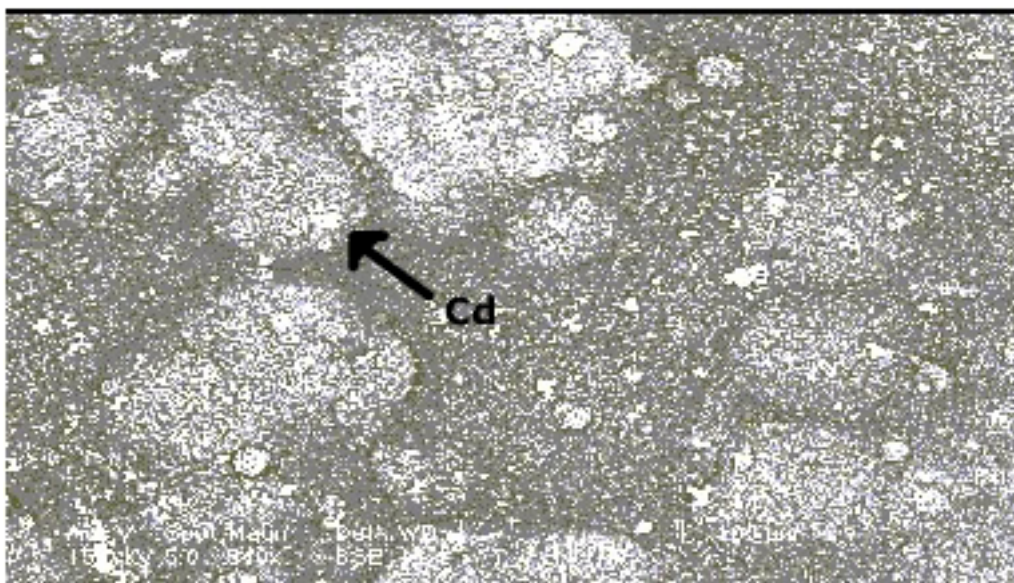
**Figura 26:** Análise de microscopia eletrônica de varredura (1200 x de aumento) de um eletrodo de CVR 60 ppi depois da eletrodeposição de Cd em  $-1,1$  V por 30 minutos.

#### **4.9. ANÁLISES DE MEV E EDS NA SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE CVR-PPy<sup>0</sup>**

Como pode ser visto nas figuras 27 e 28, as análises de MEV e EDS permitiram a caracterização da morfologia e da composição química dos eletrodos de CVR-PPy<sup>0</sup>, respectivamente. A figura 27(a) mostra o eletrodo de CVR depois da eletrorredução do filme de polipirrol em  $-0,9$  V<sub>ECS</sub>. A presença de Cd metálico foi observada no eletrodo CVR-PPy<sup>0</sup> depois da redução dos íons Cd<sup>2+</sup> em  $-3,0$  V<sub>ECS</sub> como mostra a figura 27(b) e em  $-3,5$  V<sub>ECS</sub>.



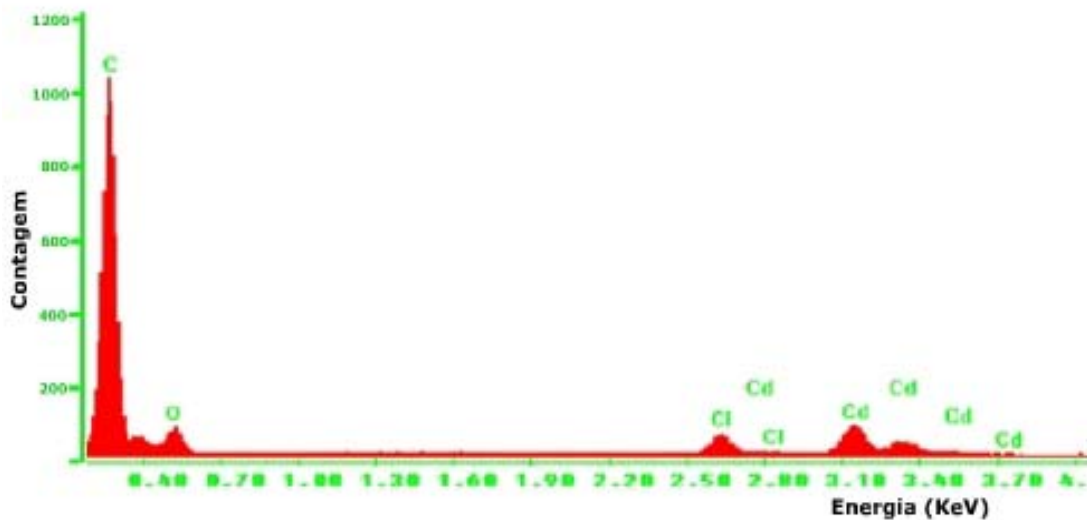
(a)



(b)

**Figura.27:** 27(a) eletrodo CVR-ppy<sup>0</sup> depois da eletrorredução em  $-0,9 V_{ECS}$ .  
27(b) eletrodo CVR-ppy<sup>0</sup> em  $-3,0 V_{ECS}$  após eletrorredução do Cd.

Na figura 28, a análise de EDS mostra a presença do Cd depositado no eletrodo CVR-PPy<sup>0</sup>, observa-se nódulos maiores e menores também devido aos sítios preferenciais de depósito. O cloro é remanescente da polimerização feita em KCl.



**Figura 28:** Análise de EDS (energia dispersiva) de um eletrodo de CVR-PPy<sup>0</sup> 30 ppi mostrando a presença de Cd metálico depositado.

## 5. CONCLUSÕES

O íon  $\text{Cd}^{2+}$  em concentrações da ordem de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  em solução ácida, pH 4,8 pode ser eletrodepositado sobre um eletrodo modificado CVR-PPy<sup>0</sup> a  $-3,0 \text{ V}$  com 90 minutos de contato bem como sobre um eletrodo de CVR sem modificação, com aplicação de  $-0,9 \text{ V}$  e  $-1,1 \text{ V}$  com 30 minutos de contato. Nestas condições são removidos, respectivamente, 84% do metal sobre CVR-PPy<sup>0</sup> e 99% sobre CVR, o que indica um processo de remoção de íons  $\text{Cd}^{2+}$  mais eficiente sobre CVR sem recobrimento com polipirrol.

Para o eletrodo de CVR, no intervalo de potencial compreendido entre  $-0,9$  e  $-1,1 \text{ V}$ , a eletrodeposição do cádmio é controlada por transporte de massa.

Experimentos realizados com eletrodo de CVR com e sem PPy<sup>0</sup> mostraram que não ocorre remoção de íons  $\text{Cd}^{2+}$  sob condições espontâneas, isto é no potencial de circuito aberto.

Foi constatado que a remoção de íons  $\text{Cd}^{2+}$  é mais eficiente com CVR sem recobrimento com polipirrol e que o decaimento da concentração depende do potencial aplicado mas, independe da porosidade do CVR.

O decaimento da concentração de íons cádmio durante a eletrodeposição sobre CVR varia exponencialmente com o tempo, seguindo uma cinética de pseudo primeira ordem. Com CVR recoberto com polipirrol o decaimento da concentração não obedece uma cinética de primeira ordem, observando-se que é necessário um tempo mínimo em torno de 60 minutos para que a taxa de redução alcance valores significativos.

A eficiência de corrente, durante a eletrodeposição sobre CVR apresentou um valor máximo de 45% em  $-0,90$  V com CVR de 30 ppi. No potencial de  $-0,8$ V a eficiência de corrente diminui devido ao decréscimo da taxa de decaimento do íon metálico neste potencial. Já em  $-1,5$ V a eficiência de corrente alcança um valor mínimo devido a presença simultânea da reação de hidrogênio, predominante neste potencial. Observou-se que a eficiência de corrente depende da porosidade do CVR, diminuindo com o aumento da mesma.

A eletrodeposição de íons  $Cd^{2+}$  é polarizada sobre CVR recoberto de polipirrol apresentando uma eficiência de corrente muito baixa, na faixa de 2%, atribuída a baixa taxa de remoção e ao potencial de deposição empregado ( $-3,0$  V) que tornam o emprego deste eletrodo modificado inadequado.

A partir dos resultados obtidos neste estudo, foi constatado que o material mais adequado e vantajoso para remover eletroquimicamente baixos níveis de íons  $Cd^{2+}$  de soluções aquosas ácidas é o CVR, por ser mais eficiente, prático e de menor custo.

## **5.1 – Considerações Finais: Trabalhos Futuros**

Realizar testes para a remoção de Zn utilizando eletrodos de CVR e CVR-PPy<sup>0</sup>.

Realizar testes para a remoção simultânea de Cu, Zn, Cd e Ni utilizando eletrodos de CVR e CVR-PPy<sup>0</sup>.

Avaliar o efeito da temperatura e do pH na remoção de Cd.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. HARRISON, R.M.; *Pollution, causes, effects & control*, U. K., 2<sup>nd</sup> ed.; The Royal Society of Chemistry, p. 77, 1995.
2. HODGSON, E., LEVI, E.P., *Modern Toxicology Program*, North Carolina State University; vol. 1, 1987.
3. ZAKREWSKI, S.F.; *Principles of Environmental Toxicology*, 2<sup>nd</sup> ed., ACS professional reference book, 1994.
4. BERSIER, P.M., HOVELL, J., BRUNTLETT, C.; *Analyst*, 119, p. 219, 1994
5. RIO GRANDE DO SUL **Norma Técnica – SSMA nº 01/89**, 16 de março de 1989. Diário Oficial do Estado de 29 de março de 1989. Referente a critérios para emissão de efluentes líquidos, Portaria 05/89.
6. BISANG, J. M. & GRAU J. M., *J.Chem.Technol. Biotechnol.*, v. 73, p. 398-404, 1998
7. GERDAU – Meio Ambiente  
[http://www.gerdau.com.br/port/meioambiente/grio\\_protecao\\_das\\_aguas.asp](http://www.gerdau.com.br/port/meioambiente/grio_protecao_das_aguas.asp)  
, página da Web, 2002.
8. RAJESHWAR, K., IBANEZ, J.G., SWAIN, G.M.; *Journal of Applied Electrochemistry*, 24, p. 1077-1091, 1994.
9. YOUNG, R.N.; MOHAMED, <sup>a</sup>M.º, AND WARKENTIN, B.P., ***Principles of Contaminant Transport in Soils***, Elsevier, Netherlands, 1992.
10. CROSBY, D. G., ***Environmental Toxicology and Chemistry***, Oxford University Press, New York, p. 275, 1998.



11. CANEVAROLO Jr, S. V., *Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e Engenheiros*, São Paulo, Artliber editora, 2002.
12. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, **EPA-454/R-93-040**, USA, 1993.
13. POURBAIX, M., ***Atlas d'Équilibres Electrochimiques***, Gauthier-Villars & Cie., Editeur, 1963.
14. GENTIL, V., ***Corrosão***, 3ª ed –LTC – Livros Técnicos e Científicos editora SA., Rio de Janeiro, 1996.
15. WEST, J. M. ***Basic Corrosion and Oxidation*** – Van Nostrand Reinhold Company LTD – New York, 1971.
16. BARD, A J.; ***Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements***, New York, Marcel Dekker, Inc., p. 495, 1973.
17. COTTON, F. A et al; ***Advanced Inorganic Chemistry*** 6ª ed. , New York, John Wiley & Sons, Inc., p. 1355, 1999.
18. DUNCAN, P.S.; ***Science of Technology of Wiskies***. Longman Scientific & technical, 1989.
19. **National Research Council Recommended Dietary Allowances** Subcommittee on the Tenth Edition of RDAs; Food and Nutricional Board, National Academy Press, Washington, (USA), 1992.
20. ZAKRZEWSKI, S.F.; ***Principles of Enviromental Toxicology***, 2<sup>nd</sup> ed, ACS professional reference book, 1994.
21. PASCAL, P., ***Nouveau Traité de Chimie Minérale***, Tome V, Masson et Cie, Paris, 1962.

22. BARD, A. J., FAULKNER, L.R., *Electrochemical Methods*, J. Wiley & Sons, N.Y., p. 20,291,413, 1980.
23. SÀNCHEZ, H., SOLORZA, O e MONTIEL, T., *J. Electrochem. Soc.*, 147 (3), p. 1031-1037, 2000.
24. DUTRA, A.J.B., ESPÍNOLA, A., BORGES, P.P., *Minerals Engineering*, v. 13, 10-11, p. 1139-1148, 2000.
25. MARDER, L., Dissertação de Mestrado em Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, UFRGS, 2002
26. WANG, J., *Electrochimica Acta*, v. 26, p. 1721-1726, 1981.
27. FERRARI, P. E., Dissertação de Mestrado, Divisão de Pós-Graduação do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, 1996.
28. STROHL, A N. & CURRAN, D.J.; *Analytical Chemistry*, 51, p. 353-357, 1979.
29. PONCE DE LEON, C. & PLETCHER, D.; *Journal of Applied Electrochemistry*, 25, p. 307-314, 1995.
30. STROHL, A N. & CURRAN, D.J.; *Analytica Chimica Acta*, 108, P. 379-383, 1979.
31. AGARWAL, I.C., ROCHON, A M. GESSER, H. D., SPARLING, A. B., *Water Res.*, v. 18, p. 227-232, 1984.
32. PLETCHER, D., WHYTE, I., WALSH, F.C. & MILLINGTON, J. P., *J. Applied Electrochem.*, v. 21, p. 659-666, 1991.

33. MATLOSZ, M. and NEWMAN, C., *J. Electrochem. Soc.*, v. 133, p. 1850-1859, 1986.
34. GENIÈS, K.; BOYLE, A; LAPKOWSKI, M.; TSIVANTIS, C.: **Polianiline: A historical survey**, *Synthetic Metals*, v.36, p. 139, 1990.
35. EPSTEIN, A. J.; MILLER, J. S.: **Linear chain conductors**, *Scientific American*, v. 241, p. 48, 1979.
36. RAMAKRISHNAN RAJAGOPALAN AND JUDE O. IROH *Electochimica Acta*, v. 47, edição nº 12, p. 1847-1855, 2002.
37. MATTOSO, L. H. C., *Química Nova*, v. 19 (4), p. 388, 1996.
38. ALLINGER, N. L.; et al., **QUÍMICA ORGÂNICA**, 2ª EDIÇÃO, EDITORA Guanabara, Rio de Janeiro – RJ – 1978.
39. MELO, C. P., polímeros condutores, *Ciência Hoje*, v. 6, p. 39, 1987.
40. KANATZIDIS, M. G.; **Conductive polymers**. *Chemical Engineering News*, v. 68 (49), p. 36-38, 1990.
41. SKOTHEIM, T. A, **Handbook of conducting polymers**, Marcel Dekker, New York, 1986.
42. CHANCE, R. R.; BOURDEAUX, D. S.; BRÉDAS, J. L.; SILBEY, R.; **Handbook of conducting polymers**, Marcel Dekker, New York, v. 2, p. 825-855, 1986.
43. SABOURAUD, G. et al., *Chem. Soc. Rev.* V. 29, p. 283-293, 2000.

44. DIAZ, A.F., KANAZAWA, K.K., GARDINI, G.P., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 14, p. 635-637, 1979.
45. PLANCHE, M.F., THIÉBLEMONT, J.C., MAZARS, M., BIDAN, G., *J. Appl. Polym. Science*, 52, p. 1867-1877, 1994.
46. RAJESHWAR, K., BASAK, S., GERMAN, S., WEI, C., *J. Electrochem. Soc.*, v. 140, p. 60-62, 1993.
47. CASTAGNO, K.R.L., HASSE, E.E.S., AZAMBUJA, D.S., PIATNICKI, C.M.S., *Electrochem. Soc. Proceedings*, Walton, C.W. and Rudd, E.J., Editors, v. 97 (28), p. 257-265, 1998.
48. WARREN, L., ANDERSON, J.; *J. Electrochem. Soc.: Electrochem. Sci. And Techn.*, 134, p. 101-105, 1987.
49. DE PAOLI, M., PERES, R.C.D., PANERO, S., SCROSATI, B.; *Electrochim. Acta*, 37, p. 1173, 1992.
50. ASAVAPIRIYANONT, S. CHANDLER, G. K. GUNAWARDENA, G. A AND PLETCHER, D.; *J. Electroanal. Chem.*, 177, p. 229-244, 1984.
51. RODRIGUEZ, J., GRANDE, H.J. E OTERO, T. F.; *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, H. S. nalwa ed, v. 2, cap. 10, p. 415-468, John Wiley & Sons Ltd, 1997.
52. DIAZ, A F. & BARGON, C., *J. Handbook of conducting polymers*; T. A Skotheim ed, v. 1, cap. 3, p. 81-115, Marcel Dekker, New York, 1986.
53. LENZ, D. M., Tese de Doutorado, PPGEM – UFRGS. 2000.
54. ADAMCOVÁ, Z. & DEMPÍROVÁ, L.; *Progress in Organic coatings*, 16, p. 295-320, 1989.

55. DIAZ, A F., CASTILLO, J. I., LOGAN, J.A AND LEE, W. Y.; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 129, p. 115-132, 1981.
56. SCHIRMEISEN, M.& BECK, F.; *Journal of Applied Electrochemistry*, 19, p. 401-409, 1989.
57. SUN, H. & SUN, B.; *J. Applied Electrochem.*, 23, p. 212-216, 1993.
58. SIMONET, J.& RAULT-BERTHELOT, J.; *Synthetic Metals*, 33, p. 2- 47, 1989.
59. FERREIRA, C. A , AEIYACH, S., AARON, J. J.and LACAZE, P. C. *Electrochimica Acta*, 41, p. 1801-1809, 1996.
60. CASTAGNO, K. L.; *Dissertação de Mestrado*, Química – UFRGS, 1998.
61. ZOTTI, G. CATTARIN, S. and COMISSO, N., *J. Electroanal. Chem.*, v. 129, p. 259-273, 1987.
62. ASAVAPIRIYANONT, S. et al., *J. Electroanal. Chem.*, v. 177, p. 229-244, 1984.
63. BECK, F., OBERST, M. and JANSEN,R., *Electrochimica Acta*, v. 35, p. 1841-1848, 1990.
64. CHRISTENSEN, P. A and HAMNETT, A, *Electrochimica Acta*, v. 36, p. 1263-1286, 1991.
65. KO, J. M. et al., *J. Electrochem. Soc.*, v. 137, p. 905-909, 1990.
66. VORK, F. T. and JANSSEN, L. J. J., *Electrochimica Acta*, v. 33, p. 1513-1517, 1988.

67. SUN, H. and SUN, B., *J. Appl. Electrochem.*, v.23, p. 212-216, 1993.
68. SHIMIDZU, T., OHTANI A., IYODA, K. and HONDA, K., *J. Electroanal. Chem.*, v. 224, p. 123-135, 1987.
69. SHIMIDZU, T., OHTANI A. and HONDA, K., *J. Electroanal. Chem.*, v. 251, p. 323-337, 1987.
70. ORDAZ, M. A. A. et al., *Proceedings of XII Congreso Iberoamericano e IX Encuentro Venezolano de Electroquímica*, Mérida, 1996.
71. OHTANI A., ABE, M., HIGUCHI, H., SHIMIDZU, T., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, p. 1545-1547, 1988.
72. PANERO, S. PROSPERI, P., BONINO, F., SCROSATI, B., *Electrochim. Acta*, 32, p. 1007-1011, 1987.
73. AGOSTIANO, A., CASELLI, M., DELLAMONICA, M., LAERA, S., *Electrochim. Acta*, 38, p. 2581-2588, 1993.
74. EHRENBECK, C., JITTNER, K., *Electrochim. Acta*, 41, p. 1815-1823, 1996.
75. LYONS, M.E.G., *Analyst*, 119, p. 805-826, 1994.
76. GAO, Z., BOBACKA, J., LEWENSTAM, A., IVASKA, A., *Electrochim. Acta*, 39, p. 755, 1994.
77. CHOU, S., RAU, J., CHEN S., *Electrochim. Acta*, 42, p. 2313-2317, 1997.
78. IMISIDES, M.D., WALLACE, G.G., *J. Electroanal. Chem.*, 246, p. 181-191, 1988.

79. WALLACE, G.G., LIN, Y.P., *J. Electroanal. Chem.*, 247, p. 145-156, 1988.
80. TRAMONTINA, J., PIATNICKI, C.M.S, AZAMBUJA, D.S., XIV Congresso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica. Oaxaca - México –XIV-SIBAE – 2000, Cd Rom ING 012, p. 1-4, ISBN: 970-18-4435-1.
81. Hasse, E.E.S., Dissertação de Mestrado, PPGQ – UFRGS, 1998.
82. SKOOG, D. A., WEST, D. M. and HOLLER, F. J., ***Analytical Chemistry: Instrumental Analysis***, 6<sup>a</sup> ed., Saunders College Publishing, USA, 1994.
83. OLDHAM, H. B., MYLAND, j. c.; *Fundamentals of Electrochemical Science*; Academic Press: San Diego, p. 233, 1994.
84. VETTER, K.J., ***Electrochemical Kinetics***, Academic Press Inc., London, p.516-549, 1967.
85. BOYANOV, B. S. et al, *J.Chem.Technol. Biotechnol.*, v. 41, p. 317-328, 1988.
86. KREYSA, G. & REYNVAAN, C.; *J. Applied Electrochem.*, v. 12, p. 241-251, 1982.
87. LANZA, M.R., BERTAZOLLI, R., *J. Applied Electrochem.*, v. 30, p.43, 1989.
88. TAMM, J., et al., *J. Electroanal. Chem.*, v. 414, p. 149-158, 1996.
89. PIATNICKI, C. M. S., et al. *Separation Science and Technology*, v. 37, nº 10, p. 2459-2476, 2002.
90. LANGLOIS S., COUERET, F., *J. Applied Electrochem.*, v. 19, p. 61-70, 2000.

91. ATKINS, P., ***Physical Chemistry***, 4<sup>a</sup> Ed., Oxford, Inglaterra. 1990.
92. TICIANELLI, E., GONZALEZ, E., ***Eletroquímica***, EDUSP, 1998.
93. PLETCHER, D., WHYTE, I., WALSH, F.C. & MILLINGTON, J. P., *J. Applied Electrochem.*, v. 21, p. 667-671, 1991
94. SELVAN, S. T., SABATHI., R., VENKATAKRISHNAN N., *J. Applied Electrochem.*, v. 21, p. 646-50, 1991.