
CAPÍTULO

1

Introdução

1. Introdução

A recuperação ou remoção de iões metálicos existentes em solução aquosa pode ser efectuada através da sua redução, seguida de deposição, usando como técnica a redução catódica. Este processo é bem conhecido e, por vezes, usado a nível industrial.

Dependendo do material do cátodo, do potencial aplicado e do pH, a recuperação de qualquer ião metálico presente em solução pode ser, teoricamente, possível.

No caso de soluções multicomponentes contendo uma grande variedade de iões metálicos, que apresentam diferentes potenciais de oxidação-redução, e pretendendo remover todos em simultâneo, é necessário aplicar um potencial muito catódico que permita a deposição simultânea de todos os iões metálicos, pelo que tem que se dar especial atenção ao material usado na construção do cátodo, uma vez que convém que o material possua boa condutibilidade eléctrica e estabilidade electroquímica aos potenciais a aplicar.

Em alternativa, poder-se-á fazer a recuperação selectiva dos metais, a potencial controlado, sobre cátodos que poderão ser do próprio metal ou de outro material.

Este trabalho teve como objectivos principais:

Determinar os potenciais a partir dos quais se dá a redução, sobre um cátodo de aço, dos iões de metais pesados, quando isolados em solução, e seguidamente em misturas seleccionadas, recorrendo a técnicas voltamétricas.

Estudar a extensão da remoção dos iões dos metais pesados em solução, recorrendo a cronoamperometrias (a potencial constante), com células de 3 eléctrodos.

Determinar os potenciais mais favoráveis à remoção individual e selectiva dos metais pesados a partir de soluções modelo contendo apenas esse metal pesado ou vários metais pesados.

A dissertação foi organizada em seis capítulos. No 2º capítulo apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre os metais em estudo enfatizando a sua estabilidade electroquímica. No 3º capítulo apresentam-se as técnicas e métodos utilizados neste trabalho. Seguidamente, no capítulo 4 são identificados equipamentos e reagentes utilizados e descrita a parte experimental relativa aos ensaios realizados. No capítulo 5 apresentam-se os resultados experimentais, tratamento e discussão dos mesmos. Finalmente, no capítulo 6 constam conclusões gerais do trabalho com base na discussão e análise dos resultados obtidos no capítulo anterior.

CAPÍTULO

2

Revisão Bibliográfica

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Importância da recuperação dos metais pesados

Os efluentes líquidos contendo metais como Co, Ni, Pb, Zn, Cu e Cd são potencialmente tóxicos, principalmente os que contêm Pb e Cd, devido às suas propriedades cumulativas no organismo. Estes metais estão presentes em vários processos químicos industriais e os recursos hídricos são os mais afectados com a poluição por eles causada, implicando assim, a necessidade de tratamento prévio antes de serem lançados no meio ambiente.

O interesse da implementação de métodos para determinação e recuperação destes metais pesados, reside no facto destes metais estarem presentes nas indústrias de baterias de telemóveis e automóveis, pilhas, ligas metálicas, secantes, vernizes, tintas, galvanoplastia, refinarias de petróleo, etc.

É necessário que haja um controle das concentrações dos metais pesados, pois se estes forem encontrados em altas concentrações nos efluentes líquidos, será prejudicial ao ecossistema em geral, desde os recursos hídricos e peixes, até ao homem.

Para além da preocupação, relativamente à toxicidade, inerente à utilização e manuseamento destes metais, o factor económico associado à sua recuperação, tem vindo a interessar entidades competentes e empresas visadas.

Assim, existem já vários processos electroquímicos utilizados na recuperação de metais pesados, sendo que com este trabalho, se procedeu ao estudo da recuperação de metais pesados em solução, por redução catódica, fazendo a sua quantificação.

Os metais estudados foram o Cobre, Chumbo, Cádmio e Zinco.

2.1.1. Cobre



O cobre encontra-se amplamente distribuído na natureza e é um metal muito procurado pelas vastas aplicações em que pode ser usado e também por interesses monetários.

Existe na forma de sulfuretos, arsenitos, cloretos e carbonatos. A concentração de cobre na crosta terrestre é geralmente estimada em $0,05 \text{ g kg}^{-1}$ (Emsley, 1991). As principais aplicações do cobre são a produção de fios condutores de electricidade e ligas de latão e bronze. As soluções de cobre são usadas em vários processos industriais como electrodeposição, produção de têxteis e em catálise de vários processos químicos. Na agricultura, o cobre, também encontra aplicação, na forma de fungicida (Rodella, 1983).

O cobre é essencial e ocasionalmente encontrado como suplemento alimentar devido à elevada quantidade que o corpo humano necessita deste elemento. É recomendada

diariamente uma dieta simples contendo no mínimo, 900 μg (www.abc-alimentos.com, 9/4/2010). No entanto, o consumo excessivo de alimentos contendo alto teor de cobre provoca uma elevada acumulação do metal nos tecidos, especialmente no fígado, que apresenta uma determinada capacidade de armazená-lo sem provocar intoxicação, que varia de acordo com as espécies (Underwood, 1977). Nos humanos a administração oral de cobre acima de 15 mg/dia causa náuseas, vômitos, diarreias e cólicas intestinais. O cobre em pó, como vapor, ou “spray”, causa congestão na membrana nasal. Vários danos no pulmão, consequentes de forte intoxicação, têm sido atribuídos a exposição a “sprays” de sulfato de cobre (Seiler *et al*, 1988).

A técnica de espectroscopia de absorção atômica é o processo frequentemente usado para estimar o teor em cobre em diversas amostras líquidas, bem como a polarografia e a voltametria de redissolução anódica.

2.1.2. Chumbo



O chumbo é geralmente encontrado na natureza na forma do mineral galena, no qual aparece como sulfureto (PbS). É também encontrado nas formas de carbonato, sulfato e em muitos outros minérios ligado a outros metais (Seiler *et al*, 1988). A abundância de chumbo na crosta terrestre é de $0,014 \text{ g kg}^{-1}$ (Emsley, 1991). O principal uso do chumbo é no fabrico de baterias. Outros usos incluem soldas, rolamentos, blindagem de cabos, munições, tubulações e pigmentos (Ullmann, 1985). Apesar das suas várias aplicações, os riscos ambientais representados pela manipulação deste elemento tornaram-se especialmente importantes em áreas altamente urbanizadas (Carter, 1979).

Uma vez presente no meio ambiente, o chumbo pode ser transportado no ecossistema, pelo ar, pela precipitação de produtos da atmosfera em solos e águas e incorporados por plantas e animais. O chumbo absorvido é acumulado nos ossos, dentes, tecidos moles (principalmente fígado e rins) e sangue. As duas principais rotas de exposição humana ao chumbo advêm da atmosfera e da alimentação, cuja intensidade e duração podem provocar problemas neurológicos, renais, imunológicos, reprodutores e cancerígenos (Seiler *et al*, 1988).

Os níveis de tolerância para os principais efeitos sobre a saúde estão relacionados com o sangue. A predominância dos efeitos depende da intensidade e duração da exposição. A excreção de chumbo é realizada pela urina e fezes e, em menor quantidade, pelo suor, cabelos, unhas e leite. São várias as técnicas, descritas na literatura, para determinar chumbo em amostras. A espectroscopia de absorção atômica é a técnica mais popular para determinações de rotina. A voltametria de redissolução anódica é a técnica mais sensível para a determinação de Pb em amostras biológicas (Seiler *et al*, 1988).

2.1.3. Cádmio



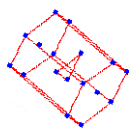
A concentração de cádmio na crosta terrestre é de $1,1 \times 10^{-4} \text{ g Kg}^{-1}$ (Emsley, 1991). Devido a este grau de abundância, a sua concentração no ambiente é relativamente baixa, excepto onde a actividade humana incrementa a sua concentração.

Os principais compostos de cádmio estão na forma de acetatos, cloretos, nitratos, óxidos, sulfatos e sulfuretos. O cádmio ocorre como um constituinte de minérios de chumbo e zinco, que pode ser extraído como co-produto desses metais. A principal aplicação do cádmio consiste na electrodeposição de uma película protectora em torno de diversos objectos, aumentando a sua resistência à corrosão atmosférica. É também utilizado no fabrico de pilhas e baterias de níquel-cádmio, com uma vida útil superior às tradicionais. As principais ligas de cádmio são feitas com prata e outros metais como o cobre ou o zinco. Estas ligas são usadas em trabalhos de soldadura, em condutores eléctricos e em joalheria. Devido à sua grande capacidade de absorção de neutrões térmicos, utilizam-se nas centrais nucleares barras de grafite com cádmio para controlar o processo de fissão. Na indústria electrónica, o cádmio usa-se no fabrico de telas de televisão, de células fotovoltaicas e em dispositivos de detecção de radiação. É também aplicado no fabrico do PVC (policloreto de vinilo) como estabilizante térmico (Wang, 2001; Manahan, guide 989).

O metabolismo e distribuição de cádmio nos tecidos biológicos têm sido extensivamente estudados tanto em seres humanos quanto em animais. Os principais órgãos em que o cádmio se acumula, em humanos, são os rins, fígado, pulmão e pâncreas. O cádmio é tóxico e cumulativo. A sua toxicidade pode ser manifestada por uma variedade de sintomas e efeitos, incluindo disfunção renal, hipertensão, lesão hepática e danos nos pulmões após exposição por inalação, entre outros.

A espectroscopia de absorção atómica é a técnica mais utilizada na determinação de cádmio em vários meios. Outras técnicas analíticas incluem métodos electroquímicos, voltametria de redissolução anódica e polarografia de pulso (Seiler et al, 1988).

2.1.4. Zinco



O zinco é o 24º elemento mais abundante na crosta terrestre, a sua concentração média é da ordem de $0,07 \text{ g kg}^{-1}$ (Emsley, 1991). Os principais minérios de zinco são encontrados como sulfuretos (ZnS): esfarelite, wurtzite; carbonatos (ZnCO_3) e hemimorfita ($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$). O zinco é empregue, sobretudo, como revestimento protector de metais para prevenção de corrosão e também na produção de tintas, vidros, pneus, entre outros. Este elemento é considerado essencial no metabolismo de plantas, animais e seres humanos, sendo a sua deficiência reconhecida como causa de muitas doenças, as quais se manifestam comumente na forma de imaturidade sexual, diminuição da fertilidade, alteração no desenvolvimento de ossos, anemia e problemas associados com a integridade da pele. Existem

apenas duas situações que podem fazer com que o zinco se transforme num elemento tóxico. O primeiro quando excede a concentração de 1000 mg.L^{-1} e o segundo quando inalado na forma de óxido.

2.2. Electroquímica

"A Electroquímica é o ramo da Química que estuda as interligações entre efeitos químicos e eléctricos."

Esta área científica estuda as alterações químicas provocadas pela passagem de corrente eléctrica e a produção de energia eléctrica através de reacções químicas. A passagem de corrente eléctrica é um processo de transferência de carga, com origem numa separação de cargas, que pode ocorrer homogeneamente em solução (reacção de oxidação-redução) ou heterogeneamente na interface entre duas fases químicas (reacção de eléctrodo).

A electroquímica contém uma variedade enorme de diferentes:

- fenómenos, desde a electroforese à corrosão,
- dispositivos, deste sensores electroanalíticos a baterias,
- tecnologias, deste a galvanização de metais à produção industrial de cloro.

Os métodos electroanalíticos, dos quais existe uma grande variedade actualmente em uso, dividem-se em métodos de interface e de solução.

Os métodos de interface baseiam-se nos fenómenos que ocorrem na interface entre a superfície dos eléctrodos e a camada fina de solução adjacente a esta superfície.

Os métodos de solução, ou condutimétricos, baseiam-se em fenómenos que ocorrem no interior da solução e neste empregam-se todos os esforços para evitar os fenómenos superficiais.

Os métodos interfaciais dividem-se em duas grandes categorias: estáticos e dinâmicos, baseados no facto da operação da célula electroquímica ser efectuada na ausência ou presença de passagem de corrente eléctrica.

Os métodos interfaciais estáticos são métodos baseados no equilíbrio, onde não existe passagem de corrente na célula electroquímica. Estes incluem as medições potenciométricas e têm singular importância devido à sua velocidade e selectividade.

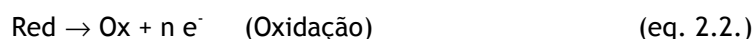
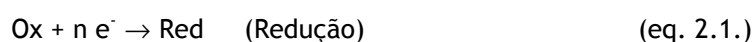
Os métodos interfaciais dinâmicos, nos quais a passagem de corrente nas células electroquímicas desempenha o papel principal, dividem-se em dois grupos: as técnicas de corrente controlada e as técnicas de potencial controlado. Nas técnicas de corrente controlada, geralmente a corrente na célula é mantida constante enquanto se recolhem dados, por exemplo de variação de potencial com o tempo, podendo-se, no entanto,

controlar um perfil de corrente variável. Nas técnicas de potencial controlado, o potencial da célula é imposto enquanto se medem outras variáveis do sistema, normalmente a intensidade de corrente em função do tempo. Estas técnicas apresentam bons limites de detecção e gamas de trabalho bastante alargadas (tipicamente de 10^{-8} a 10^{-3} M) (w3.ualg.pt/jpinhei/qall/electroquímica, 13/5/2010). Além disso muitas destas técnicas podem ser efectuadas em volumes de solução muito pequenos.

As reacções de eléctrodo são reacções heterogéneas e têm lugar na região interfacial entre o eléctrodo e a solução de electrólito, onde a distribuição de cargas difere da distribuição de carga no interior das fases.

A variação de potencial eléctrico na passagem de uma fase condutora para outra localiza-se na interface entre as duas fases. Assim, a variação de potencial na interface é súbita, o que implica a existência de um campo eléctrico elevado na interface (o campo eléctrico está directamente relacionado com a separação de cargas) que vai afectar o comportamento dos transportadores de carga, iões ou electrões, na região interfacial.

A magnitude da diferença de potencial (ou do campo eléctrico) afecta as energias relativas dos transportadores nas duas fases e por isso controla a direcção, o sentido e a velocidade da reacção de transferência de carga. O eléctrodo pode actuar como um doador (redução) ou aceitador (oxidação) de electrões transferidos de, ou para, a espécie química electroactiva na solução, segundo:



onde Ox e Red são respectivamente as espécies oxidadas e reduzidas.

A transferência electrónica que ocorre na interface eléctrodo/electrólito provocada pelas reacções de redução ou oxidação é governada pela lei de Faraday (a extensão da reacção química provocada pelo fluxo de electrões é proporcional à quantidade de electricidade que passa pela interface) e a corrente gerada pelas reacções químicas redox designa-se corrente faradaica.

2.2.1. Lei de Faraday e Eficiência de Corrente ou Rendimento Faradaico, R_f

Numa célula electroquímica, ocorre o transporte de iões até à superfície dos eléctrodos onde ocorrem as reacções. A corrente, I , gerada nesse processo, é proporcional à concentração da espécie que reagir, sendo então, a corrente uma forma de medir a extensão de reacção na célula.

Este fenómeno foi explicado por Faraday, que chamou a este processo electrólise, e estabeleceu algumas considerações:

- A massa da substância electrolisada, m , é directamente proporcional à carga, Q , que atravessa a solução;
- Verifica-se que a carga correspondente a nF Coulomb, (n = número de electrões envolvidos na reacção electroquímica, F = constante de Faraday, $96487 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$) é responsável pela oxidação ou redução de 1 mol da substância envolvida.

A equação (2.3.) possibilita o cálculo da massa máxima que pode electrodepositar por aplicação de uma determinada corrente e ao fim de um dado intervalo de tempo:

$$m_i = \frac{I t M_i}{n_i F} \quad (\text{eq. 2.3.})$$

onde: F = constante de Faraday (C mol^{-1});

M_i = massa molar da espécie química i (g mol^{-1});

n_i = número de electrões envolvidos na semi-reacção electroquímica;

I = corrente aplicada ao sistema (A);

Δt = intervalo de tempo (s).

Numa célula electroquímica, além da reacção desejada, ocorrem também reacções secundárias que também consomem corrente e isso reduz a eficiência da corrente, E.C., relativamente ao processo pretendido. No depósito de metais a potenciais mais catódicos em soluções aquosas, por exemplo, a principal reacção secundária é a formação do gás hidrogénio:



A eficiência de corrente, ou rendimento faradaico, R_f , é o rendimento de um processo baseado na corrente existente, e é um dos principais critérios para a medida do desempenho dos sistemas electroquímicos, que pode ser calculado pela equação (2.5.):

$$R_f = \frac{\text{corrente consumida na formação do produto}}{\text{corrente total consumida}} \quad (\text{eq. 2.5.})$$

Experimentalmente, a eficiência de corrente é obtida pela relação entre a quantidade de produto formado, ou reagente consumido, m , e a quantidade teórica, m_i , e é traduzida pela equação (2.6.):

$$R_f = \frac{m}{m_i} \quad (\text{eq. 2.6.})$$

Substituindo a equação (2.3.) na equação (2.6.) obtém-se a equação (2.7.) para a eficiência de corrente em percentagem.

$$R_f = \frac{m n_i F}{ItM_i} 100 \quad (\text{eq. 2.7.})$$

onde: R_f = eficiência de corrente (%);

m = massa experimental do reagente formado ou consumido (g).

2.2.2. Aplicações da Electrodeposição

Actualmente, a electrólise é um dos processos de tratamento de águas residuais industriais, com o objectivo de remover, através da electrodeposição, os iões metálicos dissolvidos nas águas, por fenómenos eléctricos que ocorrem na superfície dos eléctrodos, ou seja, consiste na deposição catódica selectiva de metais a partir dos seus catiões (ex. Ag^+ , Cu^{2+} e Zn^{2+}) presentes na solução aquosa a tratar.

A deposição dos iões metálicos dissolvidos dá-se por reacções redox, mais propriamente por semi-reacções de redução que ocorrem no cátodo, ocorrendo em simultâneo outras semi-reacções de oxidação no ânodo. A electrodeposição é obtida através da imersão de eléctrodos de um material condutor num electrólito, ocorrendo a migração dos iões quando é aplicada uma diferença de potencial.

Para induzir corrente através do electrólito, de modo a gerar reacções redox (oxidação - redução), é necessário aplicar uma diferença de potencial superior ao potencial zero, ou seja, ao potencial dado pela soma da diferença de potencial entre os dois eléctrodos e pela queda de potencial correspondente à corrente que atravessa o electrólito.

Pela aplicação das Leis de Faraday é possível prever a quantidade de electricidade necessária, para se obter determinada quantidade de substância, e o tempo durante o qual se realiza a electrólise, admitindo que não há processos paralelos. Mas estas determinações são apenas teóricas, pois na prática ocorrem reacções secundárias que alteram os resultados obtidos, nomeadamente devido à possibilidade da água ser oxidada ou reduzida, podendo ocorrer em simultâneo a libertação de oxigénio (ânodo) e/ou hidrogénio (cátodo) respectivamente.

A diferente tendência das várias espécies químicas para se oxidarem ou reduzirem pode ser representada quantitativamente. Para se comparar as tendências relativas de diversos metais (M^{n+}) para se reduzirem, comparam-se os respectivos poderes oxidantes relativos a uma mesma espécie, designadamente H_2 . Na tabela 2.1 são apresentados os potenciais normais de redução de diversas espécies químicas (metais) à temperatura de 25°C.

Tabela 2.1 - Potenciais normais de redução para alguns metais e o hidrogénio (adaptado de Handbook of Chemistry and Physics, 2006).

Par	Reacção do eléctrodo	E_0 (V)
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,34
$\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_3$	$\text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,17
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	+0,15
$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{4+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0,15
H^+/H_2	$2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,00
Sn^{2+}/Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,136
Ni^{2+}/Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,25
Cd^{2+}/Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,40
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0,41
Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,44
Cr^{3+}/Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,74
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,763
H_2/H^-	$\text{H}_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2 \text{H}^-$	-2,25
Na^+/Na	$\text{Na}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,71
Ca^{2+}/Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,87

De modo a assegurar uma electrodeposição contínua de um metal é necessário aplicar uma diferença de potencial superior à tensão de deposição, E_d , desse metal. Para a temperatura de 25°C a tensão de deposição é dada pela Equação de Nernst (eq. 2.8.), simplificada:

$$E_d = E_0 + \frac{0,059}{n} \log [M^{n+}] \quad (\text{eq. 2.8.})$$

onde: E_0 = potencial de redução padrão (V)

n = nº de electrões transferidos na semi-reacção de redução

A intensidade de corrente a ser aplicada para a electrólise depende essencialmente: da concentração do metal na solução, do ambiente químico da solução, da velocidade de deposição do metal e da pureza do depósito metálico.

A operação de electrólise ocorre numa unidade composta por uma célula electrolítica (figura 2.1) munida de um conjunto de eléctrodos não solúveis (cátodo e ânodo), e de uma fonte de alimentação para aplicação de uma tensão e correspondente intensidade de corrente entre os dois eléctrodos.

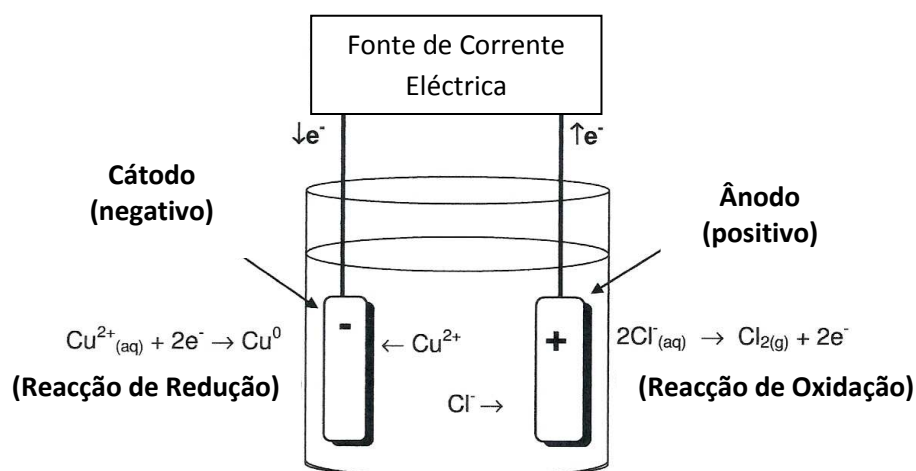


Figura 2.1 - Esquema básico de uma célula electrolítica (solução de CuCl_2), (adaptado de Bockris e Reddy, 1980).

Os processos de electrodeposição de metais ocupam lugar de destaque na área de tratamento de superfícies. Entre as principais aplicações dos revestimentos destacam-se: protecção contra corrosão, galvanoplastia, aumento da resistência ao desgaste, fornecimento de propriedades físicas especiais (eléctricas, magnéticas, ópticas e outras) e acabamento decorativo (joalheria, electrodomésticos, automóveis e outros).

2.2.3. Diagramas de Pourbaix

Os diagramas de Pourbaix, desenvolvidos por Marcel Pourbaix (*CEBELCOR Bélgica, 1904-1998*), são diagramas nos quais se relaciona o potencial de um dado metal com o pH da solução com a qual ele contacta e que permitem prever se esse metal apresenta ou não tendência para se corroer nesse meio. Indicam as regiões de estabilidade das reacções electroquímicas em função do potencial de eléctrodo e do pH.

Na figura 2.2 apresenta-se, a título de exemplo, o diagrama de Pourbaix para o sistema cádmio - água:

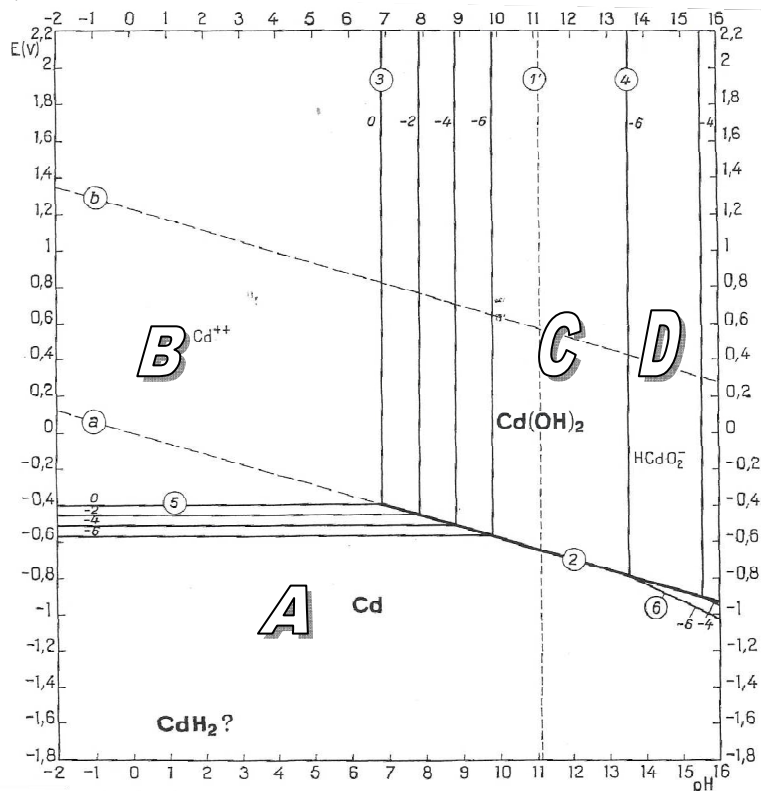


Figura 2.2 - Diagrama de Pourbaix para o sistema Cd-H₂O, a 25°C. (Pourbaix, 1996)

Da observação da figura 2.2 verifica-se ser possível delimitar várias áreas (A a D), as quais corresponderão à estabilidade termodinâmica dos diferentes compostos metálicos.

A região A corresponderá a uma situação na qual a espécie mais estável é o cádmio metálico (Cd), na região B a espécie termodinamicamente mais estável será o ião Cd²⁺, na região C o hidróxido de cádmio e assim sucessivamente.

Dependendo da espécie metálica que domina, as várias áreas são designadas por:

- **zona de imunidade:** zona onde as reacções nunca são termodinamicamente possíveis. Nesta zona a corrosão é nula já que o metal apresenta um comportamento inerte, isto é, mantém-se na sua forma metálica (Cd).

Exemplos de materiais imunes são o ouro e a platina cujos diagramas de Pourbaix apresentam áreas de imunidade muito extensas.

- **zona de corrosão:** zonas onde as reacções são possíveis, com conseqüente destruição metálica. São por esta razão, zonas onde as formas metálicas mais estáveis são as iónicas (Cd²⁺ e HCdO₂⁻).

- **zona de passivação:** zonas onde as reacções são possíveis conduzindo à formação de óxidos (ou hidróxidos) metálicos, estáveis e protectores (Cd(OH)₂).

Nesta zona, a corrosão metálica é também praticamente nula.

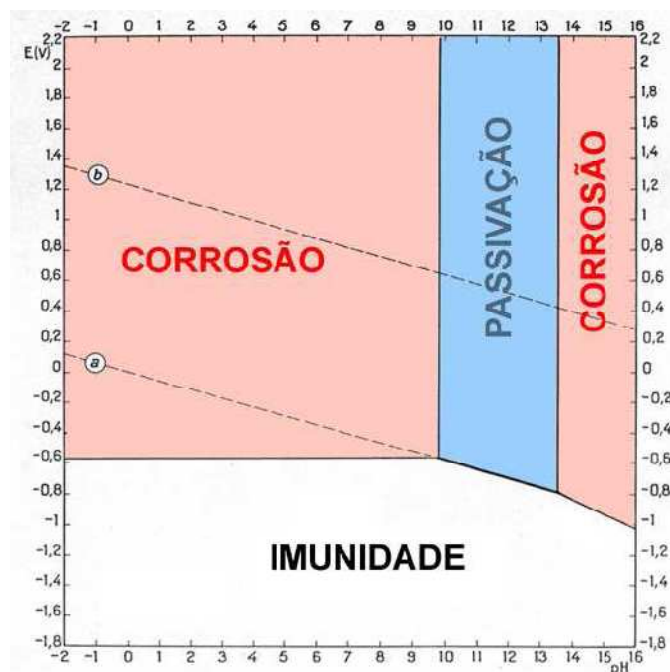


Figura 2.3 - Diagrama de Pourbaix para o cádmio onde se indicam as zonas de corrosão, passivação e imunidade (adaptado de Pourbaix, net.ipl.pt, 15/05/2010).

As linhas que delimitam as várias regiões de estabilidade traduzem os equilíbrios químicos e electroquímicos que podem existir entre o metal e o electrólito.

No caso do diagrama da figura 2.2., a recta 5 define a fronteira entre as espécies Cd e Cd^{2+} pelo que, obviamente, corresponderá ao equilíbrio electroquímico entre essas duas espécies, traduzido pela semi-equação (eq. 2.9.):



Como se pode observar na figura 2.2., o potencial inicial depende da concentração dos iões Cd^{2+} em solução. Assim, nos diagramas elaborados por M. Pourbaix, em vez de uma só linha correspondente ao equilíbrio Cd^{2+}/Cd , surgem várias linhas paralelas, cada uma das quais traduz uma concentração dos iões Cd^{2+} (variando entre $10^{-6} M$ e $1 M$).

O mesmo tipo de análise pode ser feito para a linha 2 a qual traduz o equilíbrio electroquímico entre o cádmio e o hidróxido de cádmio, expresso pela semi-equação:



Relativamente às rectas verticais, independentes do potencial, estas correspondem obviamente a equilíbrios químicos para os quais não se define potencial electroquímico.

Assim, a título de exemplo, da observação do diagrama da figura 2.2, pode constatar-se que, embora a $\text{pH} = 11$ o cádmio se encontre coberto por um filme passivante de $\text{Cd}(\text{OH})_2$, este dissolve-se quando se diminui o pH , mesmo mantendo o valor do potencial.

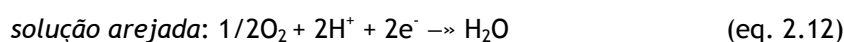
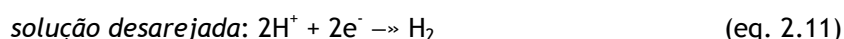
Em resumo, é possível concluir que:

- *Reacções electroquímicas que não envolvem H^+* _ originam linhas horizontais
- *Reacções electroquímicas que envolvem H^+* _ originam linhas oblíquas
- *Reacções químicas* _ originam linhas verticais

Os diagramas de Pourbaix permitem então definir zonas de imunidade, de corrosão e de passivação sendo assim possível avaliar o comportamento do metal em contacto com um dado meio agressivo.

Com efeito é possível constatar que, a $\text{pH}=12$, o cádmio nunca se degrada já que se encontra numa zona de imunidade ou de passivação. Contudo, se o pH do meio for inferior a 10, já não é possível tirar conclusões sobre o comportamento do cádmio pois, dependendo do potencial que se estabelece, este poderá estar numa zona de imunidade ou corrosão.

Para obviar esse facto é então usual representar também nos diagramas de Pourbaix os equilíbrios electroquímicos que traduzem as reacções de redução que ocorrem em meios aquosos desarejados (eq.2.11) e arejados (eq.2.12):



cujas rectas estão indicadas nos diagramas das figuras 2.3 e 2.4 pelas linhas **a** e **b** respectivamente.

De notar que, já que ambas as reacções envolvem a presença de iões H^+ , essas reacções serão traduzidas por rectas oblíquas, sendo também assumido que a pressão de O_2 e H_2 é de 1 atm.

Na região entre a linha **a** e **b** a água é estável, enquanto, acima da linha **b** se verifica libertação de O_2 e abaixo da linha **a** libertação de H_2 .

Relembrando que um metal só é susceptível de se corroer se existir simultaneamente um processo catódico com um potencial superior ao do eléctrodo metálico, é fácil concluir que embora o metal cádmio (figura 2.3) se corroa em soluções desarejadas (por exemplo de $\text{pH}=3$), o mesmo não acontece com o metal cobre (fig. 2.4).

Com efeito, a recta que traduz o processo catódico típico de soluções desarejadas (recta **a**) apresenta, no caso do cobre, um potencial inferior ao da linha 1 ou seja $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} > E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$.

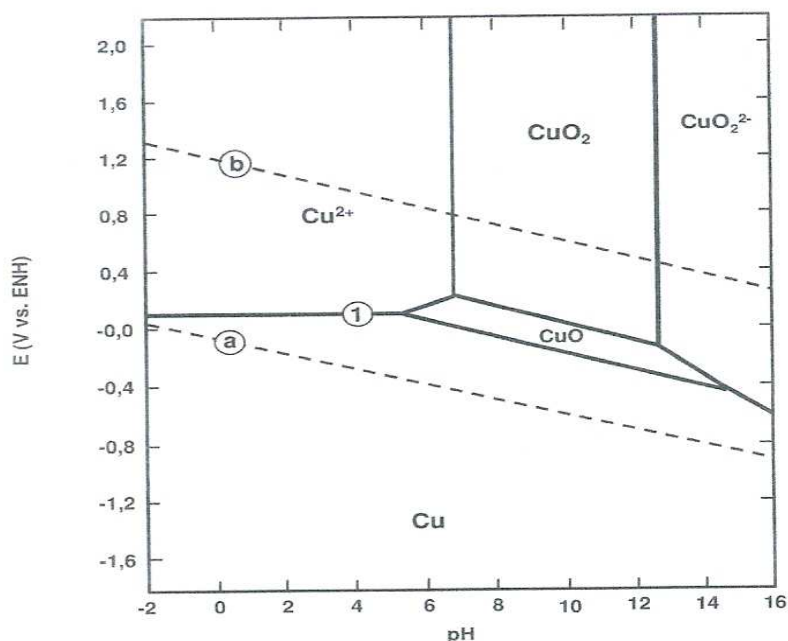


Figura 2.4 - Diagrama de Pourbaix para o Cobre (adaptado de Pourbaix, net.ipl.pt, 15/05/2010).

No caso do cádmio, figura 2.3, a recta a atravessa a zona de corrosão pelo que se verificará a condição $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} < E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$ e portanto corrosão do cádmio.

Já se a solução agressiva for arejada em vez de desarejada ambos os metais se corroerão na gama de pH ácidos. Com efeito em ambos os casos a linha que traduz a reacção 2 (recta b) situa-se acima do potencial de equilíbrio do Cu^{2+}/Cu e Cd^{2+}/Cd (figuras 2.3 e 2.4).

Limitações dos diagramas de Pourbaix

Embora estes diagramas proporcionem uma base muito firme, sob o ponto de vista termodinâmico, na interpretação das reacções de corrosão, deve ser tomado cuidado na sua utilização já que apresentam as mesmas limitações de qualquer cálculo termodinâmico:

- _ pressupõem que todas as reacções consideradas são reversíveis e rápidas, o que nem sempre acontece.

- _ não informam sobre a cinética dos processos (velocidades das reacções) apenas indicando se uma reacção é ou não termodinamicamente possível.

- _ aplicam o termo passivação às zonas de estabilidade dos óxidos (ou hidróxidos), independentemente das suas propriedades protectoras. A protecção só é efectiva se o filme for aderente e não poroso.

- _ Apenas são aplicados a metais puros (não existem para ligas) e em soluções sem espécies complexantes ou que formem sais insolúveis.

Os diagramas de Pourbaix podem servir de base para se saber em que condições se podem reduzir os metais, no entanto, como já foi referido, são construídos com dados termodinâmicos; assim, poder-se-á prever que a redução a partir de certas condições seja termodinamicamente possível, mas poderá não ocorrer perto desse limite sem a aplicação de um sobrepotencial, um potencial extra, para que a redução seja cineticamente viável. Esse sobrepotencial dependerá do material de eléctrodo assim como da geometria da célula e das condições experimentais.

CAPÍTULO

3

**Técnicas
Métodos Aplicados**

3. Técnicas/Métodos aplicados

3.1. Introdução

Neste capítulo apresentam-se as técnicas e métodos utilizados na realização do presente trabalho.

Na selecção dos potenciais a aplicar nas electrodeposições dos metais, recorreu-se às técnicas de voltametria linear e cíclica.

As electrodeposições foram realizadas por electrólise a potencial constante de soluções de iões metálicos, cronoamperometria.

Após a deposição catódica dos metais em estudo, procedeu-se à análise estrutural dos filmes por difracção de Raios X, DRX, análise morfológica e microanálise química, recorrendo à técnica de microscopia electrónica de varrimento e espectroscopia de dispersão de raios X (MEV/EDX).

Para determinação do rendimento obtido na recuperação de metais quantificou-se a variação da concentração do respectivo metal em solução, recorrendo à técnica de Espectroscopia de Absorção Atómica, e ainda como método de comparação, à variação mássica de metal depositado.

3.2. Técnicas electroquímicas

3.2.1. Voltametria: linear e cíclica (técnicas de varrimento de potencial)

A **voltametria** envolve o estudo da relação entre a intensidade de corrente e o potencial numa célula electroquímica e, em particular, da resposta do eléctrodo na forma de intensidade de corrente em função do tempo, para processos a potencial controlado. Quando o potencial é conservado ou impulsionado para um valor onde ocorre um processo faradaico envolvendo o eléctrodo e uma espécie química em solução, verifica-se o aparecimento de uma intensidade de corrente. Esta situação, em condições experimentais adequadas, pode ser usada para a determinação da concentração dessa espécie química, na solução, e para a obtenção de informação sobre a identidade dessa espécie.

A intensidade de corrente representa a velocidade a que uma dada quantidade de carga passa através da interface eléctrodo-solução. A intensidade de corrente resultante de um processo faradaico é uma medida directa da velocidade do processo que quando proporcional à concentração, também constitui uma medida da concentração da espécie electroactiva presente na solução. A carga, obtida por integração da intensidade de corrente, constitui uma medição da quantidade total de uma espécie convertida noutra forma. Por exemplo, na electrogravimetria, essa carga pode corresponder à remoção total da espécie. Contudo, noutras técnicas voltamétricas - designadas por não-destrutivas - a

quantidade de espécie realmente removida ou convertida noutra forma pode ser considerada muito pequena. Apesar disso, estas técnicas estão associadas a grandes alterações de concentração na superfície do eléctrodo durante uma reacção redox, ao longo do tempo. As reacções na interface eléctrodo-solução criam perfis de concentração abruptos que se estendem para longe do eléctrodo ou, no caso de formação de amálgama no eléctrodo de mercúrio, para o eléctrodo.

A dependência dos perfis de concentração na proximidade do eléctrodo em relação ao tempo é verificada experimentalmente quando a intensidade de corrente varia com o tempo. De facto, em todas as técnicas voltamétricas, o tempo é um parâmetro central. Na voltametria de impulsos, por exemplo, a dependência do tempo aparece sob a forma da duração do impulso de potencial que é aplicado ao eléctrodo, tendo em vista a concretização do processo faradaico (Osteryoung, 1985).

Para um simples processo onde a etapa de transferência de carga é o passo determinante da velocidade, a cinética é descrita em função de três parâmetros: a constante de velocidade, a dependência do potencial relativamente à velocidade e o potencial padrão característico da espécie interveniente na reacção.

A voltametria é uma técnica que apresenta entre outras vantagens, o facto de ser rápida, simples, sensível e exacta para baixas concentrações, e não necessitando na maioria das amostras analisadas, da etapa de pré-tratamento.

A voltametria com um só varrimento é uma técnica excelente para fins analíticos.

As características de um voltamograma linear dependem de vários factores:

- _ Velocidade da reacção de transferência electrónica.
- _ Reactividade química das espécies em solução.
- _ Velocidade de varrimento de potencial.

A **voltametria cíclica** é um dos métodos mais utilizados para obter caracterizações qualitativas de um novo sistema.

Uma grande variedade de técnicas voltamétricas tem sido desenvolvida, em que um potencial externo é aplicado à célula electroquímica e se mede a corrente resultante. O diagrama resultante corresponde a um voltamograma, que mostra a corrente *versus* potencial aplicado.

As variantes em que a voltametria pode ser implementada podem ser:

- a solução pode mover-se ou ser quiescente relativamente ao eléctrodo;
- o perfil da curva relativamente ao potencial aplicado pode ser alterado;
- a sequência do tempo da medição da corrente relativamente ao perfil do potencial aplicado pode ser alterada;
- o eléctrodo e a geometria da célula que afectam a resposta da corrente podem ser alterados.

A voltametria cíclica é muito provavelmente a técnica electro-analítica mais versátil. Esta versatilidade em conjunto com a facilidade em obter medições teve como resultado o

uso extensivo da voltametria cíclica em diversas áreas, tais como, electroquímica, química inorgânica, química orgânica e bioquímica. A voltametria cíclica é muitas vezes a primeira técnica a que se recorre quando se pretende efectuar um estudo electroquímico de um composto, de um material biológico ou da superfície de um eléctrodo. A eficiência da voltametria cíclica resulta da sua capacidade de observar o comportamento redox sobre uma gama grande de potenciais, escolhendo o sistema eléctrodo/solução adequado. A voltametria cíclica também pode ser usada para verificar a cinética da transferência de carga na interface eléctrodo/electrólito.

A voltametria cíclica consiste em tornar cíclico o varrimento de potencial de um eléctrodo que está imerso numa solução e em medir a corrente resultante. O potencial deste eléctrodo de trabalho é controlado face a um eléctrodo de referência como o eléctrodo saturado de calomelanos ou um eléctrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl). O potencial de controlo que é aplicado entre estes dois eléctrodos pode ser considerado como um sinal de excitação.

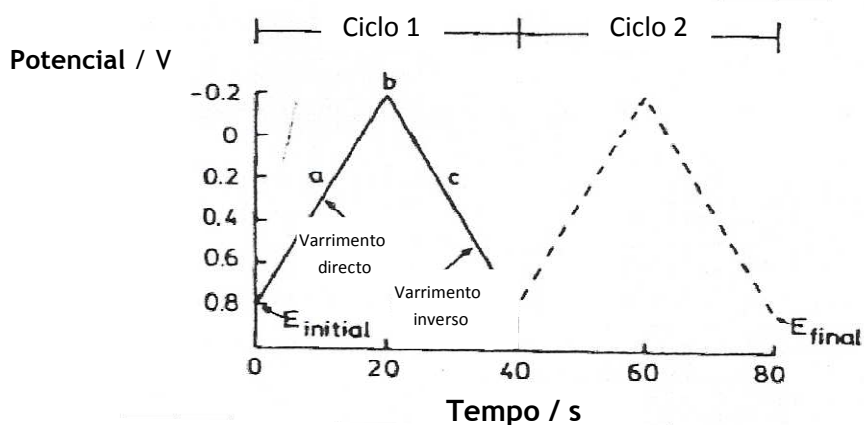


Figura 3. 1 - Variação do potencial com o tempo (adaptado de Kissinger et Heineman, 1983).

A perturbação aplicada ao sistema, correspondente a um perfil de potenciais, e apresentada na fig. 3.1, tem como resposta a obtenção de um voltamograma cíclico, (fig. 3.2) o qual é obtido a partir da medição da corrente entre o eléctrodo de trabalho e o eléctrodo auxiliar durante a aplicação do perfil de potencial. A corrente pode ser considerada como o sinal de resposta ao sinal excitativo do potencial. O voltamograma é um diagrama que mostra a corrente (no eixo y) face ao potencial (no eixo x). Devido ao facto de o potencial variar linearmente com o tempo, o eixo horizontal pode ser apresentado como o tempo.

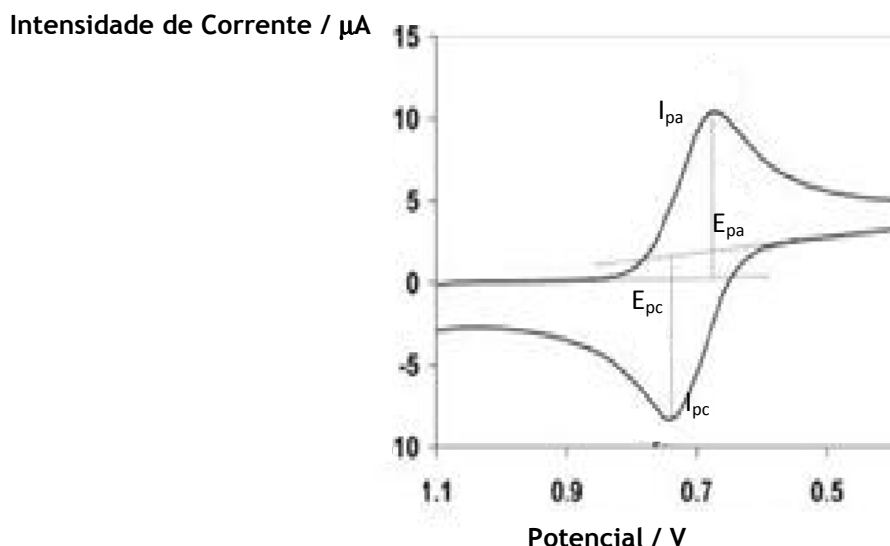


Figura 3.2 - Voltamograma cíclico (adaptado de Souza Cruz, 2002).

Parâmetros a extrair de um voltamograma:

- Intensidade de corrente do pico anódico (i_{pa})
- Intensidade de corrente do pico catódico (i_{pc})
- Potencial do pico anódico (E_{pa})
- Potencial do pico catódico (E_{pc})
- entre outros.

Existem iões inorgânicos, complexos metálicos e alguns compostos orgânicos que sofrem transferência de electrões sem formação ou quebra de ligações covalentes. A grande maioria das reacções electroquímicas envolve um passo de transferência electrónica que leva a que uma espécie vá reagir rapidamente com componentes do meio. Um dos aspectos muito úteis da voltametria cíclica é a sua aplicação a diagnósticos qualitativos destas reacções químicas homogéneas. A voltametria cíclica permite a formação de espécies durante o varrimento directo, e depois verificar o que acontece no varrimento inverso, e nos ciclos subsequentes, tudo isto num período de, curtos segundos.

A voltametria cíclica requer um gerador da forma da curva para produzir o sinal de excitação, um potenciostato para aplicar esse sinal a uma célula electroquímica, um conversor de corrente para tensão, de forma a medir a corrente resultante e um aparelho que permita observar o voltamograma resultante. Os três primeiros estão normalmente incorporados num único aparelho. O potenciostato assegura que o potencial aplicado ao eléctrodo de trabalho não seja influenciado pelas reacções que possam ocorrer.

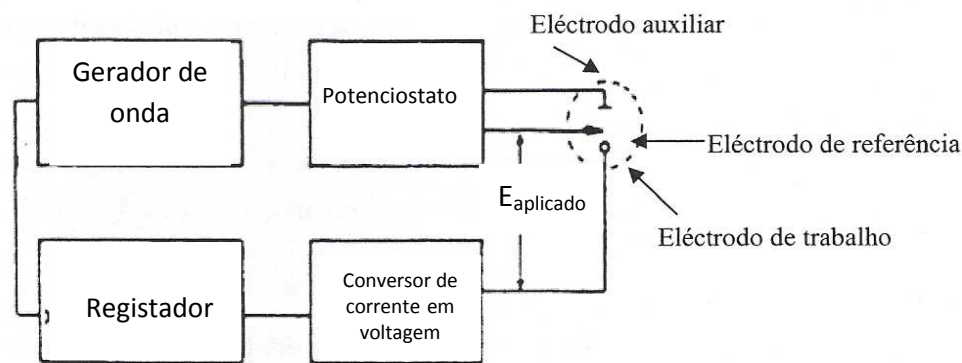


Figura 3. 3 - Instrumentação para voltametria cíclica (adaptado de Kissinger et Heineman, 1983).

Os potenciostatos modernos, fig. 3.3., utilizam uma configuração com três eléctrodos. O potenciostato aplica o potencial desejado entre o eléctrodo de trabalho e o eléctrodo de referência. A corrente necessária para sustentar a electrólise no eléctrodo de trabalho é fornecida pelo eléctrodo auxiliar. Este tipo de configuração previne que grandes correntes passem pelo eléctrodo de referência, alterando o seu potencial.

Normalmente, o eléctrodo de referência é um eléctrodo saturado de calomelanos ou um eléctrodo de Ag/AgCl que está muitas vezes isolado da solução por uma ponte salina para evitar contaminações por fugas do eléctrodo de referência. O eléctrodo auxiliar é normalmente uma placa de platina que se introduz directamente na solução, podendo ser de outro material. Uma vez que a corrente limitante em qualquer tipo de voltametria depende da temperatura, a célula deverá estar termostaticada para um trabalho mais preciso mas, para a maior parte das análises, tal facto não é necessário.

Os eléctrodos encontram-se imersos na solução da espécie electroactiva de interesse (espécie analítica) contendo um excesso de um electrólito inerte (electrólito suporte) responsável por diminuir a resistência da solução e garantir o controlo difusivo das espécies. Estes três eléctrodos são conectados a um potenciostato que aplica potenciais num intervalo pré-definido e faz a aquisição do sinal de corrente.

As técnicas de varrimento de potencial em electroanálise permitem:

- Varrer intervalos de potencial extensos onde processos de oxidação e redução podem ocorrer e ser detectados - Diagnóstico.

- Identificar espécies - Qualitativa.

A título de exemplo, mostra-se na fig. 3.4, um voltamograma de uma solução contendo iões dos metais Zn, Cd, Pb e Cu, como resultado de análise qualitativa de uma solução de vários metais, em determinadas condições.

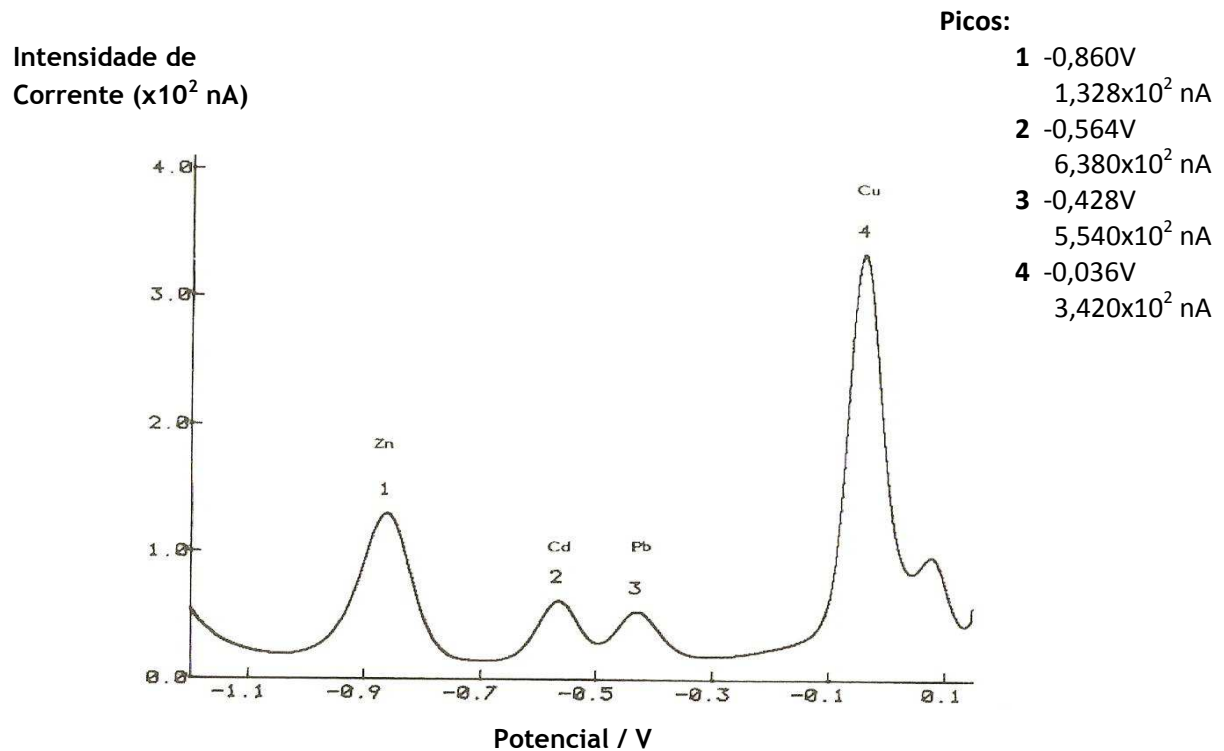


Figura 3. 4 - Voltamograma de análise de uma solução contendo iões dos metais Zn, Cd, Pb e Cu
(*Técnicas Voltamétricas, 2009.*)

A identificação de várias espécies em solução, faz-se através do potencial formal, isto é, é possível a identificação de espécies em solução através da expressão traduzida por

$$E^o = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (\text{eq. 3.1})$$

e aplicável a voltamogramas cíclicos:

- Gerar espécies durante um varrimento e provocar o seu desaparecimento no varrimento inverso, caso o processo seja reversível ou quasi-reversível.
- Detectar processos de adsorção.
- Dosear espécies em solução.

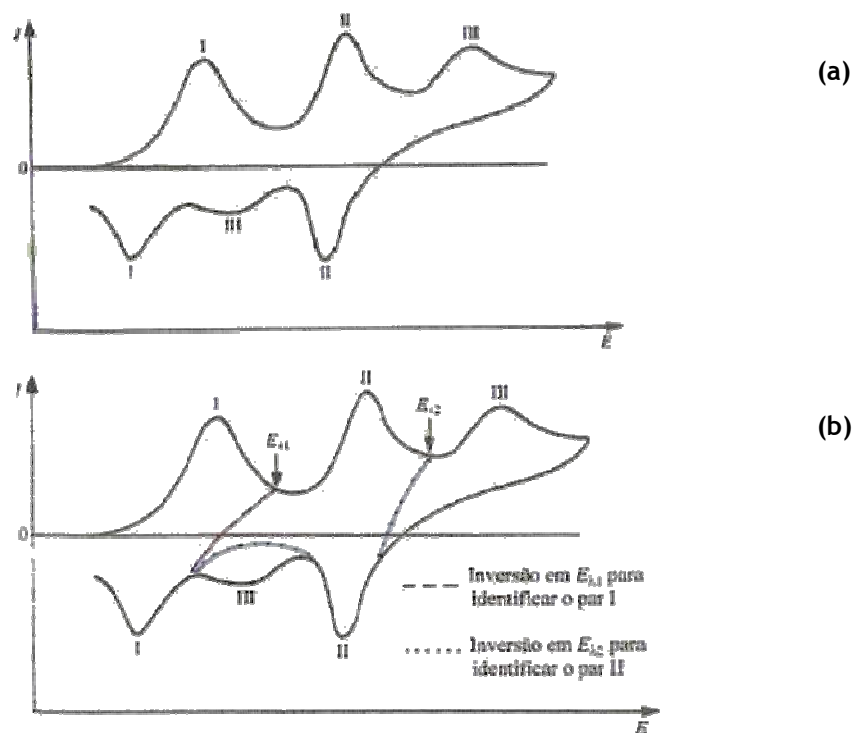


Figura 3.5 - (a) Voltametria cíclica na investigação de sistemas de mais de um componente (b) mostrando a importância do potencial de inversão na identificação dos picos de varrimento inverso. (*Técnicas Voltamétricas*, 2009)

Na figura 3.5, apresenta-se uma aplicação voltamétrica, mostrando a importância do potencial de inversão, na investigação da correspondência entre pico anódico e catódico, em sistemas de mais de um componente.

Deve-se enfatizar, porém, que a técnica gera em muitas situações somente resultados qualitativos de diagnósticos das reacções electroquímicas. Medidas quantitativas mais precisas são comumente obtidas com o emprego de técnicas de pulso (*Crow et al*, 1994).

3.2.2. Cronoamperometria

As electrodeposições dos metais em solução foram feitas por cronoamperometria.

Neste método aplica-se um dado valor de potencial, suficiente para provocar uma reacção de eléctrodo, e mede-se a corrente resultante em função do tempo, isto é, determina a corrente que flui através do eléctrodo de trabalho como função do tempo a um potencial constante.

Um sensor amperométrico mede uma corrente a um potencial aplicado fixo, isto é, para um ponto na curva de corrente-potencial. Um sensor voltamétrico registra vários pontos numa região seleccionada do perfil corrente-potencial. Portanto, um sensor amperométrico é um sensor voltamétrico para um potencial fixo (Brett, 1996).

Na detecção amperométrica a potencial constante, um potencial é aplicado no eléctrodo de trabalho e, uma semi-reacção de oxidação ou de redução de uma espécie analítica em solução ocorre à superfície do eléctrodo.

Uma limitação desta técnica é a falta de reprodutibilidade devido à adsorção de alguns subprodutos e/ou impurezas na superfície do eléctrodo, ocorrendo a contaminação ou a passivação do eléctrodo, comprometendo, assim, a taxa de transferência de carga entre o eléctrodo e a espécie analítica de interesse. Além disso, também podem aparecer sinais electroquímicos provenientes de subprodutos de reacções que interferem no sinal de interesse na análise (Chailapakul et al, 2006). Para a obtenção de resultados reprodutíveis durante a análise, a superfície do eléctrodo de trabalho, deve ser limpa em cada ensaio, através de polimento mecânico ou outro, dependendo do material. Este modo de detecção (amperometria a $E_{\text{constante}}$) não é viável quando o objectivo é a determinação simultânea de compostos electroactivos em potenciais redox distintos. Quando a diferença de potencial envolvida entre os compostos de interesse é suficientemente grande, superior a 0,1 V (Skoog, 2002), é possível contornar esta limitação realizando-se medidas do sinal amperométrico em dois pulsos de potenciais distintos:

1º) em E_1 , somente uma das espécies é reduzida ou oxidada, sendo o sinal de corrente proporcional à concentração desta espécie electroactiva.

2º) em E_2 , ambas as espécies sofrem processo de oxidação ou redução.

A diferença entre o sinal de corrente obtido em ambos os potenciais permite a quantificação da segunda espécie electroactiva.

A corrente amperométrica registada durante a aplicação de um pulso de E é governada por dois componentes de corrente, que são: a corrente capacitiva, I_c (referente ao carregamento da dupla camada eléctrica quando um potencial é aplicado e não envolve a ocorrência de nenhuma reacção redox) e a corrente faradaica, I_f (referente a processos redox que ocorrem na interface eléctrodo-solução) (Bard e John, 1980). Quando há na solução espécies que podem ser oxidadas ou reduzidas no eléctrodo há ocorrência de correntes faradaicas.

A dependência da I_f e da I_c com o tempo de aplicação do pulso de potenciais são diferentes. A I_c é alta no início da aplicação do pulso de potencial, mas diminui exponencialmente com o tempo de aplicação do pulso ($I_c \propto e^{-t}$). Numa solução que contém uma espécie analítica electroactiva, a dependência da corrente faradaica com o tempo de aplicação do pulso depende das condições do transporte de massa da espécie analítica em direcção ao eléctrodo. Em condições estacionárias, a corrente faradaica diminui mais lentamente com o tempo de aplicação do pulso ($I_f \propto t^{1/2}$) quando comparada com a corrente capacitiva. Já em fluxo contínuo e constante, a corrente faradaica mantém-se constante.

Portanto, se o volume da solução da amostra é mantida constante, a taxa do transporte de massa será constante, e por consequência, a magnitude da corrente faradaica dependerá somente da concentração da espécie analítica na zona de amostra que alcança o eléctrodo. Considerando-se a dependência da corrente faradaica e da corrente capacitiva com o tempo de aplicação do pulso, tem-se que, quanto maior o tempo de aplicação do pulso de potencial, menor será a contribuição de I_c na corrente amperométrica total registada.

Entretanto, ressalta-se que, apesar da contribuição de I_c ser maior quando pulsos de potenciais são aplicados por curtos períodos de tempo, esta contribuição não afectará o sinal amperométrico de interesse, pois, a corrente amperométrica é medida continuamente. Desta forma, a contribuição de I_c será a mesma antes, durante e após a análise da amostra. Por consequência, durante esse estudo, regista-se somente a contribuição da I_f (devido à espécie analítica) para o sinal amperométrico. Como a corrente faradaica depende somente da concentração da espécie analítica na solução em contacto com o eléctrodo, o tempo de aplicação do pulso de E controla a quantidade da espécie analítica que reagirá no eléctrodo.

Os cronoamperogramas traduzem-se em gráficos de variação de corrente em função do tempo, a potencial constante, de acordo com o exemplo (a) da figura 3.6; a curva referente a uma aplicação de -1.25 V apresenta um comportamento diferente das outras, devido à elevada libertação de hidrogénio verificada a este potencial mais catódico.

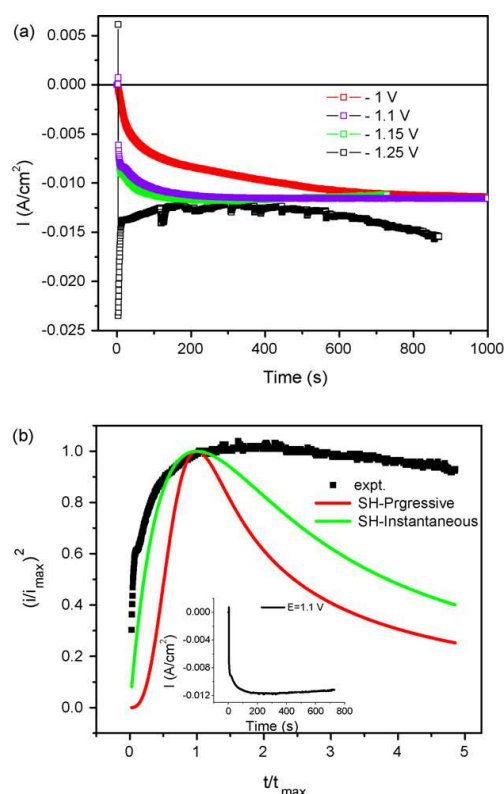


Figura 3. 6 - Amperogramas relativos a (a) deposição de cobre em substrato de óxido de silício, em função da tensão aplicada; (b) corrente transitória normalizada a -1.1 V, juntamente com os dados simulados para a nucleação progressiva e instantânea e modos de difusão de crescimento controlado. A inserção mostra na corrente transitória para -1.1 V, um máximo na corrente catódica. (Arrington et al, 2007).

A aplicação de diferentes potenciais constantes tem consequências na forma química, estrutural e morfológica como o metal é recuperado (Arrington *et al*, 2007).

De acordo com a análise do gráfico (b) da figura 3.6, e segundo a literatura consultada (Arrington *et al*, 2007; Gervasi *et al*, 1996) pode afirmar-se que a altura e posição do máximo da corrente varia com o sobrepotencial aplicado. Esta situação evidencia que o processo de crescimento dos núcleos de metal no eléctrodo é mais rápido conforme aumenta o sobrepotencial. As curvas amperométricas são descritas matematicamente por expressões com base: nas constantes de velocidades de crescimento perpendicular e paralelo do depósito à superfície do eléctrodo; massa molar da espécie que se deposita; constante de velocidade de nucleação; coeficiente de difusão; variação da concentração da espécie em solução; constante de Faraday, e o tempo.

A obtenção deste tipo de curva tem por base a análise dos processos de nucleação electroquímica progressiva e crescimento 3D controlado por transferência de carga, bem como do processo de difusão simples. Existe literatura (Gervasi *et al*, 1996) onde é referido que a constante de velocidade de crescimento paralelo apresenta uma dependência maior (ou até igual) que a constante de velocidade perpendicular ao eléctrodo, da transferência de carga e do processo de difusão.

Com a aplicação de sobrepotenciais maiores, a velocidade de nucleação cresce, assim como as velocidades de crescimento paralelo e perpendicular à superfície. O tempo de indução é menor quanto maiores forem os sobrepotenciais aplicados.

3.3. Difracção de Raios X

O recurso à técnica de difracção de Raios X foi fundamental na caracterização da estrutura cristalina dos metais depositados, assim como dos cátodos (placas de aço) e dos ânodos (placas de platina).

Quando um feixe de raios-X interage com as nuvens electrónicas dos átomos ou iões de uma rede cristalina, ocorrem fenómenos de interferência ou difracção em todas as direcções do espaço. O fenómeno de difracção de raios X pelos cristais é o resultado de um processo em que os fotões são difundidos pelos electrões dos seus átomos, sem alteração do comprimento de onda, λ , valor esse que é da mesma grandeza dos espaçamentos atómicos do cristal.

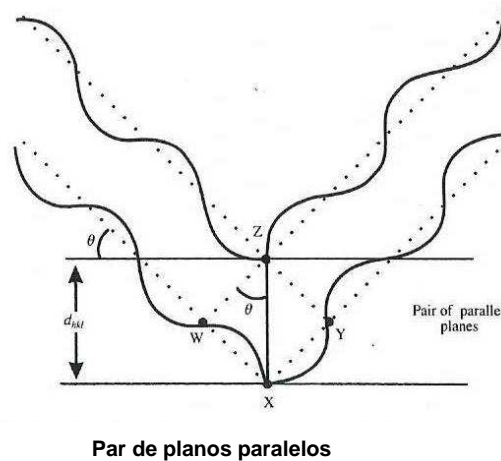


Figura 3. 7 - Difracção de raios-X de um conjunto de planos paralelos (*adaptado de Sandra e Dann, 2000*).

A condição para que se observe a difracção por um cristal é traduzida pela equação de *Bragg* (equação 3.2), que relaciona o comprimento de onda do feixe da radiação usada, λ , o ângulo de difracção θ e a distância entre cada família de planos atômicos da rede cristalina, d .

$$wx = xy = d \text{ sen } \theta$$

$$wxy = 2 d \text{ sen } \theta$$

$$wxy = n \lambda$$

$$n \lambda = 2.d.\text{sen } \theta \quad (\text{eq. 3.2})$$

Assim, para um dado comprimento de onda, uma família de planos reticulares só apresenta reflexão quando o ângulo θ satisfaz a equação de *Bragg*.

Submetendo uma amostra cristalina a raios X de um determinado comprimento de onda, obtém-se um difractograma que consiste no registo da intensidade da radiação difractada em função do ângulo de difracção. O número e a posição dos máximos de difracção dependem da dimensão e forma da célula unitária enquanto a intensidade depende do tipo de espécies presentes no cristal e da sua localização na célula unitária.

A identificação da(s) fase(s) cristalina(s) presente(s) foi efectuada, no presente trabalho, por comparação dos valores dos ângulos de *Bragg* das riscas de difracção observadas experimentalmente com os presentes nos ficheiros de fases semelhantes já caracterizadas e catalogadas na base de dados do J.C.P.D.S. (*Join Commitee for Powder Diffraccion Standards*, com origem no elevado número de difractogramas correspondentes a substâncias padrão, publicados pela A.S.T.M. (*American Society for Testing Materials*)). Esta base inclui dados

referentes a elementos, ligas, compostos inorgânicos, compostos orgânicos, compostos organometálicos e minerais, que perfazem milhares.

No presente trabalho, a técnica de DRX foi utilizada para identificar as amostras de metais ou óxidos metálicos obtidos por deposição catódica ou anódica, recorrendo à análise comparativa dos difractogramas experimentais com os ficheiros da base de dados.

3.4. Microscopia Electrónica de Varrimento e Espectroscopia de Dispersão de Energias

A Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV), com uma unidade de detecção de raios X (EDX) integrada, permite a caracterização morfológica, micro estrutural e micro analítica dos materiais (Sá, 1998).

Microscopia Electrónica de Varrimento

No microscópio electrónico de varrimento existe uma fonte de iluminação (canhão de electrões), um sistema condensador, que permite variar a intensidade de iluminação, uma lente objectiva, (que fornece uma primeira ampliação do objecto) e um sistema que forma a imagem final e a projecta.

O microscópio electrónico de varrimento permite a observação e caracterização de materiais heterogéneos orgânicos e inorgânicos numa escala nanométrica (nm) ou micrométrica (μm). A popularidade da MEV é sustentada pela sua capacidade de obter imagens tridimensionais, tais como imagens de superfícies de um grande número de materiais. As imagens obtidas são largamente usadas em muitos fins, no entanto, o principal uso da MEV incide na obtenção de imagens topográficas na gama de ampliação entre 10 a 10000 X.

Na microscopia electrónica de varrimento, a área da amostra a ser observada é irradiada por um feixe de electrões acelerados (tipicamente 39 keV), finamente focado. Os tipos de sinais produzidos pela interacção entre o feixe e a amostra incluem os electrões secundários, electrões retro-difundidos ou retro-dispersos, electrões *Auger*, raios X característicos e outros fotões de variadas energias, como se representa esquematicamente na figura 3.8.

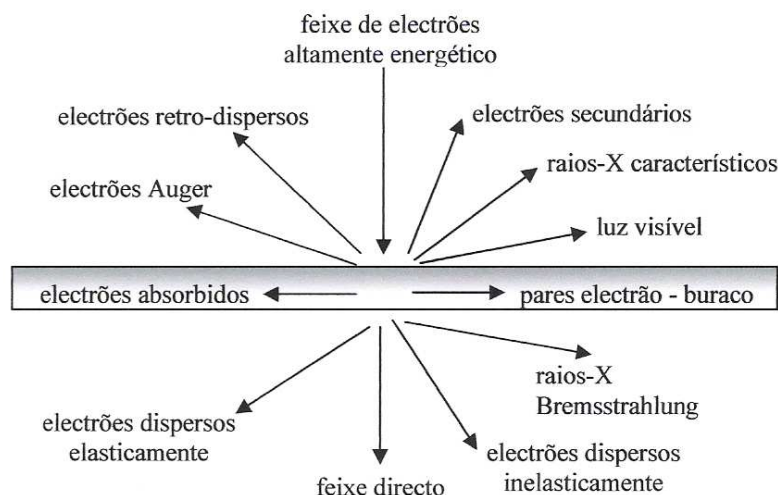


Figura 3. 8. - Gama de sinais emitidos durante a interacção de um feixe altamente energético de electrões com material fino (Williams, 1996).

Estes sinais são obtidos em volumes de emissão específicos dentro da amostra, e podem ser usados para examinar muitas das suas características (microestrutural, topografia de superfície, cristalografia e composição).

Os sinais mais importantes para a formação da imagem em MEV são dados pelos electrões secundários e pelos electrões retrodispersos, porque interagem na zona superficial da amostra, fornecendo a topografia da superfície. A emissão de electrões secundários está confinada a uma pequena área perto da zona de impacto do feixe de electrões, permitindo obter a composição química da amostra em causa.

Esta análise pode ser realizada em toda a zona visível da amostra ou localizada num diâmetro mínimo de aproximadamente 1 μm permitindo a identificação de fases e defeitos.

No decorrer deste trabalho, os estudos de MEV tiveram como objectivo, obter informação sobre a superfície das amostras no que diz respeito à identificação do metal, morfologia, homogeneidade, tamanho de grão, estado de agregação e ainda, constituição do material de suporte (placas de aço).

Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios X (EDX)

A Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios X (EDX) é uma técnica de micro análise química levada a cabo com uma unidade de aceleração de electrões acoplada a um microscópio electrónico de varrimento (MEV). A técnica detecta raios-X que são emitidos da amostra durante o bombardeamento com o feixe de electrões, com o objectivo de caracterizar a composição elementar do volume da amostra analisado. Podem ser analisadas porções ou fases de uma amostra com uma dimensão mínima de 1 μm .

O detector usado na detecção de raios-X, consiste num semi-condutor em forma de disco plano, produzido de um monocristal de Silício, no qual são difundidos alguns átomos de Lítio, com o objectivo de corrigir as impurezas e imperfeições do cristal de Silício.

Quando um fóton X atinge o cristal semiconductor, a energia absorvida resulta na formação de pares de electrões, que causam um impulso de corrente por cada fóton. Visto que a corrente gerada no cristal de Silício é directamente proporcional à energia dos raios-X, é possível absorver e medir a corrente durante um período de tempo e determinar a intensidade de emissão de raios-X.

A maior parte dos detectores de cristal têm de ser arrefecidos constantemente com azoto líquido (para obtenção de máxima resolução e um mínimo ruído) e mantidos num ambiente ultra limpo e de alto vácuo. Normalmente o cristal está selado, não possuindo qualquer contacto com a câmara do microscópio, visto que a mesma pode possuir contaminações. É utilizada uma janela de Berílio com espessura entre 5 e 8 μm para selar o compartimento onde está colocado o cristal de silício. Tais janelas permitem a passagem de raios-X com energias superiores a 2 eV. Isto significa que elementos com energias inferiores serão absorvidos pela janela.

Os raios-X característicos são gerados quando o feixe de electrões interage com os electrões presentes nos átomos da amostra. Devido à elevada energia do feixe primário alguns electrões das camadas electrónicas interiores (camadas K e L) são removidos. Imediatamente um electrão das camadas superiores ocupa a lacuna, num decaimento em cascata. Uma vez que as camadas inferiores são menos energéticas o diferencial de energia é libertado sob a forma de radiação X. Os fótons de raios-X emitidos têm energias que são características de cada elemento, podendo por isso, ser utilizados para identificar os elementos presentes num ponto ou região de uma amostra. A comparação das intensidades relativas dos picos no espectro de emissão de raios-X pode ser utilizada para determinar a quantidade relativa de cada elemento na amostra.

Qualitativamente, através da identificação dos picos, recorrendo a bases de dados conhecidas, pode-se facilmente identificar o elemento químico a que pertence cada pico.

O detector de raios-X EDX quantifica o número de raios-X emitidos em função da sua energia. Diferentes electrões ocupam as suas lacunas de maneiras diferentes, produzindo diferentes quantidades de energia características, originando assim, os seus picos característicos, permitindo uma análise semi-quantitativa da amostra.

3.5. Espectrometria de Absorção Atómica

A espectroscopia de absorção atómica trata do estudo da absorção de energia radiante, nas zonas do visível e do ultravioleta do espectro de radiação, por átomos neutros no estado gasoso.

Os princípios que regem esta técnica são essencialmente os mesmos que os da absorção molecular da radiação na zona do visível e ultravioleta. No entanto, a aplicação do método de absorção atómica só foi exequível depois dos trabalhos de *Walsh* e de *Alkemade* e *Milatz*, no ano de 1955, pois sendo os espectros atómicos de riscas, torna-se difícil escolher uma banda de emissão com menor largura que a absorção e razoavelmente intensa. Assim, só em determinadas condições é que a Lei de *Lambert - Beer* se pode aplicar, visto não existir radiação totalmente monocromática e ser necessário encontrar uma fonte de radiação intensa, numa gama em que as absorptividades sejam constantes (Gonçalves, 2001).

O desenvolvimento deste método analítico, assim como da tecnologia aplicada na construção de equipamentos mais sofisticados, mais funcionais e que produzam menos erros, permite melhorar substancialmente a fiabilidade dos resultados, pois assim consegue-se aumentar a sensibilidade e a facilidade de obter uma precisão e exactidão mais adequadas.

A grande sensibilidade da espectroscopia de absorção atómica faz com que este método seja particularmente conveniente para a análise de micro-elementos ou elementos vestigiais presentes como impurezas ou como componentes de amostras de matriz complexa.

Além da sensibilidade elevada, a espectroscopia de absorção atómica apresenta ainda um leque de vantagens que tem levado à aplicação deste método em muitas situações. Entre estas vantagens, podem referir-se:

- Determinação de metais pesados em águas e alimentos;
- Determinação de oligoelementos em rochas e minerais;
- Determinação de elementos metálicos, tais como impurezas existentes em metais e nas ligas metálicas;
- Determinação do grau de toxicidade de utensílios e objectos que possam entrar em contacto com os alimentos;
- Determinação da dureza das águas;
- Estudos de degradação química de monumentos;
- Determinação dos agentes poluentes, em especial dos metais pesados, emitidos para a atmosfera.

3.5.1 - Mecanismo de atomização

A atomização, ou seja, a conversão da espécie (metal pesado neste caso) sólida, líquida ou em solução quer aquosa, quer orgânica, na forma de átomo gasoso livre, é um processo que requer muito cuidado, pois é a atomização que determina a precisão, exactidão e sensibilidade do método.

Mecanismo de atomização em absorção atômica com chama

Quando a solução do elemento em estudo é vaporizada numa chama, dispendo-se uniformemente em pequenas gotículas constituindo assim um aerossol, ocorrem, em série, os seguintes acontecimentos, num curto espaço de tempo:

- a) O solvente é vaporizado deixando partículas diminutas de sal, que são primeiro fundidas e só depois vaporizadas;
- b) Os vapores dos átomos metálicos neutros ou das moléculas contendo o átomo metálico, encontram-se na sua quase totalidade no estado fundamental, podendo absorver radiação incidente específica resultante da fonte de emissão. No entanto, podem ocorrer fenómenos de ionização e excitação dos átomos neutros à custa da temperatura da chama. Neste caso verifica-se uma inversão dos níveis excitados dos átomos, moléculas e iões, para o estado electrónico fundamental, parcialmente por impactos com outras espécies presentes, bem como espontaneamente por emissão de radiação.
- c) Podem ainda formar-se, por vezes, compostos intermediários. Neste caso, as moléculas gasosas são dissociadas, originando átomos neutros;
- d) Pode ocorrer a combinação dos átomos metálicos livres com radicais ou átomos presentes nos gases da chama, ou mesmo até inseridos ao mesmo tempo que o elemento em estudo.

Quando ocorrem estas duas últimas situações, sendo o caso mais vulgar o da formação de óxidos, são os pontos de fusão e de ebulição destes que interessa considerar aquando da análise do mecanismo de dissociação, em vez dos pontos de fusão e ebulição dos elementos metálicos.

3.5.2 - Mecanismo de absorção

Fazendo incidir sobre átomos neutros de um dado elemento, no estado de vapor atómico, radiação na zona do visível ou na região do ultravioleta, com a frequência característica do elemento, estes átomos livres absorvem essa radiação. Os átomos excitados regressam ao estado inicial de energia, isto é, ao seu estado fundamental, por emissão à mesma frequência e, conseqüentemente, ao mesmo comprimento de onda. Assim, quando um vapor é bombardeado por um feixe de energia radiante apropriado, o átomo no seu estado fundamental absorve um fóton cuja energia dá origem a uma transição electrónica. Como cada átomo tem os seus níveis de energia bem definidos, apenas podem ser absorvidos fótons de determinada frequência, o que corresponde a determinados comprimentos de onda (Gonçalves, 2001).

Ilustra-se o mecanismo de absorção atômica que corresponde à transição do nível de energia E para o nível de energia $E+h\nu$, na figura 3.9.

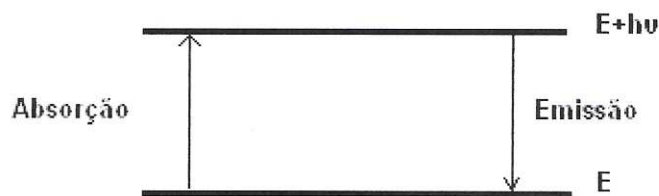


Figura 3. 9.- Absorção e emissão de radiação.

O regresso do electrão do nível de energia superior para o nível E é um fenómeno de emissão de energia radiante.

Sendo

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h \nu \quad (\text{eq. 3.3})$$

$$e \quad \nu = \frac{c}{\lambda} \quad (\text{eq. 3.4})$$

onde: E_1 é a energia do nível de energia mais baixa,

E_2 é a energia do nível excitado do átomo,

h é a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J.s),

c é a velocidade da luz no vácuo (3×10^8 m.s⁻¹),

λ é o comprimento de onda da radiação

ν é a frequência da radiação.

A energia radiante emitida pelos átomos é transmitida em todas as direcções. No entanto, como a radiação da fonte é ajustada para uma determinada frequência, é possível separar a radiação emitida pela fonte da que é fornecida pela chama. Por outro lado, na absorção, um feixe de luz de intensidade definida e comprimento de onda específico, é emitido pela fonte e atravessa o meio absorvente. Se não se verificar absorção, como na situação em que o branco é pulverizado para a chama, todo o feixe luminoso atingirá o detector do espectrofotómetro. De referir que, quando o branco for pulverizado para a chama, se se verificar alguma absorção, mesmo pequena, o equipamento deverá ser levado a zero. No entanto, se se verificar que existem muitos átomos no estado fundamental capazes de absorver uma parte da energia radiante, esta energia é utilizada para excitar os átomos. Desta forma, a intensidade do feixe luminoso transmitido é inferior ao anteriormente referido, como é o caso da espectroscopia molecular, em solução.

Em absorção atómica, a transição que geralmente se considera é a que corresponde à passagem do estado fundamental ao estado excitado de mais baixa energia. A esta transição dá-se o nome de **risca de ressonância**.

O espectro de absorção de um elemento no estado gasoso atómico, consiste numa série de riscas bem definidas, pois não se consideram os vários níveis de energia vibracionais

e rotacionais que se verificam nas moléculas que se sobrepõem às transições dos elementos da camada exterior. Para iões metálicos, as energias de diversas transições deste tipo apresentam comprimentos de onda pertencentes às regiões do visível e do ultravioleta.

3.5.3 - Lei de Lambert-Beer

Em fotometria de absorção atómica o feixe de radiação passa através de uma chama que contém os átomos absorventes. Este meio actua como se fosse a célula absorvente, de espessura definida, em espectrofotometria do visível e do ultravioleta.

Admitindo que os átomos existentes no meio atómico absorvente estão na forma neutra e no estado fundamental e ainda que não há efeitos de dispersão, se um feixe de luz paralela I_0 (de uma dada frequência) passa através de um percurso óptico, b , o feixe emergente terá uma intensidade I (a essa frequência), sendo a relação entre os dois feixes e a concentração c dada por

$$\log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T} = abc \quad (\text{eq. 3.5})$$

esta expressão pode resumir-se na forma:

$$A = abc \quad (\text{eq. 3.6})$$

em que A é a absorvância e o coeficiente a é conhecido como absortividade e tem um valor característico para cada elemento e para cada conjunto de parâmetros instrumentais, entre os quais o comprimento de onda. Por outro lado, é preciso notar que o valor de c se refere à concentração dos átomos na chama, ou seja, à sua pressão parcial. Este valor é proporcional à concentração da solução aspirada através do valor do caudal de aspiração (Gonçalves, 1983). A lei de Lambert-Beer é válida para cada metal num intervalo de concentrações distinto, onde se verifica a linearidade entre absorvância e concentração (*Atomic absorption concentration ranges* - Intervalos de concentração dos metais na Espectrometria de Absorção Atómica, Anexo B).

3.5.4 - Equipamento

O equipamento para absorção atómica tem os mesmos componentes básicos que um espectrofotómetro para medir a absorção molecular de soluções, sendo a principal diferença a existência de um componente que permita a atomização (Harvey, 2000).

Em qualquer aparelho de absorção atômica existem os seguintes componentes instrumentais:

Sistema de emissão (fonte luminosa)

O sistema de emissão consiste numa fonte de radiação que emite o espectro do elemento a analisar. A radiação emitida é direccionada para o meio absorvente formado pelos átomos da amostra. Existem vários tipos de fontes luminosas, entre as quais se destaca a lâmpada de cátodo oco, lâmpada de descarga de vapor, lâmpadas para multielementos e lâmpadas de descarga sem eléctrodos.

A fonte luminosa mais vulgarmente utilizada é a lâmpada de cátodo oco. Na figura 3.10, representa-se uma lâmpada deste tipo. Esta lâmpada é constituída por um cátodo revestido com o metal que se pretende determinar, e um ânodo, colocados dentro de um tubo de vidro cheio de gás inerte (He ou Ar).

Quando se aplica um potencial aos eléctrodos, o gás contido no tubo é ionizado, colidindo os iões positivos com o cátodo (negativo). Desta colisão são arrancados átomos do cátodo. Alguns destes átomos ficam no estado excitado, emitindo radiação característica do metal que reveste o cátodo, ou seja, que corresponde ao espectro de absorção do elemento.

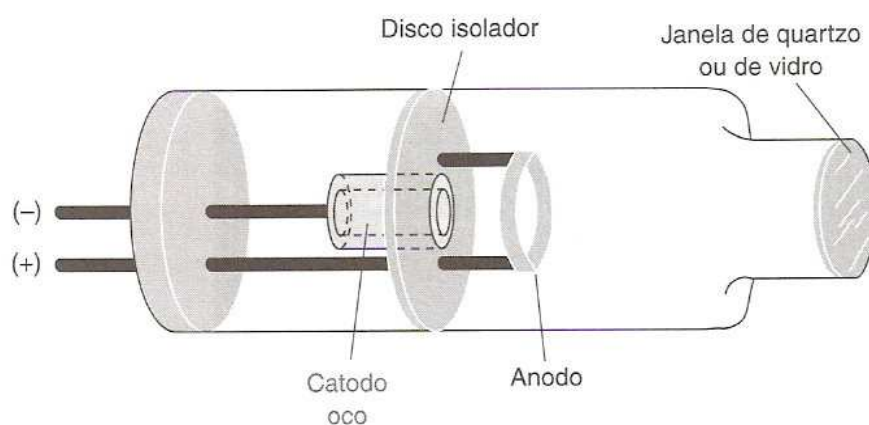


Figura 3. 10 - Lâmpada de cátodo oco (Harris, 2003).

Sistema de absorção

O sistema de absorção é basicamente constituído pelo vapor atômico que vai absorver parte da energia emitida pela fonte. O sistema de absorção compreende ainda todos os sistemas e acessórios que estão envolvidos na produção de vapor atômico, começando pelos meios de introdução da amostra. Na espectrofotometria de absorção atômica de chama, o sistema de absorção consiste na chama, no queimador, pulverizador (com ou sem câmara de atomização), capilares, tubos ou sistemas de injeção, reguladores e manómetros para controlar a pressão dos gases, chaminé, etc. Na Figura 3. 11, mostra-se um esquema do tipo de equipamento, com câmara de atomização.

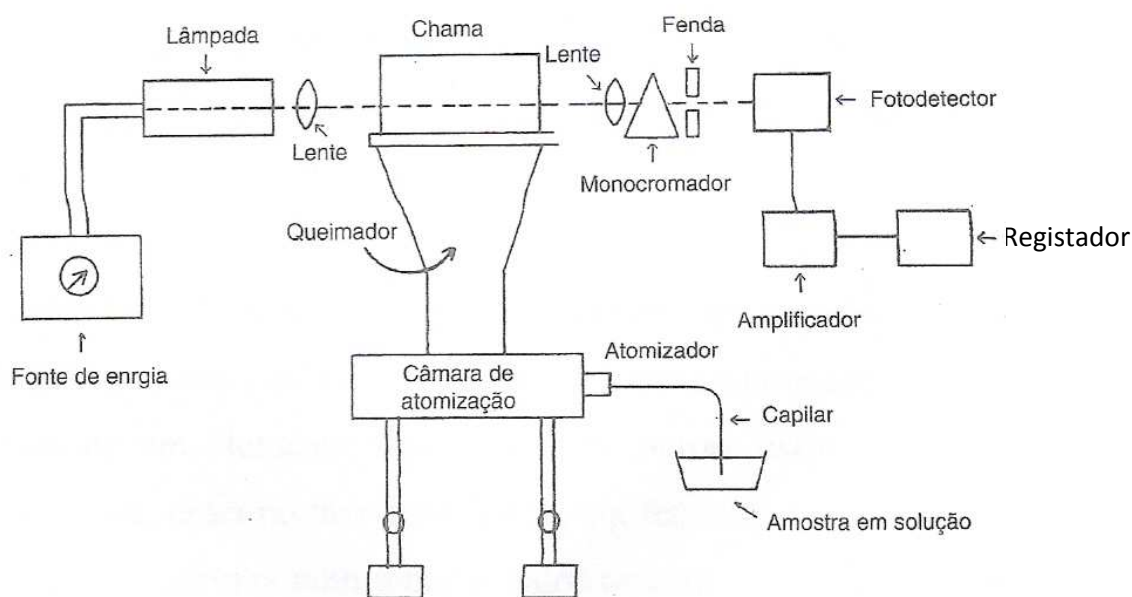


Figura 3. 11 - Esquema de um espectrofotômetro de absorção atômica, pulverizador com câmara de atomização (Gonçalves, 2001).

A chama pode ser considerada como a célula de absorção mais utilizada em absorção atômica.

Na espectrofotometria de absorção atômica por chama, no processo de atomização com chama, a amostra é sugada através de um capilar. Ela é dispersa no nebulizador e misturada com os gases combustível e oxidante, resultando daí uma fina nuvem de gotículas que passa através do queimador, à saída do qual se observa a combustão. O solvente evapora na região da base da chama (zona primária). As partículas sólidas resultantes e finamente divididas, são levadas a uma região no centro da chama, denominada de cone interior. Nesta região da chama substancialmente mais quente, são formados os átomos gasosos e iões. Estes são arrastados para a zona externa da chama, denominada de cone exterior, onde os produtos do núcleo interior são transformados em moléculas estáveis.

O nebulizador tem como função preparar uma nuvem de pequenas gotículas de amostra, misturadas com o combustível e com o comburente, que são os compostos que alimentam a chama.

Sistema de selecção

Este sistema é composto pela parte óptica para selecção espectral onde estão os monocromadores com prisma ou rede, para isolar a risca de um elemento separando-a de outras riscas do espectro, que após atravessar a chama, entra no monocromador pela fenda

de entrada e que vai incidir no colimador que a transforma num feixe de raios paralelos dirigidos à rede de dispersão.

Sistema de detecção ou registo

O sistema de detecção é onde é feita a detecção do sinal luminoso e a leitura do sinal das absorvâncias ou transmitâncias, ou até mesmo das concentrações dos elementos (Gonçalves, 2001).

3.5.5 - Limitações em absorção atómica

Exactidão e precisão

Com a utilização de curvas de calibração adequadas, obtém-se uma elevada exactidão e precisão.

As curvas de calibração são mais fáceis de obter que na maior parte dos outros métodos analíticos, pois o sinal de absorção não está sujeito a grandes interferências. Não é necessário utilizar-se processos demorados e de grande complexidade para compensar interferências, sendo a preparação das soluções padrão necessárias representativas.

Exactidão

A exactidão é determinada pela proximidade dos valores experimentais com os valores designados como teóricos. É frequente proceder-se a uma comparação entre valores determinados com os encontrados por métodos independentes, ou comparar com os valores de amostras certificadas, isto é, padrões de amostras analíticas.

Como o método de absorção atómica é um método comparativo, a qualidade dos padrões tem uma grande influência na exactidão, sendo a sua preparação realizada recorrendo a metais puros, que por acção de ácidos passem à forma de sais, ou produtos pró-análise de pureza elevada.

Precisão

Para se controlar a reprodutibilidade em absorção atómica, é necessário controlar todos os parâmetros experimentais sujeitos a variabilidade.

Para conseguir uma boa precisão é necessário:

- obter boa reprodutibilidade ao medir uma solução várias vezes sob condições de trabalho praticamente invariáveis;
- atingir-se uma boa estabilidade das leituras ou registo de sinal;
- reproduzir resultados de uma sessão de trabalhos para outra (Gonçalves, 2001).

3.5.6 - Interferências

As interferências mais frequentes na atomização são as espectrais e químicas, existindo outro tipo de interferências como sendo as interferências de emissão (provenientes da chama), e de matriz.

As **interferências espectrais** directas são resultado da absorção de radiação característica por outros elementos presentes na amostra e não no metal em análise.

Como os metais absorvem a comprimentos de onda bem definidos e numa estreita largura de banda, as interferências de absorção por átomos de outros elementos são raras. Estas bandas de absorção são tão estreitas que isótopos do mesmo elemento não absorvem a radiação um do outro.

A maioria dos elementos emite radiação aos comprimentos de onda em que absorvem, o que poderá provocar uma variação no sinal de absorção. Para evitar esta fonte de erro, que resulta na emissão da chama, a fonte luminosa e o detector estão modelados para a mesma frequência. Outro tipo de interferência espectral resulta da absorção do sinal luminoso pelas moléculas ou por fragmentos de moléculas no percurso óptico.

Este tipo de interferências é observado quando se utiliza uma chama como meio de produção de átomos, em que os produtos de combustão, em especial o hidrogénio não queimado e produtos de combustão de solventes orgânicos, absorvem radiação.

As **interferências químicas** assentam basicamente na dificuldade de se criarem átomos livres do metal em estudo, originários dos compostos ou iões do mesmo, na amostra original. Resultam principalmente da formação de compostos estáveis às temperaturas que se utilizam no processo de atomização.

As **interferências de emissão** provenientes da chama são raras pois o fotodetector está modulado à mesma frequência da alimentação da fonte luminosa. De qualquer forma, se a emissão é elevada, o ruído de fundo do fotomultiplicador aumenta com a radiação incidente.

As **interferências de matriz** abarcam a diminuição da sensibilidade de um elemento da solução amostra devido às elevadas viscosidade e concentração em sais. A presença de partículas sólidas na chama pode dar origem a fenómenos de dispersão da luz proveniente da fonte luminosa, como o resultante aumento da absorção.

Este tipo de interferências pode ser compensado com a preparação de soluções padrão de matriz análoga às amostras e/ou à correcção da absorção não específica. Para tal, a utilização de uma lâmpada de corrente contínua, de deutério ou hidrogénio, ou mesmo utilizando o efeito de *Zeeman* é frequentemente utilizada (Seabra e Barros, 1989).

CAPÍTULO

4

Reagentes/Equipamento
Parte experimental

4.1. Reagentes e equipamento

Os reagentes e equipamento utilizados nos ensaios de recuperação de metais encontram-se nas tabelas 4.1 e 4.2.

Tabela 4.1 - Reagentes utilizados na parte experimental.

Nome	Fórmula Molecular	Massa molar (g/mol)	Marca	Grau de Pureza	Segurança
Sulfato de cádmio n-hidratado	$3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	769,51	May & Baker, Ldd Dagenham, England	mín. > 99%	Tóxico
Sulfato de zinco heptahidratado	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	287,54	Sigma - Aldrich	$\geq 99\%$	Irritante; Perigoso para o meio ambiente
Sulfato de cobre	CuSO_4	159,61	Riedel - de Haën	mín. 98%	R:22 S:24
Nitrato de Chumbo	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	331,21	Riedel - de Haën	<i>não definido</i>	Tóxico R: 8-61-52-20/22, 33 S: 53-45
Nitrato de potássio	KNO_3	101,11	Pronalab	mín.=99%	Tóxico R: 8 S: 16-41
Ácido nítrico	HNO_3	63,01	Sigma - Aldrich	Puríssimo p.a. $\geq 65\%$ (v/v)	Corrosivo R: 35 S: 2, 23, 26, 27
Cloreto de chumbo	PbCl_2	278,11	Riedel - de Haën	mín.=99%	Tóxico R: 61-20/22-33 S:53-45
Cloreto de potássio	KCl	74,56	Panreac P.A.	99,5-100,5%	<i>não definido</i>
Sulfato de sódio	Na_2SO_4	142,04	Riedel - de Haën	$\geq 99\%$	<i>Irritante</i>
Ácido Fluorídrico	HF	20,01	Merck	p.a. 40% (m/m)	Corrosivo R: 26/27/28-35 S:26-28-36/37/39-45
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	98,08	Sigma-Aldrich	95-98%	Corrosivo R:35 S:26-30-45
Ácido clorídrico	HCl	36,45	Pronalab	37% (v/v)	R: 34-37 S: 26-45

Tabela 4.2 - Equipamento utilizado na parte experimental.

Nome	Marca	Modelo
Difratômetro	Rigaku	DMAXIII/C
Microscópio Electrónico	Hitachi	(S-2700/Oxford (60-74))
Potenciostato-galvanostato	VoltaLab	PGN 301
Espectrofotômetro de Absorção Atômica	Philips	PYE UNICAM SP9
Estufa	Memmert	-
Balança	Mettler	AE 260
Medidor de pH	Hanna Instruments	HI 931400
Agitador mecânico	Metrohm	E 649
Espectrofotômetro de UV - Visível	Shimadzu	1800

4.2. Ensaio das remoções dos metais

Neste trabalho procedeu-se à remoção de iões metálicos em solução por cronoamperometria. De modo a seleccionar o potencial a partir do qual a remoção electroquímica do metal em solução fosse possível efectuaram-se previamente voltametrias, seleccionando-se, para cada metal, o valor de potencial a partir do qual se iriam aplicar as cronoamperometrias.

4.2.1. Preparação de soluções artificiais de iões metálicos

Prepararam-se soluções aquosas de sais dos metais pesados em estudo, cobre, chumbo, cádmio e zinco, com um desses metais ou com os 4, com concentrações distintas, algumas limitadas pela solubilidade dos sais. As soluções usadas para os estudos electroquímicos, quer de voltametria, quer de cronoamperometria foram soluções iguais; após a realização das voltametrias mudava-se a solução para outra igual e realizava-se uma cronoamperometria.

Realizaram-se voltametrias lineares e algumas voltametrias cíclicas das soluções dos metais. As velocidades de varrimento aplicadas variaram entre $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ até 20 mV s^{-1} .

As soluções aquosas dos metais foram preparadas do seguinte modo:

- concentração definida do metal pesado em estudo;
- Electrólito - concentração de 5 g/L em Na_2SO_4 , KCl, e KNO_3 ; consoante o anião do sal metálico escolhia-se o electrólito com anião comum;
- pH = 3,5 aferido com a adição de H_2SO_4 ; HCl ou HNO_3 0,1M, consoante o anião do sal do metal em estudo; mais uma vez se usou o ácido com o respectivo anião comum ao sal do metal pesado.

Pretendeu-se sempre não adicionar aniões diferentes dos do sal de partida. Usaram-se, sempre que possível, sulfatos dos metais; no caso do sulfato de chumbo, dado o valor reduzido da solubilidade deste sal, fizeram-se ensaios com outros sais de chumbo, cloretos e nitratos.

4.2.2. Condições experimentais dos estudos electroquímicos (Voltametrias e cronoamperometrias)

Usaram-se células de um ou dois compartimentos; a célula de 2 compartimentos foi utilizada em alguns ensaios de recuperação do chumbo, pois a sua remoção em células de um único compartimento dá-se quer por deposição catódica quer anódica. Na célula de 2 compartimentos a solução com o metal era colocada só no compartimento que, na cronoamperometria, iria funcionar como catódico e no compartimento anódico colocava-se

uma solução com igual concentração do mesmo electrólito e igualmente acidificada. Os dois compartimentos encontravam-se separados por uma membrana, e unidos por uma ponte salina com elevada concentração de electrólito existente na célula, 1 M.

Os ensaios foram realizados com 3 ou 4 eléctrodos ligados ao potenciostato/galvanostato:

- eléctrodo Ag/AgCl,_{KCl saturado}, como eléctrodo de referência; assim todos os potenciais futuramente apresentados, nas figuras e no texto, são relativos ao potencial deste eléctrodo;

- eléctrodo de trabalho - placa de aço com 2 cm de largura mergulhada 10 cm² (área das 2 faces);

- eléctrodos auxiliares - 2 placas quadradas de platina com 2,5 cm de lado (12,5 cm² de área), uma de cada lado da placa de aço.

Na célula de 2 compartimentos o eléctrodo de trabalho e o de referência eram colocados no compartimento com a solução do metal. Usou-se unicamente um eléctrodo auxiliar que era colocado no compartimento onde se encontrava a solução de electrólito acidificada.

Todos os ensaios electroquímicos foram sujeitos a agitação mecânica (velocidade 1,5) e realizados à temperatura ambiente.

O volume total, das soluções usadas nos ensaios de remoção dos metais, foi de 200 mL (célula de 1 compartimento) ou de 150 mL + 150 mL (célula de 2 compartimentos).

A duração das cronoamperometrias foi, no geral, de 3 horas. Retiraram-se 10 mL de amostra de hora em hora, para análise da concentração em metal.

Estudou-se o efeito da aplicação de diferentes valores de potencial, consoante o metal em causa.

4.2.3. Análise das soluções por absorção atómica

As tomas das amostras das soluções dos metais, retiradas durante os ensaios, foram analisadas por espectrometria de absorção atómica com vista a quantificar a concentração dos iões metálicos em solução e a percentagem de remoção dos metais. Para proceder à análise dos vários metais em estudo prepararam-se soluções padrão dos vários metais de acordo com o intervalo de linearidade referente à lei de Lambert-Beer, verificado para cada metal (anexo B).

4.2.4. Análise dos depósitos sobre os eléctrodos - Caracterização estrutural (DRX), morfológica (MEV) e química (EDX)

O objectivo principal deste trabalho seria a redução catódica dos metais em solução.

No caso do metal chumbo e para os ensaios realizados em células de 1 compartimento verificaram-se além da presença de depósitos catódicos também a presença de depósitos anódicos. Assim, para esta situação fez-se não só a caracterização dos depósitos catódicos mas também dos anódicos.

A análise estrutural dos depósitos foi realizada por difracção de raios X, traçando difractogramas entre valores de 2θ de 10 a 90°, a uma velocidade de 0,5 °/min, quer nas placas de aço ou platina com depósitos, quer em algumas situações para os pós dos depósitos, após remoção dos mesmos das placas e moagem. A identificação das fases dos depósitos fez-se por comparação dos difractogramas experimentais com os dos ficheiros da base de dados de difracção de raios X, *referente ao Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)*.

A análise morfológica dos depósitos foi realizada por MEV, obtendo-se micrografias com várias ampliações.

Realizou-se também uma análise química semi-quantitativa dos depósitos por EDX, obtendo-se a percentagem atómica dos elementos dos depósitos.

Como na maior parte das situações a análise dos depósitos foi feita com o depósito sobre a placa, as análises efectuadas poderão ter interferências do substrato, aço ou platina.

Para confirmar a homogeneidade dos filmes, quer à superfície dos mesmos, quer em profundidade e também para fazer uma análise do revestimento sem a possível contribuição do substrato, removeram-se, por vezes, os depósitos das placas; outras vezes aconteceu que os filmes estavam muito pouco aderentes ao substrato pelo que a análise dos pós se tornou mais fácil experimentalmente. Nestes casos, a camada de depósito era triturada no almofariz de ágata para posterior análise dos pós.

CAPÍTULO

5

**Resultados Experimentais
Tratamento e Discussão**

5.1 - Remoção do metal pesado a partir de soluções simples dos seus iões

Na primeira parte deste capítulo, apresentam-se resultados experimentais, tratamento e discussão dos mesmos, referentes aos ensaios de electrodeposições dos metais Cu, Pb, Cd e Zn, a partir de soluções de cada um dos iões metálicos correspondentes, sob várias condições experimentais.

5.1.1- Cobre

Na recuperação do cobre por redução catódica, a partir de soluções aquosas de $[\text{CuSO}_4] = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$, estudou-se o efeito da aplicação de diferentes valores de potencial.

5.1.1.1. Estudos electroquímicos

Com a finalidade de seleccionar os potenciais de deposição catódica do cobre recorreu-se previamente ao traçado de uma voltametria linear de uma solução igual à que se iria usar na recuperação do metal e sob agitação semelhante.

Realizou-se o traçado do voltamograma linear, no intervalo de potenciais entre os 400 mV e -1000 mV, a uma velocidade de varrimento de $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (figura 5.1).

Analisando a evolução do voltamograma, para potenciais mais negativos, inferiores a -0,1 V, verifica-se um aumento da corrente catódica, correspondente à redução do cobre (II). As densidades de corrente variam entre cerca de -5 a -20 mA cm^{-2} , neste intervalo de potenciais.

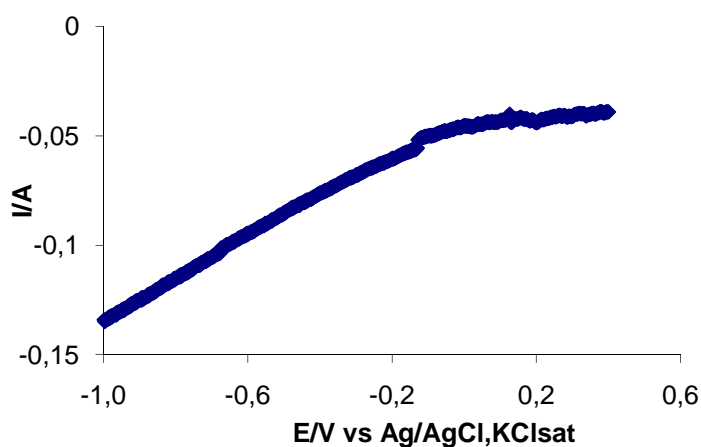


Figura 5.1 - Voltamograma do sistema Aço/ $(\text{CuSO}_4 1 \times 10^{-2} \text{ M} + \text{Na}_2\text{SO}_4 0,035 \text{ M})$, a $\text{pH}=3,5$. Velocidade de varrimento = 20 mV s^{-1} , $E_{\text{inicial}}=+0,4 \text{ V}$.

Por análise da figura 5.1, seleccionaram-se como potenciais a aplicar valores de $E_{\text{aplicado}} \leq -0,1 \text{ V}$, valor a partir do qual se verifica um aumento da corrente catódica e portanto correspondente à redução do ião cobre em solução. Assim, foram seleccionados 3 potenciais a aplicar: -100 mV , um valor de potencial mais próximo do início do aumento da densidade de corrente, e -300 e -500 mV , dois valores de potenciais na zona de variação mais acentuada da densidade de corrente. Não se seleccionaram potenciais mais catódicos dado que em termos energéticos deverá ser mais vantajoso a aplicação de potenciais mais baixos em valor absoluto desde que a cinética do processo seja favorável.

Realizaram-se cronoamperometrias para cada um dos potenciais escolhidos. Nas figuras 5.2, 5.3 e 5.4, apresentam-se os cronoamperogramas correspondentes aos potenciais aplicados de -100 , -300 e -500 mV respectivamente, que traduzem a variação da intensidade de corrente do sistema ao longo do tempo de redução do cobre (II).

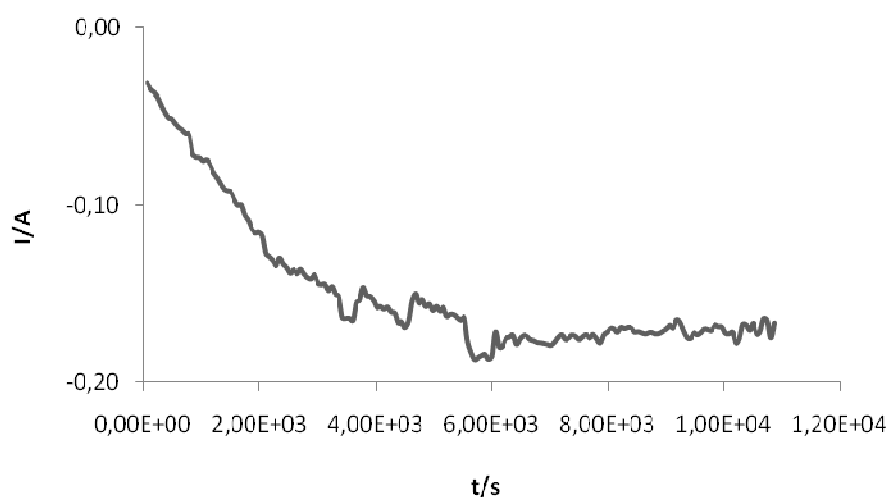


Figura 5.2 - Cronoamperograma correspondente à aplicação de um potencial de (-100 mV) a 200 mL de uma solução ($\text{CuSO}_4 1 \times 10^{-2} \text{ M} + \text{Na}_2\text{SO}_4 0,035 \text{ M}$), a $\text{pH}=3,5$.

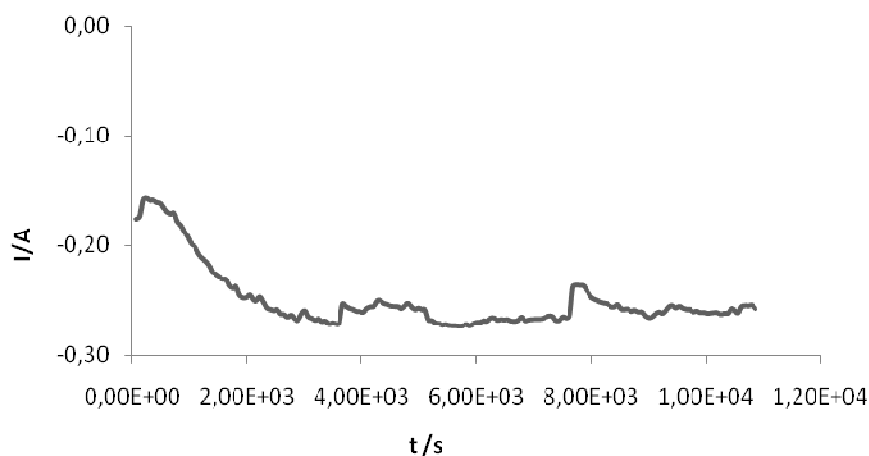


Figura 5.3 - Cronoamperograma correspondente à aplicação de um potencial de (-300 mV) a 200 mL de uma solução ($\text{CuSO}_4 1 \times 10^{-2} \text{ M} + \text{Na}_2\text{SO}_4 0,035 \text{ M}$), a $\text{pH}=3,5$.

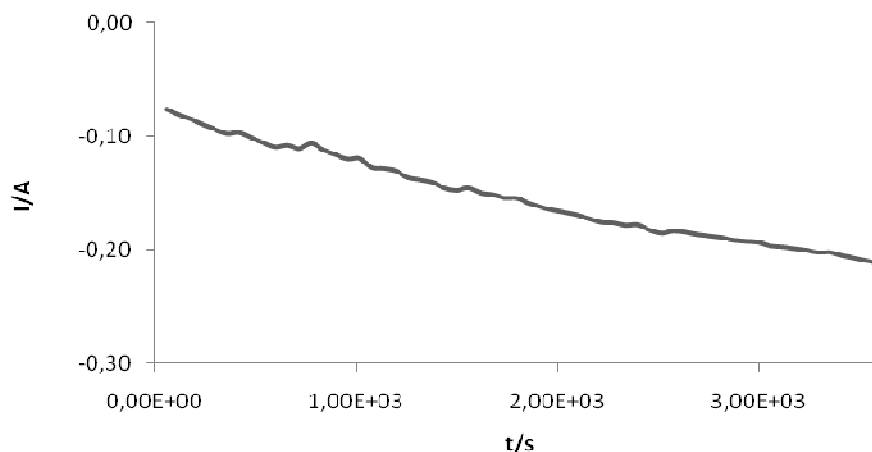


Figura 5.4 - Cronoamperograma correspondente à aplicação de um potencial de (-500 mV) a 200 mL de uma solução (CuSO_4 1×10^{-2} M + Na_2SO_4 0,035 M), a pH=3,5.

Observou-se logo após dez minutos do início de qualquer dos ensaios, a formação de uma película aderente ao eléctrodo de trabalho com tonalidade avermelhada - camada de indução; uniforme em toda a placa, onde se verificou posterior adesão do restante filme de depósito. À medida que a taxa de deposição aumentava, a solução ia perdendo a tonalidade azulada, característica dos aquo-complexos de cobre. A camada de depósito manteve-se visivelmente uniforme e aumentou gradualmente de espessura, com o decorrer do tempo.

No cronoamperograma da figura 5.2, correspondente ao potencial aplicado de -100 mV, verifica-se que inicialmente o valor da intensidade de corrente catódica aumenta progressivamente de um modo uniforme, passando a ter valores de densidade de corrente quase constante só após 1,5 h do início do ensaio. Na figura 5.3, correspondente ao potencial aplicado de -300 mV, obtemos correntes catódicas logo à partida superiores às obtidas para o potencial menos catódico e ao fim de 1 h já não se verifica crescimento da corrente catódica, mantendo-se com algumas oscilações até ao final do ensaio dentro de valores próximos.

No ensaio correspondente a um potencial aplicado de -500 mV, é apresentado um cronoamperograma na figura 5.4 que só apresenta 1 h; o cronoamperograma deste ensaio de 2,5 horas foi parcialmente inutilizado, pelo que é impossível apresentá-lo na totalidade, e é difícil fazer comparações com os correspondentes a outros potenciais. No entanto, os resultados a apresentar posteriormente, referentes à análise dos eléctrodos ou da solução referem-se ao ensaio após 2,5 h. Ao fim das 2,5 horas do ensaio obteve-se uma camada espessa como se pode observar na figura 5.5.



Figura 5.5 - Redução do cobre (II) sobre aço, após duas horas e meia de aplicação de potencial (-500 mV) em 200 mL de uma solução (CuSO_4 1×10^{-2} M + Na_2SO_4 0,035 M), a pH=3,5.

5.1.1.2. Caracterização morfológica, química e estrutural do depósito

Para correcta identificação e caracterização do filme depositado sobre a placa procedeu-se à análise da mesma através das técnicas: MEV, EDX e DRX.

As imagens de MEV apresentadas nas figuras 5.6, 5.7 e 5.8, permitem observar a morfologia dos depósitos obtidos a vários potenciais aplicados, com ampliações de 1000 e 4000. O depósito obtido no final dos ensaios, ao potencial aplicado de -100 mV (menos catódico) é aquele que apresenta uma morfologia dendrítica mais bem definida e aquele que aparentemente parece mais denso, dentro dos 3 potenciais estudados. Parece que a aplicação de um potencial menos catódico, promove um crescimento mais lento e mais bem definido dos cristallitos presentes no depósito, provavelmente porque a nucleação foi mais uniforme à partida.

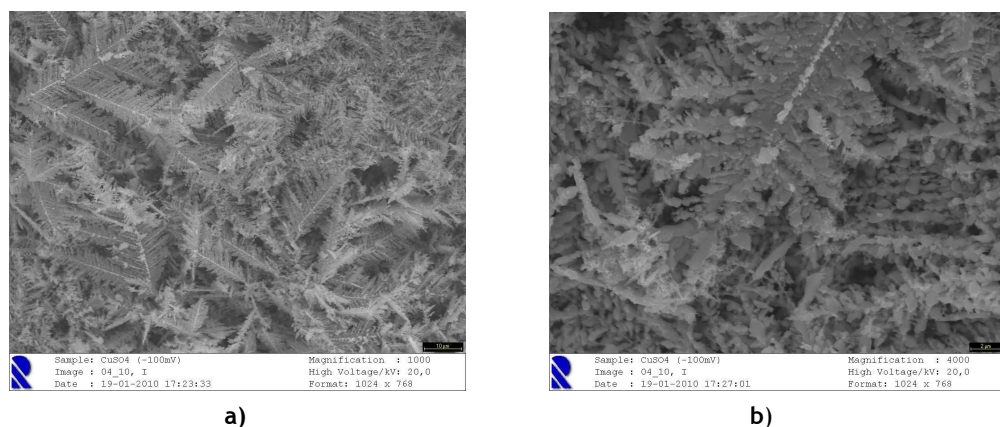


Figura 5.6 - Micrografias do depósito de cobre obtido ao potencial de -100 mV.
a) ampliação 1000X, b) ampliação 4000X.

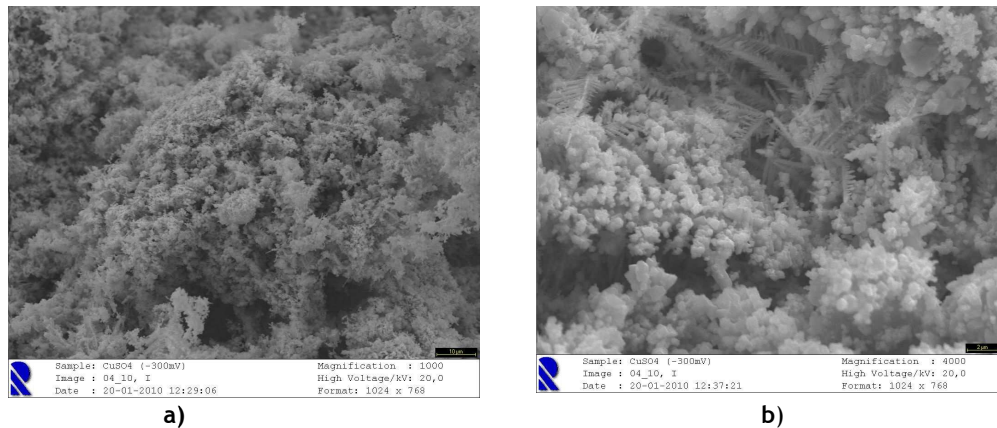


Figura 5.7 - Micrografias do depósito de cobre obtido ao potencial de -300 mV.
a) ampliação 1000X, b) ampliação 4000X.

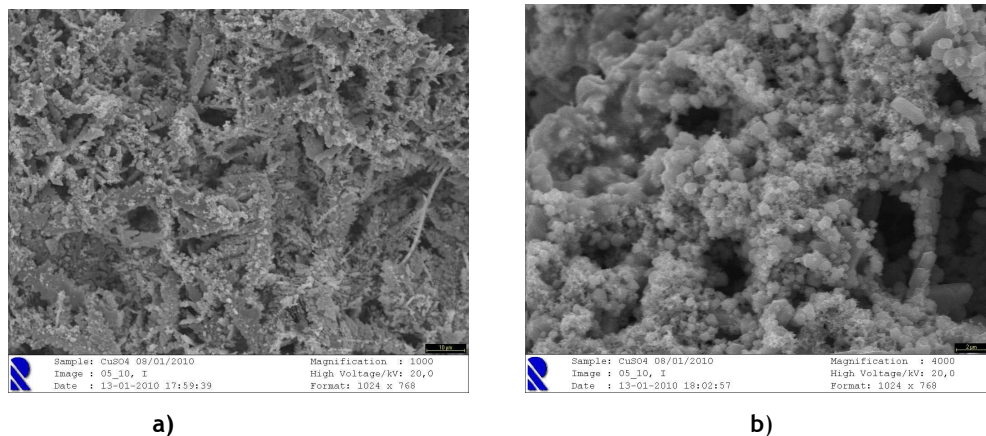


Figura 5.8 - Micrografias do depósito de cobre obtido ao potencial de -500 mV.
a) ampliação 1000X, b) ampliação 4000X.

A microanálise elementar por espectroscopia de dispersão de raios X, EDX, forneceu os resultados apresentados na tabela 5.1, para as amostras depositada aos potenciais estudados. Os elementos detectados, assim como o seu teor, constam da mesma. Analisando a tabela 5.1 pode ver-se que a análise semi-quantitativa dos depósitos conduz a teores em cobre entre 66-77 %, sendo o restante oxigénio, à excepção de um dos depósitos que revela um pequeno teor em enxofre. Dado que o oxigénio atmosférico pode facilmente ser adsorvido à superfície dos depósitos, a análise do teor deste componente pode não ser muito rigorosa. Assim para detectar a fase correspondente aos depósitos convém associar ao EDX a análise por difracção de raios X.

Tabela 5.1 - Análise elementar do depósito de cobre sobre a placa de aço, para os potenciais aplicados.

Potencial aplicado para remoção do Cu	Análise elementar (% atômica)					
	O	S	Cr	Fe	Ni	Cu
Placa de aço	-	-	17,63	73,87	7,73	-
-100 mV	23,06	-	-	-	-	76,94
-300 mV	30,75	3,46	-	-	-	65,79
-500 mV	29,07	-	-	-	-	70,93

Nas figuras 5.9, 5.10, 5.11 e 5.12, apresentam-se os difractogramas dos depósitos obtidos sobre placas de aço, a vários potenciais, e dos pós do depósito referente ao potencial aplicado -500 mV.

Por análise dos difractogramas pode verificar-se que as amostras são bastante cristalinas devido à presença de picos estreitos bem definidos, e por comparação com os ficheiros da base de dados de difracção de raios X referente ao *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)* pode confirmar-se que o depósito avermelhado que se obteve é a cuprite, dado que os difractogramas experimentais coincidem com os da file PDF#05-0667 (anexo A) referente ao Cu_2O , de estrutura cúbica e $a = 0,42696 \text{ nm}$.

Assim, o cobre (II) inicialmente em solução reduziu-se a cobre (I) formando a cuprite. A formação deste composto está concordante com os valores obtidos na microanálise em que a percentagem molar do cobre é cerca do dobro da do oxigénio.

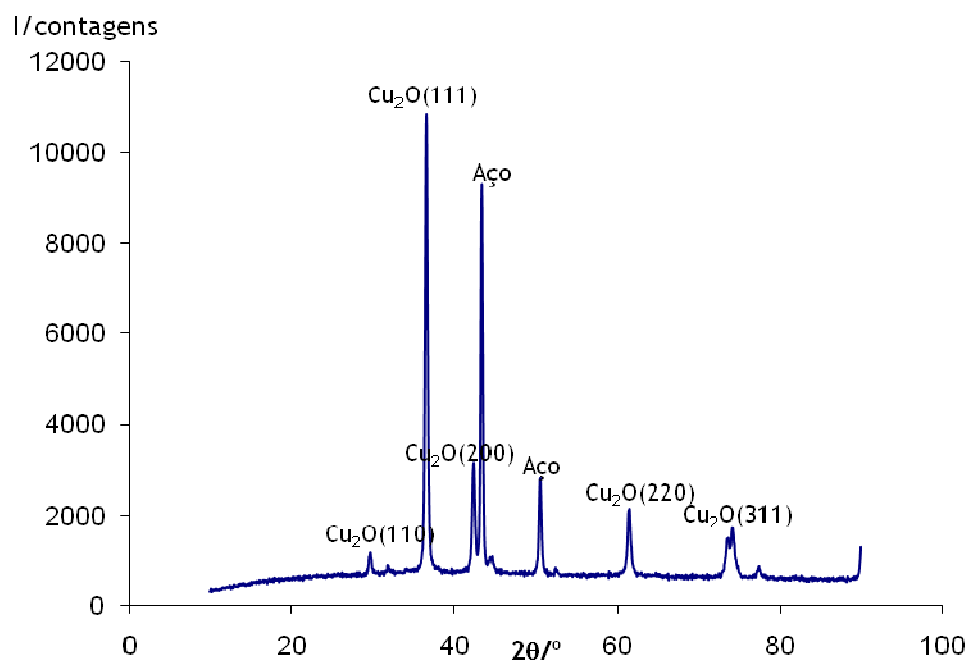


Figura 5.9 - Difractograma de raios X do depósito de cobre obtido a $E_{\text{aplic}} = -100 \text{ mV}$.

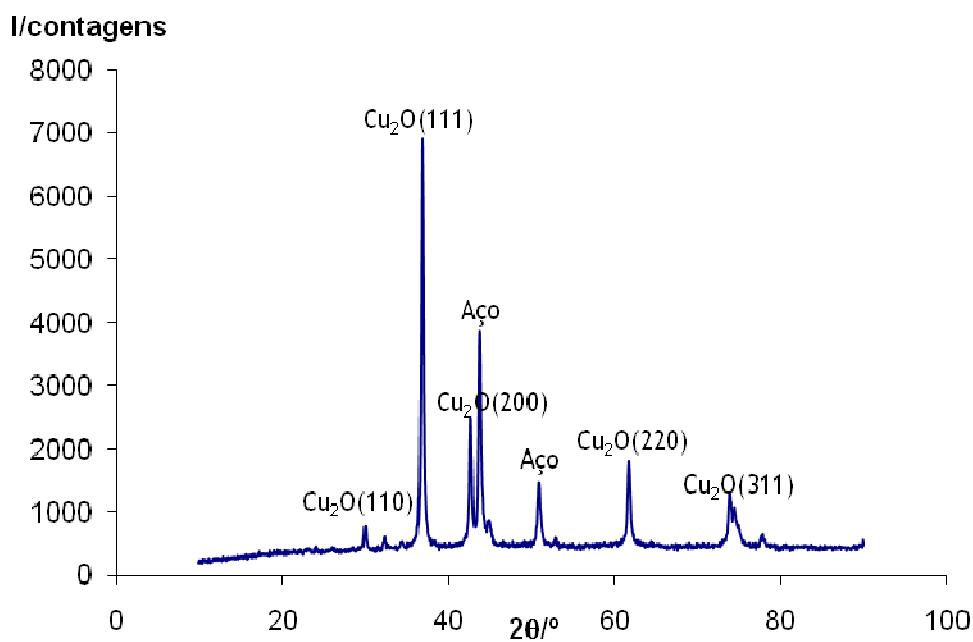


Figura 5.10 - Difractograma de raios X do depósito de cobre obtido a $E_{aplic} = -300$ mV.

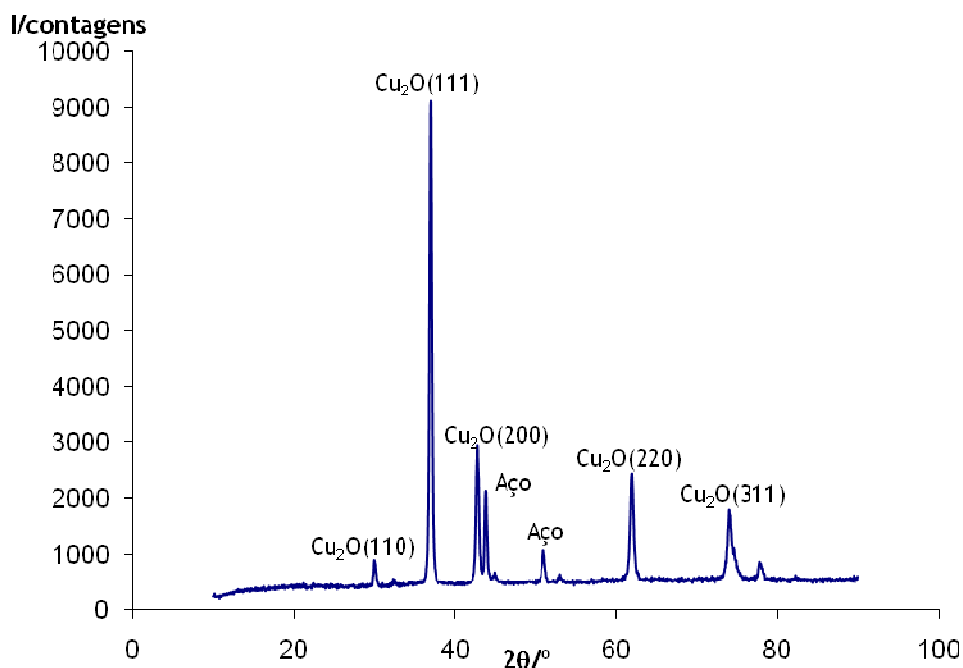


Figura 5.11 - Difractograma de raios X do depósito de cobre obtido a $E_{aplic} = -500$ mV.

Para confirmar a homogeneidade dos filmes e confirmar que a formação da cuprite não era só superficial, retirou-se o depósito obtido quando da aplicação do potencial -500 mV e realizou-se um difractograma de pós desse depósito, após moagem dos mesmos, sendo o respectivo difractograma apresentado na fig. 5.12.

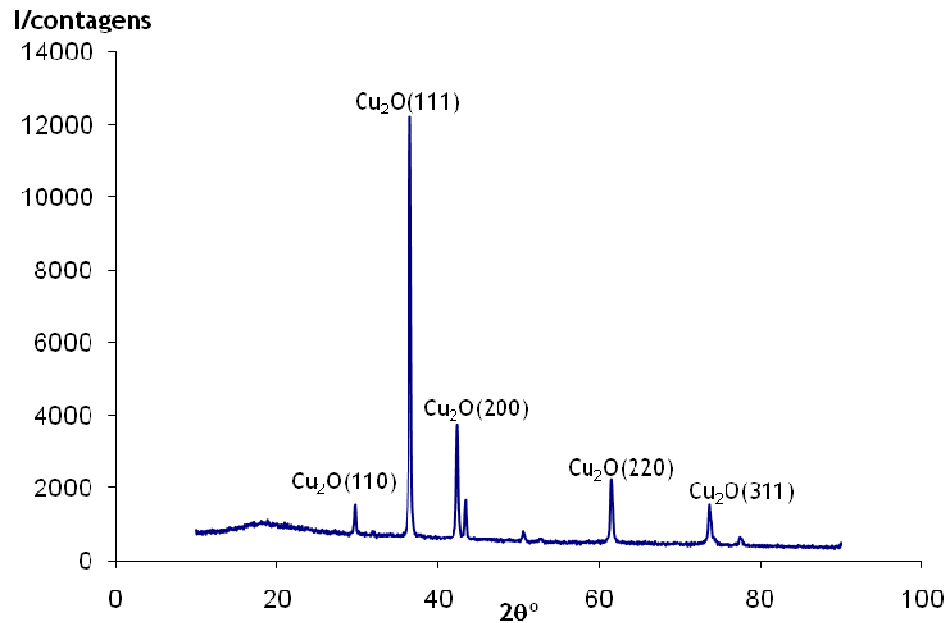


Figura 5.12 - Diffractograma de raios X de pós do depósito de cobre, para $E_{\text{aplic}} = -500$ mV.

5.1.1.3. Análise das soluções de electrodeposição

Em todos os ensaios foram retiradas amostras de 10 cm^3 de solução, com intervalos de 1 hora e excepcionalmente de $\frac{1}{2}$ hora na última toma relativamente ao ensaio de E_{aplic} de -500 mV, para posterior análise e determinação de concentração de ião cobre presente na solução, pelos métodos de:

- Espectrofotometria do visível;
- Espectroscopia de Absorção Atômica;

Como método de comparação de resultados, procedeu-se à determinação do rendimento mássico relativo aos depósitos sobre os eléctrodos, para o total do tempo reaccional, designado comumente por:

- Variação mássica dos eléctrodos.

a) *Espectrofotometria do visível*

Determinação do valor das absorvâncias:

- das soluções padrão, preparadas previamente;
- da amostra inicial e das tomas retiradas ao longo dos ensaios.

Após o traçado dos espectros de espectrofotometria do visível, das soluções padrão, e verificando-se um máximo de absorvância para o comprimento de onda de 800 nm, foram medidas as absorvâncias das soluções padrão e soluções amostra, para o comprimento de onda de 800 nm.

Tabela 5.2 - Valores de absorvância para as soluções padrão de cobre, obtidas por espectrofotometria do visível.

Padrão	[Cu] /M	Absorvância a 800 nm/UA
1	1,00E-04	0,0019
2	5,00E-04	0,0054
3	1,00E-03	0,0131
4	5,00E-03	0,0608
5	1,00E-02	0,1119

Com os resultados obtidos para a absorvância das soluções padrão e apresentados na tabela 5.2, procedeu-se ao traçado da curva de calibração (fig 5.13). O valor de absorvância para a solução padrão 1 encontra-se fora da recta provavelmente por se encontrar muito próximo do limite de sensibilidade desta técnica e para a espécie em causa. Por este facto, no traçado da recta de calibração, o ponto correspondente não foi incluído.

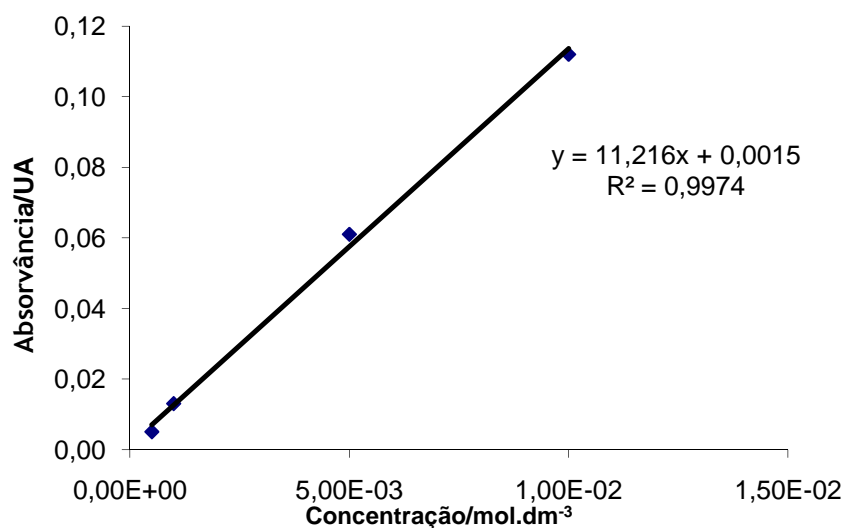


Figura 5.13 - Recta de calibração, por espectrofotometria do visível.

A partir da equação da curva de calibração obtida e das medidas de absorvância das soluções ao longo do ensaio, determinaram-se as concentrações das amostras, cujos resultados figuram na tabela 5.3. Os resultados experimentais usados na análise por espectrofotometria do visível das amostras, foram os correspondentes ao potencial aplicado de -500 mV.

Tabela 5.3 - Valores de absorvância para as amostras de solução de cobre e respectivas concentrações, para o potencial aplicado de -500 mV.

Tempo/h	Absorvância/UA	Factor de diluição	[Cu] /mol dm ⁻³
1	0,0399	-	3,48E-03
2	0,0065	-	4,92E-04
2,5	0,0072	-	5,55E-04

O cálculo do rendimento determinado com os valores obtidos por análise espectrofotométrica a partir da expressão (eq 5.1) revela um rendimento de **94,45%**, ao fim de $t_i=2,5h$:

$$\eta = \left(\frac{C_{t=0h} - C_{t=ih}}{C_{t=0h}} \right) \times 100\% \quad (\text{eq. 5.1})$$

Este tipo de análise só permite quantificar a concentração de aquo-complexos de cobre (II) que apresentem um máximo de absorvância ao comprimento de onda a que a recta de calibração foi traçada. Assim, e podendo haver em solução iões cobre noutras formas, a espectroscopia de absorção atómica, foi a técnica pela qual se optou posteriormente, dado que nos permitiria quantificar todo o teor em cobre na solução, independentemente da forma em que se encontrasse, assim como na análise de soluções de outros metais, em que alguns dos quais nem apresentavam soluções coradas.

b) Espectroscopia de Absorção Atómica

Prepararam-se soluções padrão no intervalo de linearidade para esta técnica e característico de cada metal (anexo B), neste caso do cobre.

Na medição de absorvâncias pela técnica de absorção atómica, os resultados obtidos para as soluções padrão são os apresentados na tabela 5.4, e a respectiva curva de calibração representada na figura 5.14.

Tabela 5.4 - Valores de absorvância, obtidos por absorção atómica, para as soluções padrão de cobre.

Padrão	Concentração [Cu] /mol dm ⁻³	Absorvância a 324,8 nm/UA
1	3,16E-06	0,0127
2	7,87E-06	0,0350
3	1,57E-05	0,0677
4	7,87E-05	0,3090
5	1,57E-04	0,5897

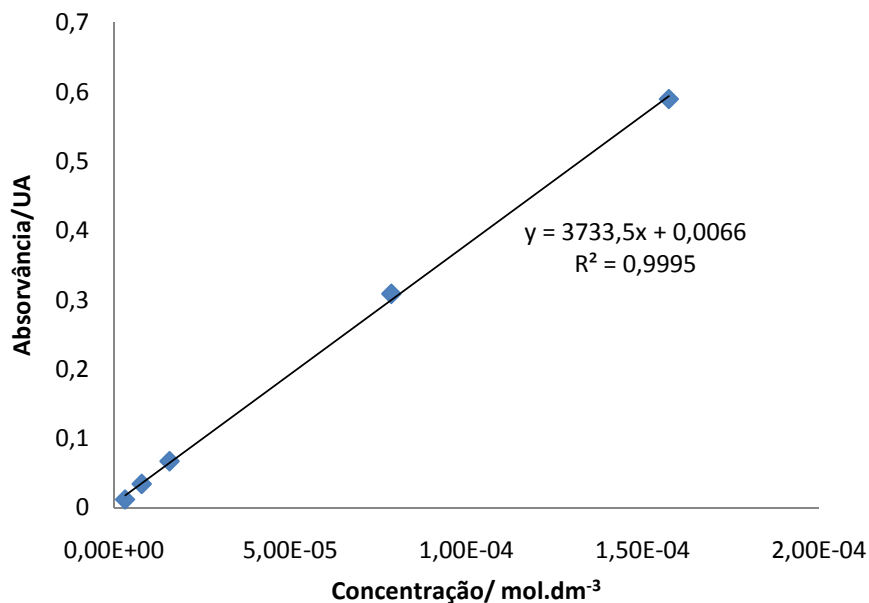


Figura 5.14 - Curva de calibração referente a soluções padrão de ião cobre, obtida por medidas de absorção atómica.

A partir da equação da recta obtida e da leitura das absorvâncias das amostras das soluções retiradas ao longo dos ensaios de electrodeposição aos vários potenciais aplicados, determinaram-se as concentrações das mesmas. Sempre que necessário procedeu-se à diluição das amostras de modo a que os valores de absorvância se encontrassem dentro do intervalo de linearidade da curva de calibração do metal; nem sempre a amostra mãe e restantes sofreram a mesma diluição. A partir desses valores determinou-se o rendimento da remoção do metal, aplicando mais uma vez a equação 5.1. Os resultados figuram respectivamente, nas tabelas 5.5, 5.6 e 5.7.

Tabela 5.5 - Valores de absorvância, factor de diluição, concentração molar e rendimento da remoção de ião cobre, para as amostras referentes à electrodeposição ao potencial de -100 mV.

Tempo/h	Absorvância/UA	Factor de diluição	[Cu ²⁺] /mol dm ⁻³	Rendimento/%
0	0,3640	1:100	9,57E-3	-
1	0,5060	1:100	1,33E-4	98,66
2	0,4296	1:100	1,13E-4	98,87
3	0,1866	1:100	4,82E-5	99,51

Tabela 5.6 - Valores de absorvância, factor de diluição, concentração molar e rendimento da remoção de ião cobre, para as amostras referentes à electrodeposição ao potencial de -300 mV.

Tempo/h	Absorvância/UA	Factor de diluição	[Cu ²⁺] /mol dm ⁻³	Rendimento/%
0	0,3640	1:21	9,57E-3	-
1	0,6437	1:21	3,58E-3	62,59
2	0,1730	1:21	9,40E-4	90,18
3	0,0543	1:21	2,70E-4	97,18

Tabela 5.7 - Valores de absorvância, factor de diluição, concentração molar e rendimento da remoção de ião cobre para as amostras referentes à electrodeposição ao potencial de -500 mV.

Tempo/h	Absorvância/UA	Factor de diluição	[Cu ²⁺] /mol dm ⁻³	Rendimento/%
0	0,3640	1:21	9,57E-3	-
1	0,5790	1:21	3,23E-3	66,25
2	0,1163	1:21	6,20E-4	93,52
2,5	0,0477	1:21	2,3E-4	97,60

Por análise dos resultados das tabelas 5.5 a 5.7 pode ver-se que a remoção no final dos ensaios foi bastante positiva, tendo-se recuperado quase a totalidade do ião cobre em solução. Verifica-se que ao fim de 1 h, o rendimento foi superior para o ensaio correspondente a um potencial menos catódico, no qual realmente se verifica uma variação de corrente maior entre o tempo zero e o final da 1^a hora, como se pode verificar no cronoamperograma da fig. 5.2.

c) Variação mássica dos eléctrodos

Após duas horas e meia de ensaio no caso do $E_{aplic} = -500$ mV, e três horas, nos restantes ensaios, secou-se a placa de aço com o metal depositado, na estufa a 34°C, durante cerca de 48 h, para posterior determinação do rendimento mássico da reacção.

Na tabela 5.8 apresenta-se a massa teórica de Cu se o rendimento fosse 100% e a massa obtida experimentalmente - tendo em conta que o depósito se trata de Cu₂O, por diferença da pesagem da placa de aço seca, antes e após a deposição. Apresentam-se também, os valores de rendimento determinados por cálculo da variação da massa da placa de aço antes e depois da deposição do óxido do metal identificado.

Verifica-se que o rendimento da deposição para potenciais mais negativos foi bastante elevado. O rendimento mássico obtido para o ensaio a -100 mV não está concordante com os resultados obtidos por espectroscopia e mais fiáveis, assim como também para os outros potenciais, embora a discrepância seja menor nestes últimos. Esta diferença de valores ao potencial -100 mV deverá estar relacionada com uma secagem ineficaz das placas de aço, antes ou depois dos ensaios, conduzindo a erros nas massas obtidas.

Tabela 5.8 - Determinação do rendimento mássico de Cu, em função do potencial aplicado.

$E_{\text{aplicado}}/\text{mV}$	$m(\text{Cu})_{\text{obtida}}/\text{g}$	$m(\text{Cu})_{\text{esperada}}/\text{g}$	$\eta = \left(\frac{m_{\text{obtida},t=3h}}{m_{\text{esperada},t=3h}} \right) \times 100\%$
-100	0,0843	0,1478	57,08
-300	0,1238	0,1478	83,83
-500*	0,1326	0,1478	91,14

* 2,5 h

A análise dos resultados conduziu às seguintes conclusões:

- O ião cobre em solução é sempre removido, nas condições estudadas, na forma de cuprite, Cu_2O . Este resultado está de acordo com o diagrama de Pourbaix para o cobre (Pourbaix, 1963), em que sob estas condições é previsível a formação de Cu (I).
- Relativamente ao rendimento da remoção de cobre em solução, verifica-se que ao fim de 1 h, o rendimento foi superior para o ensaio correspondente a um potencial menos catódico.
- No final dos ensaios, a remoção de cobre é quase total, sendo no entanto, mais elevada também para o potencial menos catódico estudado (-100 mV).
- Na literatura o potencial de -100 mV parece ser o indicado como mais favorável para a remoção de cobre, estando os resultados obtidos concordantes.
- Comparando o rendimento obtido, quando da aplicação do potencial de -500 mV, quer por medidas das absorvâncias das soluções por espectrofotometria do visível, quer por espectroscopia de absorção atômica, os rendimentos não diferem significativamente, o que deverá indicar que o cobre em solução estará essencialmente na forma de aquo-complexos de cobre (II).
- Parece poder-se concluir que o potencial menos catódico favorece uma maior homogeneidade na nucleação, com melhor definição da morfologia dendrítica, maior densidade do filme e maior remoção do ião cobre em solução.

5.1.2 - Chumbo

A recuperação de íões chumbo foi realizada a partir de soluções aquosas de 2 sais diferentes, $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$ e $[\text{PbCl}_2] = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$; seleccionaram-se estes sais, dada a baixa solubilidade do sulfato de chumbo. Estudou-se o efeito da aplicação de diferentes valores de potencial, assim como a recuperação só por via catódica ou simultaneamente catódica e anódica, dos íões chumbo, usando células de 2 ou 1 compartimentos, respectivamente.

5.1.2.1 - Recuperação de íões chumbo a partir da solução $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$

Iniciou-se o estudo da remoção de íões chumbo a partir de soluções de nitrato de chumbo numa célula de um compartimento, tendo, no entanto, sido abandonados os ensaios com este sal, devido à elevada libertação de óxidos de azoto, durante o processo de electrólise.

5.1.2.1.1. Estudos electroquímicos

Com a finalidade de seleccionar os potenciais para a deposição catódica do chumbo recorreu-se ao traçado de uma voltametria linear de uma solução idêntica à que se iria usar na recuperação do metal e sob agitação semelhante.

Para a solução aquosa de $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$ realizou-se o traçado do voltamograma linear, no intervalo de potenciais entre 0 mV e -1200 mV, a uma velocidade de varrimento de 20 mV s^{-1} (fig. 5.15).

Analisando o voltamograma, para potenciais inferiores a -0,4 V, verifica-se um aumento da corrente catódica, correspondente à redução do chumbo (II) a chumbo metálico. As densidades de corrente variam entre cerca de 0 e -30 mA cm^{-2} , neste intervalo de potenciais.

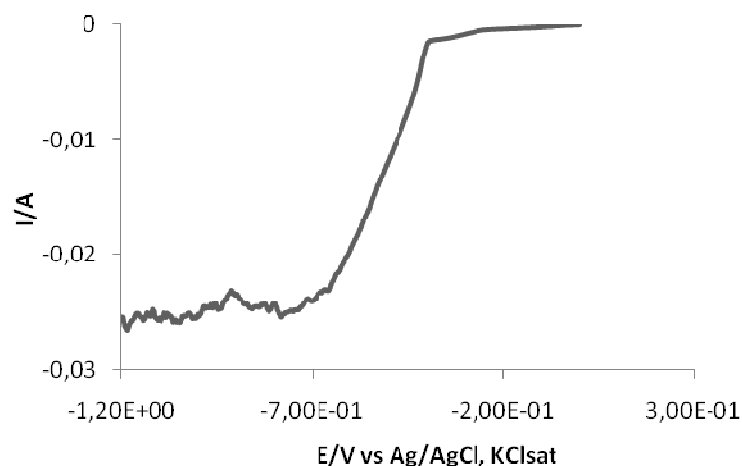


Figura 5.15 - Voltamograma do sistema Aço/ $(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 1×10^{-2} M + KNO_3 0,035 M), a pH=3,5. Velocidade de varrimento = $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Por análise da figura 5.15, seleccionaram-se como potenciais a aplicar valores de $E \leq -0,4 \text{ V}$; no entanto, devido à toxicidade dos gases libertados apenas o ensaio a -500 mV foi concluído. Realizou-se uma cronoamperometria por um período de três horas, para o potencial referido, à semelhança dos ensaios do metal estudado anteriormente.

Na figura 5.16, apresenta-se o cronoamperograma correspondente ao potencial aplicado, que traduz a variação da intensidade de corrente do sistema ao longo do tempo de redução do chumbo. As variações abruptas de intensidade de corrente observadas coincidem com a altura em que se retiravam amostras de 10 mL de solução para análise.

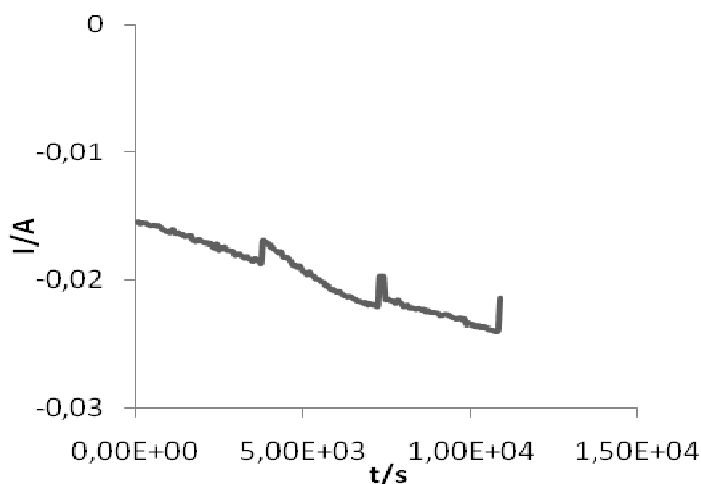


Figura 5.16 - Cronoamperograma correspondente à aplicação do potencial de -500 mV , a 200 mL de solução, $(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 1×10^{-2} M + KNO_3 0,035 M), a pH=3,5.

Pela análise visual no decorrer da reacção, conforme figura 5.17, verificou-se a presença de um depósito uniforme, de cor cinza claro, brilhante, sobre o eléctrodo de trabalho. Simultaneamente formou-se uma película de filme negro sobre os eléctrodos

auxiliares de platina, desde o início da reacção, que se foi uniformizando até final da mesma, por toda a área imersa dos eléctrodos. A reacção processou-se de forma lenta.

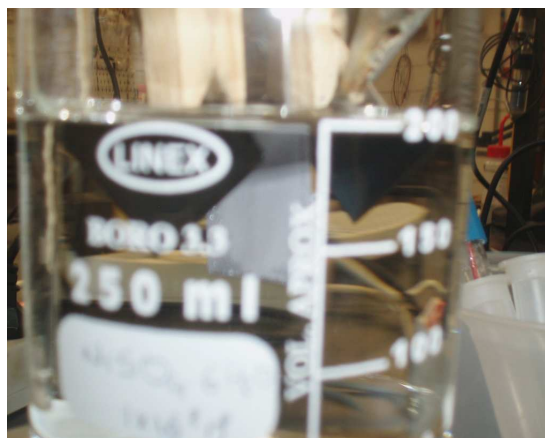


Figura 5.17 - Depósitos sobre o aço e a platina, após três horas de ensaio a potencial aplicado (-500 mV) em 200 mL de solução $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 1×10^{-2} M + KNO_3 0,035 M, a pH=3,5.

No decorrer da reacção registou-se também um cheiro incomodativo, acompanhado de libertação de gás bastante irritante para as vias respiratórias e olhos, provavelmente óxidos de azoto (como referido anteriormente), assim como a presença de uma coloração acastanhada da solução devida aos NO_x formados.

5.1.2.1.2. Caracterização morfológica, química e estrutural do depósito

A identificação e caracterização dos filmes depositados sobre as placas, realizou-se com base nos resultados obtidos pelas diversas técnicas DRX, MEV e EDX.

A microanálise elementar por EDX, forneceu os resultados apresentados na tabela 5.9. Os elementos químicos detectados nos depósitos foram chumbo e oxigénio. Como a análise ao oxigénio dá usualmente um elevado erro, devido ao factos de poder haver oxigénio atmosférico adsorvido à superfície e a amostra não estar bem seca havendo água na mesma, é importante a realização de uma análise por difracção de raios X para identificar a(s) fase(s) presente(s).

Tabela 5.9 - Análise elementar do depósito de chumbo sobre os eléctrodos.

Depósito sobre o eléctrodo	Análise elementar (% atómica)	
	O	Pb
Platina	74,00	26,00
Aço	78,37	21,63

As imagens de MEV apresentadas nas figuras 5.18 dizem respeito ao depósito obtido no eléctrodo de trabalho, aço, e as imagens de MEV apresentadas na figura 5.19, correspondem à análise do depósito obtido sobre os eléctrodos auxiliares, de platina.

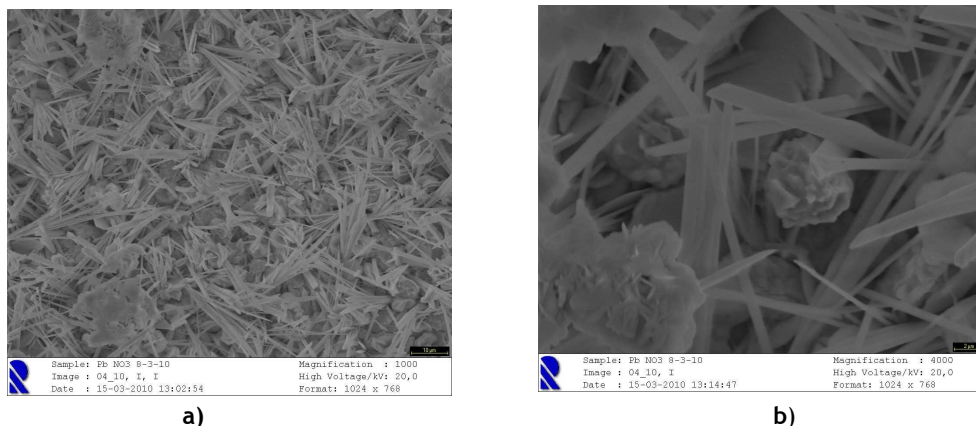


Figura 5.18 - Micrografias do depósito de chumbo obtido ao potencial de -500 mV, no eléctrodo de aço.
a) ampliação 1000X, b) ampliação 4000X.

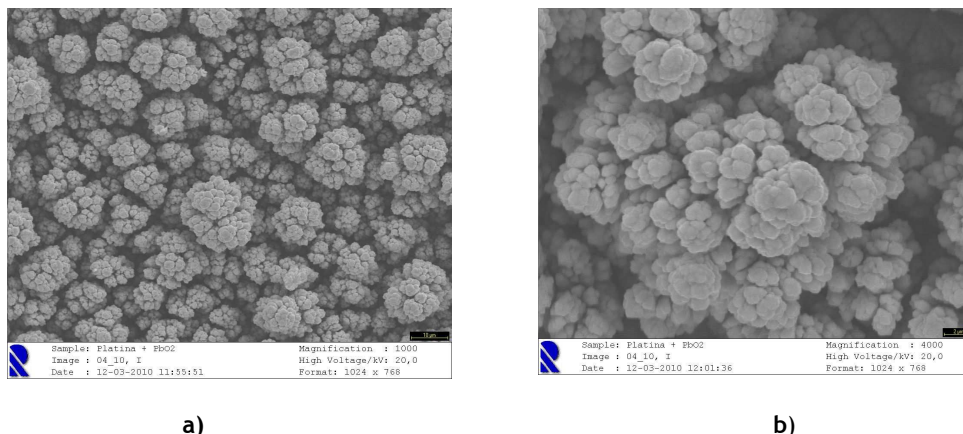


Figura 5.19 - Micrografias do depósito de chumbo obtido ao potencial de -500 mV, no eléctrodo de Pt.
a) ampliação 1000X, b) ampliação 4000X.

Nas imagens 5.18 e 5.19 pode ver-se que o depósito sobre o aço apresenta uma morfologia “tipo agulha”, enquanto sobre os eléctrodos de platina se apresenta na forma de agregados granulares.

Nas figuras 5.20 e 5.21, apresentam-se os difractogramas dos depósitos obtidos sobre a placa de aço e os eléctrodos de platina, respectivamente. Por análise dos mesmos e comparando com os ficheiros da base de dados de difracção de raios X referente ao *Joint committee on Power Diffraction Standards* (JCPDS) pode afirmar-se por semelhança entre os picos dos difractogramas obtidos e os das files PDF#04-0686 e PDF#52-0751 (anexo A) referentes ao Pb e PbO₂, respectivamente, que o depósito obtido na placa de aço é chumbo, com estrutura cúbica e $a = 0,49506$ nm; e nas placas de platina se trata de óxido de chumbo, cuja estrutura é ortorômbica, $a = 0,493$ nm, $b = 0,4814$ nm, $c = 0,3363$ nm.

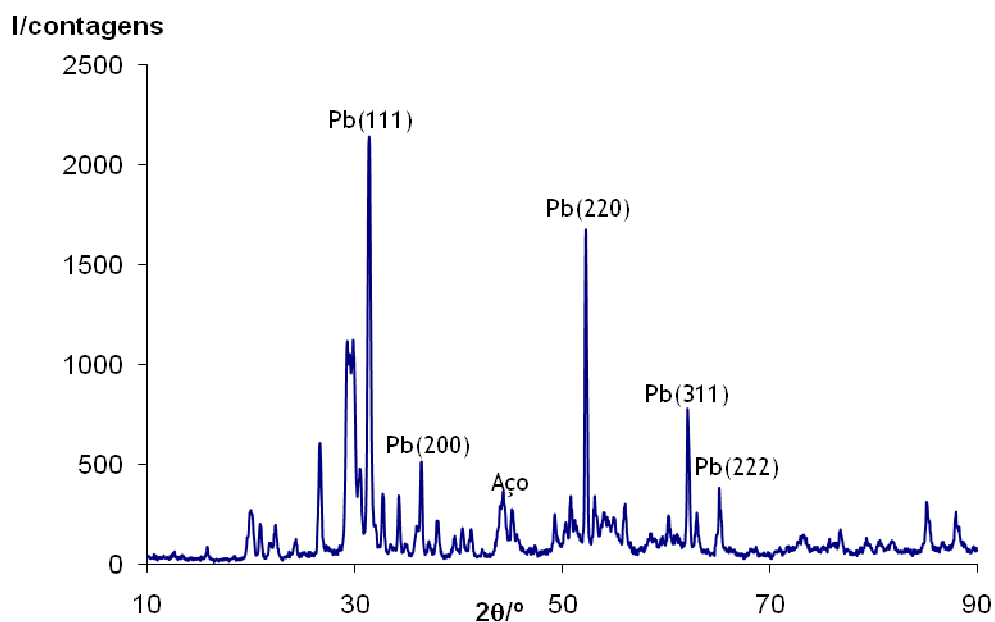


Figura 5.20 - Difractograma de raios X do depósito obtido sobre o E_w (aço) a $E_{aplic} = -500$ mV.

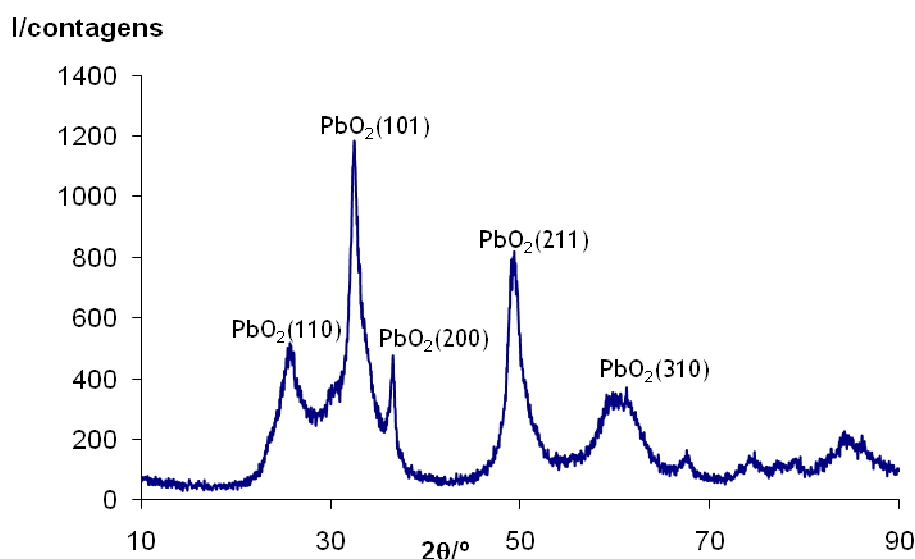


Figura 5.21 - Difractograma de raios X do depósito obtido sobre o E_{aux} (platina) a $E_{aplic} = -500$ mV.

O chumbo metálico apresenta-se com uma maior cristalinidade devido ao facto dos picos apresentados no respectivo difractograma serem bastante estreitos, comparados com os picos relativos ao óxido de chumbo, cujo difractograma apresenta sinais de uma menor cristalinidade, picos mais largos e portanto menos definidos.

5.1.2.1.3. Análise das soluções de electrodeposição por espectroscopia de absorção atômica

Prepararam-se soluções padrão, no intervalo de linearidade para esta técnica e característico do metal chumbo (anexo B). Na medição das absorvâncias correspondentes, obtiveram-se os resultados que figuram na tabela 5.10, e a respectiva curva de calibração consta da figura 5.22.

Tabela 5.10 - Valores de absorvância, obtidos por absorção atômica, para as soluções padrão de chumbo.

Padrão	Concentração [Pb] /mol dm ⁻³	Absorvância a 217,0 nm/UA
1	1,93E-05	0,1397
2	3,86E-05	0,2710
3	4,83E-05	0,3343
4	7,24E-05	0,4823
5	9,65E-05	0,6285

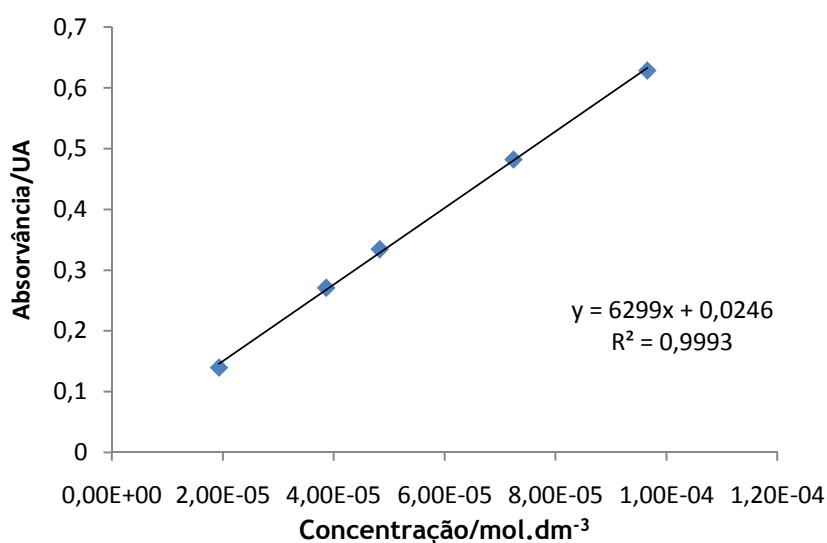


Figura 5.22 - Curva de calibração referente a soluções padrão de íon chumbo, traçada por medidas de absorção atômica.

A partir da equação da recta obtida e da leitura das absorvâncias das amostras das soluções retiradas ao longo dos ensaios de electrodeposição aos vários potenciais aplicados determinaram-se as concentrações das mesmas. Sempre que necessário procedeu-se à diluição das amostras de modo a que os valores de absorvância se encontrassem dentro do intervalo de linearidade da curva de calibração do metal. A partir desses valores determinou-se o rendimento da reacção aplicando mais uma vez a equação 5.1. Os resultados figuram na tabela 5.11.

Tabela 5.11 - Valores de absorvância, factor de diluição, concentração molar e rendimento da remoção para as soluções de chumbo a electrodepositar a - 500 mV.

Tempo/h	Absorvância/UA	Factor de diluição	[Pb ²⁺] /mol dm ⁻³	Rendimento/%
0	0,4553	1:200	0,0124	-
1	0,3997	1:101	0,0069	44,42
2	0,2620	1:101	0,0049	60,64
3	0,4160	1:101	0,0038	69,37

Embora o resultado do rendimento obtido por espectroscopia de absorção atómica tenha sido acima dos cinquenta por cento, pelos factos anteriormente mencionados que se prendem com a toxicidade resultante da electrólise desta solução, optou-se por realizar os ensaios com outro sal de chumbo.

Por medida das massas depositadas nos eléctrodos de aço e platina, obteve-se um rendimento de 59,37%, a partir do cálculo da razão entre a massa obtida e esperada.

5.1.2.2- Recuperação de iões chumbo a partir da solução [PbCl₂] = 1x10⁻² M

Os ensaios de recuperação do chumbo a partir de soluções de cloreto de chumbo realizaram-se em células de um e dois compartimentos, uma vez ter-se verificado na experiência anterior, que na célula de um compartimento, o chumbo era recuperado na forma catódica e anódica, simultaneamente. O chumbo foi o único metal estudado em que se usaram células de 2 compartimentos, por ser o único em que nas condições experimentais, se verificou a remoção quer por via catódica quer anódica (*N.P. Brandon et al, 2003*).

Utilizaram-se soluções aquosas de [PbCl₂] = 1x10⁻² M no estudo do efeito da aplicação de diferentes valores de potencial.

5.1.2.2.1. Célula de 1 compartimento

5.1.2.2.1.1. Estudos electroquímicos

Com a finalidade de verificar a gama de potenciais de deposição catódica do chumbo recorreu-se ao traçado de uma voltametria linear de uma solução aquosa de [PbCl₂] = 1x10⁻² M, [KCl] = 0,035 M, acidificada até pH=3,5.

Realizou-se o traçado do voltamograma linear, no intervalo de potenciais entre os 0 V e -1500 mV, a uma velocidade de varrimento de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, numa célula de 1 compartimento (fig. 5.23). Analisando o voltamograma, para potenciais inferiores a aproximadamente -0,350 V verifica-se um aumento da corrente catódica, correspondente à redução do chumbo (II). As densidades de corrente variam entre cerca de 0 e -6 mA cm^{-2} , neste intervalo de potenciais.

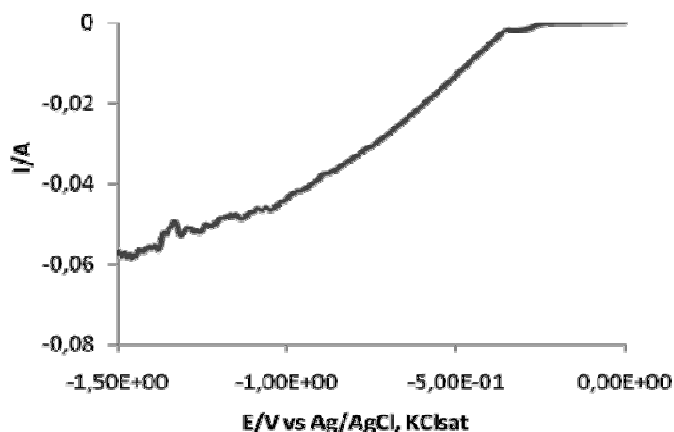


Figura 5.23 - Voltamograma do sistema Aço/($\text{PbCl}_2 1 \times 10^{-2} \text{ M} + \text{KCl } 0,035 \text{ M}$), a $\text{pH}=3,5$.
Velocidade de varrimento = 20 mV s^{-1} . Célula de 1 compartimento.

Por análise da figura 5.23, seleccionaram-se como potenciais a aplicar valores de $E_{\text{aplicado}} \leq -0,350 \text{ V}$, valor a partir do qual a corrente catódica apresenta um aumento correspondente à redução do chumbo. Assim e para os ensaios em célula de 1 compartimento realizaram-se cronoamperometrias a -500 mV e -800 mV, durante 3 horas. Nas figuras 5.24 e 5.25, apresentam-se os cronoamperogramas correspondentes aos potenciais aplicados no uso da célula de um compartimento.

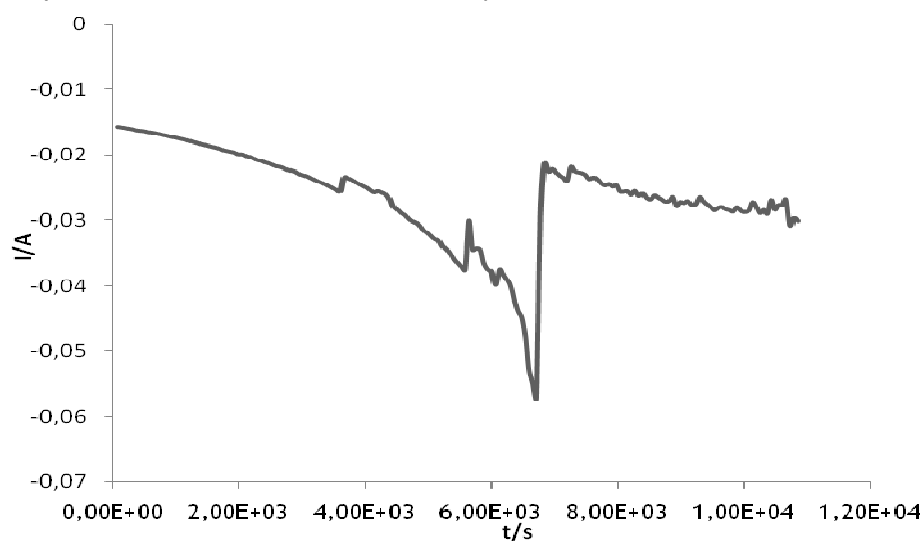


Figura 5.24 - Cronoamperograma correspondente à aplicação do potencial de -500 mV, a 200 mL de solução, ($\text{PbCl}_2 1 \times 10^{-2} \text{ M} + \text{KCl } 0,035 \text{ M}$), a $\text{pH}=3,5$.

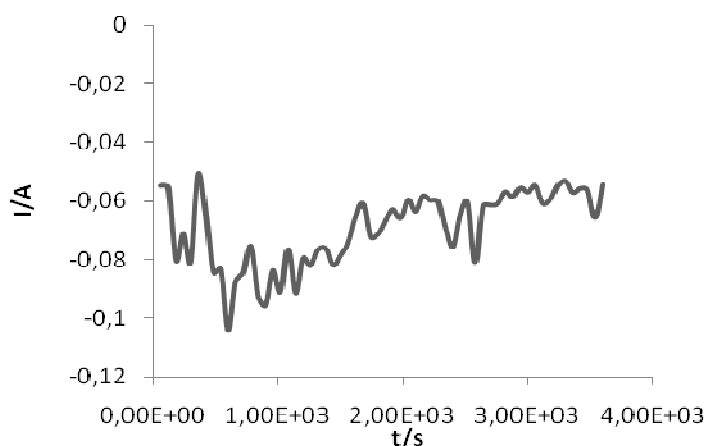


Figura 5.25 - Cronoamperograma correspondente à aplicação do potencial de - 800 mV, a 200 mL de solução, (PbCl_2 1×10^{-2} M + KCl 0,035 M), a pH=3,5, para a terceira hora de reacção.

Na figura 5.25 apresenta-se o cronoamperograma referente à terceira hora de ensaio e correspondente à aplicação de um potencial mais catódico, a intensidade de corrente mostra-se mais oscilante, dentro de um intervalo de correntes mais pequeno.

As oscilações poderão dever-se ao facto de o depósito formado sobre o eléctrodo de aço ser menos aderente e irem caindo, progressivamente, ramificações do depósito à medida que se iam formando. Os resultados das duas primeiras horas de ensaio foram por lapso, inutilizadas.

Observou-se que as soluções de cloreto de chumbo após algum período de reacção, adquiriam tonalidade acastanhada, formando-se um depósito negro sobre a parte imersa dos eléctrodos de platina (figura 5.26), à semelhança do que se verificou com a solução de nitrato de chumbo. Sobre o eléctrodo de aço verificou-se a formação de um depósito cinza, de aspecto brilhante e cristalino que após terminado o ensaio, adere mais ao eléctrodo e torna-se menos brilhante.



Figura 5.26 - Remoção do chumbo em solução após três horas de deposição a potencial aplicado (-500 mV) em 200 mL de solução (PbCl_2 1×10^{-2} M + KCl 0,035 M), a pH=3,5.

A olho nu pode observar-se em ambos os potenciais aplicados, que embora a deposição do metal seja bastante visível e rápida, no entanto, a aderência deste é fraca, pois o depósito desprende-se com facilidade, em consequência da agitação da solução.

O depósito sobre as placas de platina mostrou-se mais resistente em termos de aderência.

5.1.2.2.1.2. Caracterização morfológica, química e estrutural do depósito

A identificação e caracterização dos filmes depositados sobre as placas de aço, realizou-se com base nos resultados obtidos na aplicação das técnicas DRX, MEV e EDX.

A microanálise elementar por EDX, forneceu os resultados apresentados na tabela 5.12, onde constam os elementos detectados na mesma.

Tabela 5.12 - Análise elementar dos depósitos sobre as placas de aço.

Potencial aplicado para remoção do Pb	Análise elementar (% atômica)		
	Al	O	Pb
-500 mV	1,43	81,08	17,49
-800 mV	-	76,54	23,46

Os resultados da microanálise dão valores de oxigénio elevados, assim mais uma vez torna-se necessário a análise complementar de raios X para a identificação das fases formadas. No ensaio a -500 mV aparece um pequeno teor em alumínio provavelmente correspondente ao substrato e detectado numa zona em que o depósito poderia estar mais fino.

As imagens de MEV apresentadas nas figuras 5.27 e 5.28, permitem retirar conclusões acerca da morfologia dos depósitos, aos 2 potenciais -500 mV e -800 mV, com ampliações de 1000 e 4000, respectivamente.

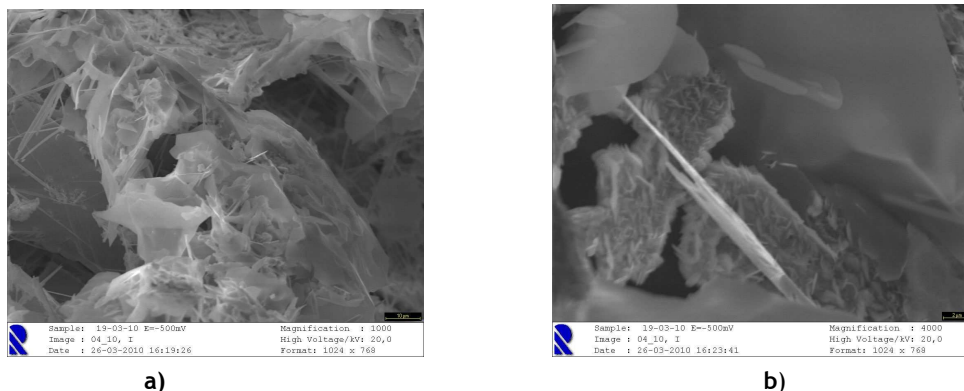


Figura 5.27 - Micrografias do depósito de chumbo obtido ao potencial de -500 mV, no eléctrodo de aço. a) ampliação 1000X, b) ampliação 4000X.

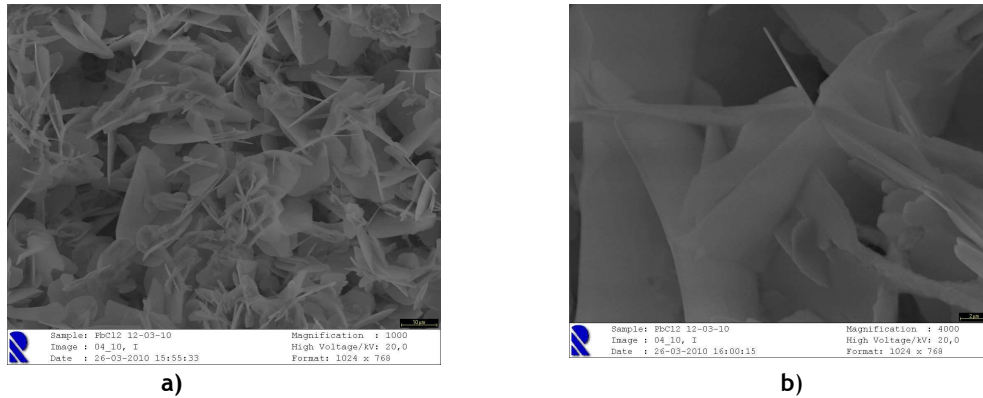


Figura 5.28 - Micrografias do depósito de chumbo obtido ao potencial de -800 mV, no eléctrodo de aço.
a) ampliação 1000X, b) ampliação 4000X.

Nas micrografias podemos ver que os depósitos sobre as placas de aço apresentam uma morfologia em forma de “agulhas”, mais bem definidas para o potencial mais catódico, para o potencial menos catódico parece haver formação de placas com morfologia pouco definida.

Nas figuras 5.29 e 5.30, apresentam-se os difractogramas dos depósitos obtidos aos dois potenciais referidos. Estes apresentam picos bem definidos correspondentes a uma boa cristalinidade dos depósitos. Comparando os picos obtidos nos difractogramas experimentais com os da base de dados, file PDF#04-0686 (anexo A), conclui-se que os depósitos correspondem à fase de chumbo metálico, estrutura cúbica e $a = 0,495$ nm.

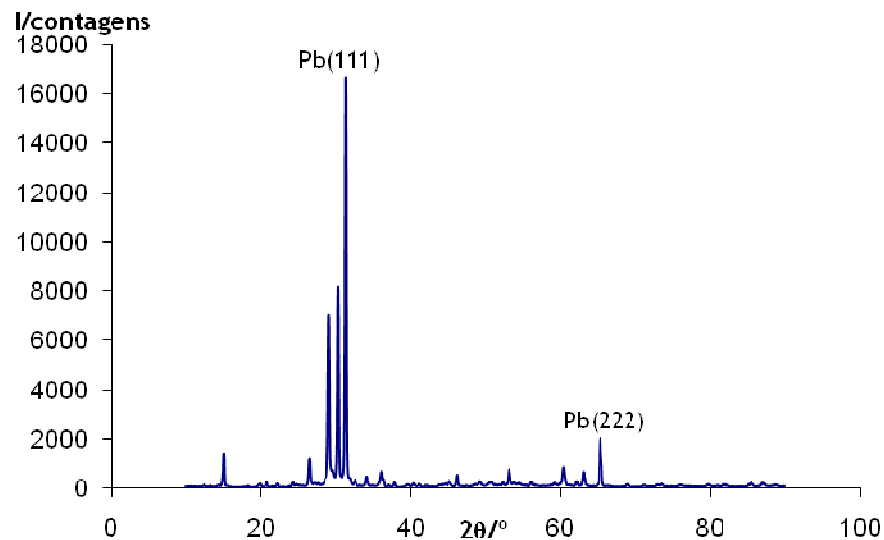


Figura 5.29 - Difractograma de raios X do depósito obtido sobre o E_w (aço) a $E_{aplic} = -500$ mV.

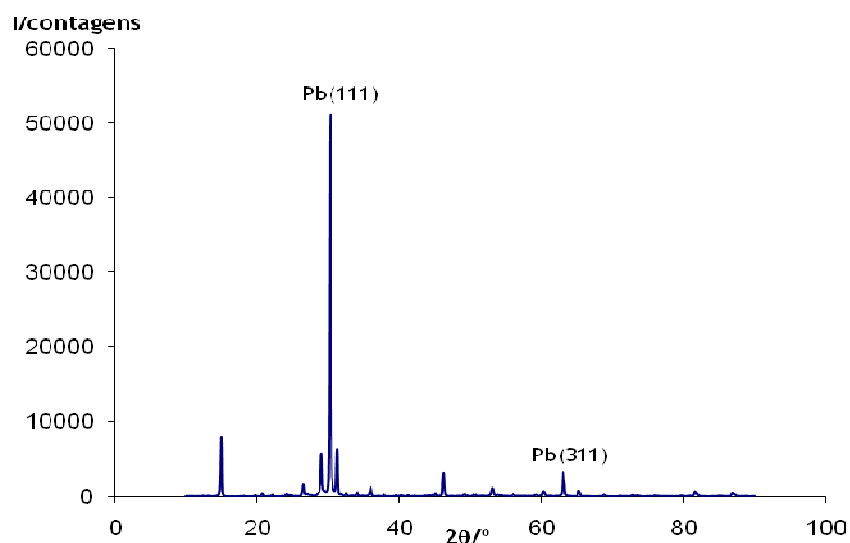


Figura 5.30 - Diffractograma de raios X do depósito obtido sobre o E_w (aço) a $E_{aplic} = -800$ mV.

5.1.2.2.1.3. Análise das soluções de electrodeposição

Foram retiradas amostras de 10 cm^3 da solução, com intervalos de tempo de uma hora, à semelhança do procedimento efectuado nas situações anteriores. A determinação do rendimento das remoções foi realizada por 2 métodos:

- Espectroscopia de Absorção Atómica
- Variação mássica dos eléctrodos

a) Espectroscopia de Absorção atómica

A partir da equação da recta de calibração obtida para as soluções padrão de chumbo (figura 5.22) e da leitura das absorvâncias das amostras das soluções retiradas ao longo dos ensaios de electrodeposição aos vários potenciais aplicados determinaram-se as concentrações das mesmas. Sempre que necessário procedeu-se à diluição das amostras de modo a que os valores de absorvância se encontrassem dentro do intervalo de linearidade da curva de calibração do metal. A partir desses valores determinou-se o rendimento da reacção aplicando mais uma vez a equação 5.1. Os resultados figuram respectivamente, nas tabelas 5.13 e 5.14.

Tabela 5.13 - Valores de absorvância, factor de diluição, concentração molar e rendimento da remoção para as soluções de chumbo a electrodepositar ao potencial - 500 mV.

Tempo/h	Absorvância/UA	Factor de diluição	[Pb ²⁺] /mol dm ⁻³	Rendimento/%
0	0,4023	1:201	0,0120	-
1	0,3077	1:101	0,0045	62,34
2	0,5830	1:101	0,0090*	25,75*
3	0,1313	1:101	0,0017	85,80

* Possível erro no factor de diluição.

Tabela 5.14 - Valores de absorvância, factor de diluição, concentração molar e rendimento da remoção para as soluções de chumbo a electrodepositar ao potencial - 800 mV.

Tempo/h	Absorvância/UA	Factor de diluição	[Pb ²⁺] /mol dm ⁻³	Rendimento/%
0	0,40233	1:201	0,0120	-
1	0,235	1:101	0,0034	72,01
2	0,03567	1:101	0,0002	98,53
3	0,31767	1:101	0,00005	99,61

Face aos valores da remoção de iões chumbo na solução obtidos para os 2 potenciais catódicos, numa célula de um compartimento, o potencial mais catódico parece aqui ser o mais favorável, obtendo-se uma remoção quase total ao fim das 3 h, assim como uma melhor definição da morfologia dos cristallitos.

b) Variação mássica dos eléctrodos

Neste estudo o cálculo do rendimento mássico da reacção teve em consideração o depósito de chumbo metálico sobre o eléctrodo de trabalho e os depósitos de óxido de chumbo obtidos nos eléctrodos auxiliares.

Na tabela 5.15 apresenta-se a massa teórica de Pb se o rendimento da remoção fosse 100%. Apresentam-se também, os valores dos rendimentos determinados por cálculo da variação da massa das placas antes e depois de sujeitas à deposição; na tabela apresenta-se a massa de Pb obtida sobre a placa de aço e a massa de Pb existente na massa de PbO₂ depositada sobre as placas de platina; a massa de chumbo removida será a soma destas 2 parcelas.

Verifica-se que o rendimento da deposição para o potencial mais catódico estudado foi o mais elevado, o que está de acordo com os resultados obtidos por análise das soluções por espectroscopia de absorção atómica. O rendimento de remoção do chumbo ao potencial

de -800 mV foi ligeiramente superior a 100%, provavelmente porque as amostras nem sempre se encontravam completamente secas, e o erro associado a essa situação foi mais notório neste resultado, embora para o potencial menos catódico a diferença dos resultados obtidos através dos dois métodos se verifique maior.

Tabela 5.15 - Determinação do rendimento mássico de remoção de iões chumbo em solução, em função do potencial aplicado.

$E_{\text{aplicado}}/\text{mV}$	$m(\text{Pb})_{\text{obtida}}/\text{g}$ no E_w	$m(\text{Pb})_{\text{obtida}}/\text{g}$ nos E_{aux}	$m(\text{Pb})_{\text{teórica}}/\text{g}$	Rendimento/%
-500	0,2486	0,1629	0,5201	79,11
-800	0,4591	0,0662	0,5201	100,99

5.1.2.2.2. Célula de 2 compartimentos

5.1.2.2.2.1. Estudos electroquímicos

Nesta secção apresentam-se os resultados da remoção de chumbo numa célula de 2 compartimentos separados por uma membrana, em que o cátodo de aço estava mergulhado na solução de iões chumbo e electrólito, acidificada a pH 3,5, e o ânodo de platina estava mergulhado numa solução só do electrólito, igualmente acidificada, (150 mL das respectivas soluções em cada compartimento). Os ensaios neste tipo de célula visavam estudar a possibilidade de remover todo o chumbo em solução, na forma de chumbo metálico sobre o cátodo. A montagem experimental é apresentada na figura 5.31.

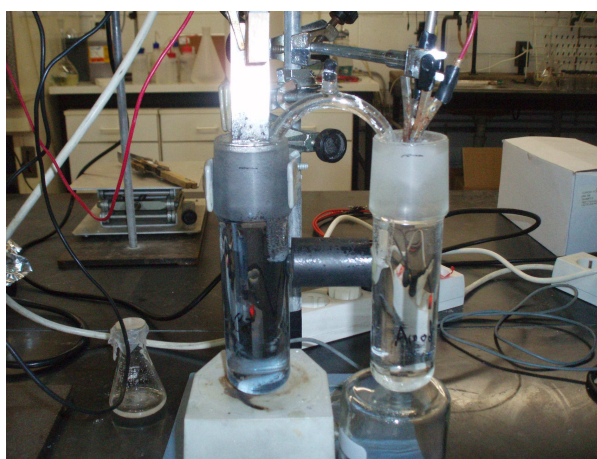


Figura 5.31 - Remoção de iões chumbo após três horas de deposição a potencial aplicado (-500 mV) em solução (PbCl_2 1×10^{-2} M + KCl 0,035 M) a pH=3,5.

Começou por se fazer um estudo voltamétrico do sistema correspondente à célula de 2 compartimentos, obtendo-se a curva de polarização apresentada na fig 5.32 e em que mais uma vez se verifica um aumento da corrente catódica para um potencial inferior a -350 mV, semelhante ao verificado na célula de 1 compartimento.

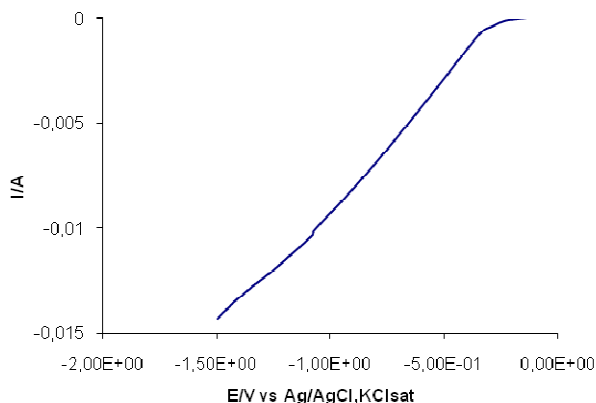


Figura 5.32 - Voltamograma do sistema Aço/(PbCl_2 1×10^{-2} M + KCl 0,035 M), a pH=3,5. Velocidade de varrimento = 20 mV s^{-1} . Célula de 2 compartimentos.

Realizaram-se 2 cronoamperometrias para os potenciais aplicados de -650 mV e -800 mV, cujos resultados constam das figuras 5.33 e 5.34. No ensaio a -650 mV houve interrupções, registaram-se várias situações de *overload* (sobrecarga), daí o cronoamperograma não se apresentar contínuo, mas repartido em 3 cronoamperogramas descontínuos, figura 5.33.

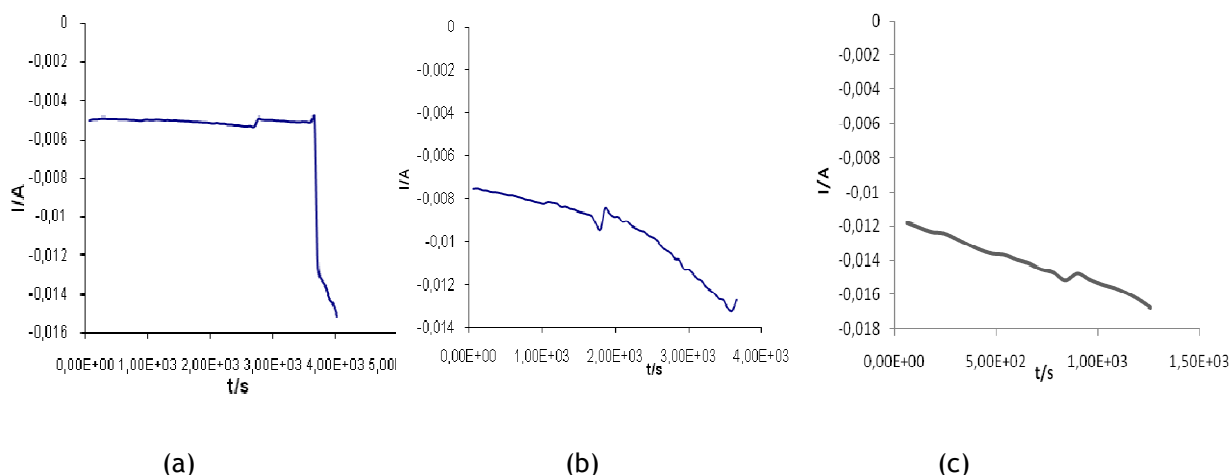


Figura 5.33 - Cronoamperogramas correspondentes à aplicação do potencial de -650 mV, de solução, (PbCl_2 1×10^{-2} M + KCl 0,035 M), a pH=3,5.

a) 1ª hora; b) 2ª hora; c) 22 min da 3ª hora

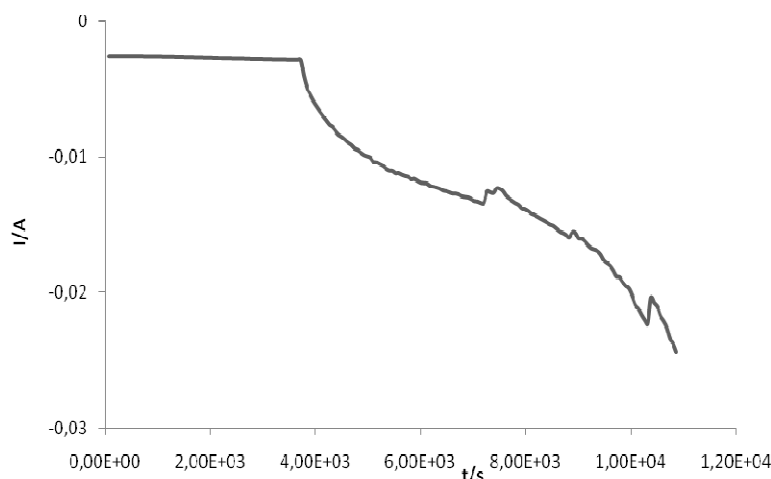


Figura 5.34 - Cronoamperograma correspondente à aplicação do potencial de - 800 mV, à solução, (PbCl_2 1×10^{-2} M + KCl 0,035 M), a pH=3,5.

Com o uso deste tipo de célula não se registou formação de óxido de chumbo nos eléctrodos auxiliares, para qualquer dos ensaios, como seria de prever; no entanto, a deposição do metal processou-se de forma mais lenta, embora progredindo de forma contínua. Também não se registou alteração de cor nas soluções durante a realização experimental.

Na fig 5.34, referente ao ensaio a -800 mV, pode observar-se que a corrente inicial se manteve mais ou menos constante durante a primeira hora de reacção, registando-se uma queda brusca logo após a primeira toma de amostra de solução, que coincidiu com a observação dos primeiros cristais de cor cinza brilhante, de metal depositado. Comparando os valores das intensidades das correntes nos ensaios a -800 mV, em célula de 1 compartimento e em célula de 2 compartimentos, verifica-se que as correntes na célula de 2 compartimentos são cerca de 10 vezes menores, o que seria de prever pois a ponte salina e a membrana serão resistências adicionais, que provocam quedas óhmicas, fazendo com que a difusão dos iões se faça com maior dificuldade na célula de 2 compartimentos.

5.1.2.2.2. Caracterização morfológica, química e estrutural do depósito

A identificação e caracterização do filme metálico depositado sobre a placa de aço, realizou-se com base nos resultados obtidos pelas diversas técnicas DRX, MEV e EDX.

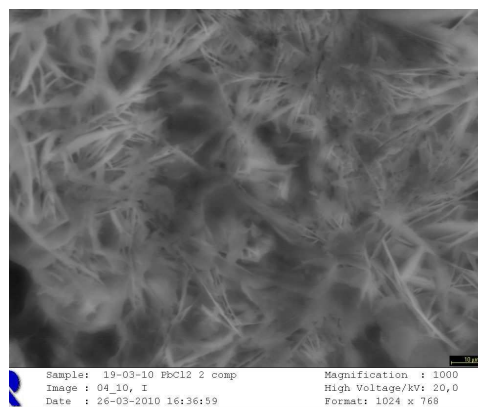
Na tabela 5.16 transcrevem-se os resultados fornecidos pela microanálise elementar por espectroscopia de dispersão de raios X, EDX. O teor em chumbo nos depósitos é baixo, relativamente aos ensaios em células de 1 compartimento; o teor em oxigénio é sempre pouco fiável e neste caso aparece um teor em carbono significativo, que poderia ser atribuído ao substrato dado que os filmes depositados parecem bem mais finos, no entanto, julga-se demasiado elevado para ser atribuído ao carbono existente no aço. Este valor fica

por explicar, embora se saiba que este é o elemento mais leve que pode ser detectado por este tipo de análise sempre associado a um elevado erro.

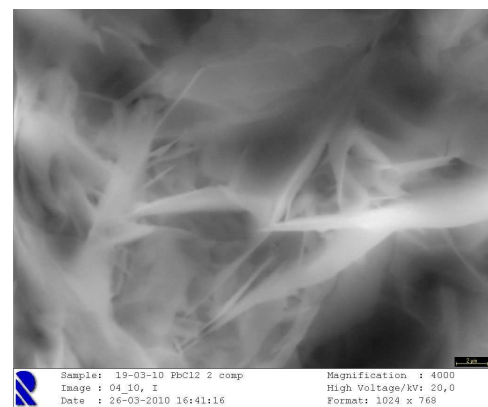
Tabela 5.16 - Análise elementar do depósito de chumbo sobre a placa de aço.

Potencial aplicado	Análise elementar (% atómica)			
	C	O	k	Pb
-650 mV	41,04	45,91	-	13,05
-800 mV	42,04	42,26	3,10	12,23

Nas figuras 5.35 e 5.36 estão representadas as imagens de MEV obtidas para o depósito sobre o aço, nas condições já referidas, da experiência.

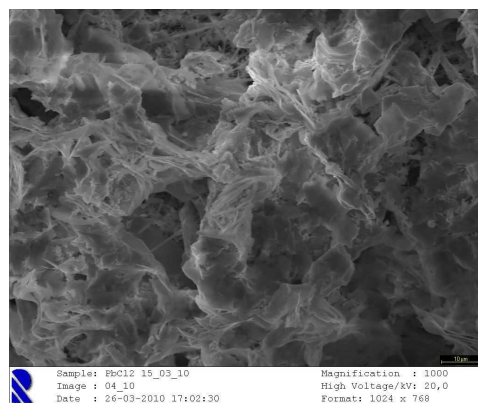


a)

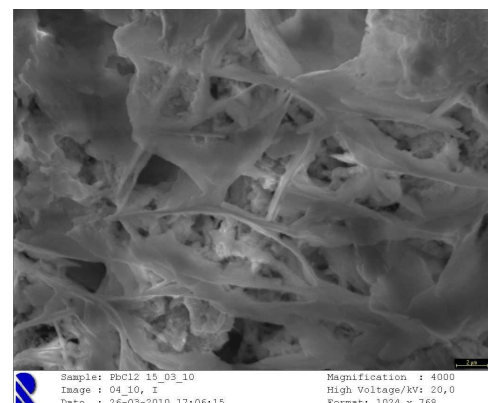


b)

Figura 5.35 - Micrografias do depósito de chumbo obtido ao potencial de -650 mV, no eléctrodo de aço. a) ampliação 1000X, b) ampliação 4000X.



a)



b)

Figura 5.36 - Micrografias do depósito de chumbo obtido ao potencial de -800 mV, no eléctrodo de aço. a) ampliação 1000X, b) ampliação 4000X.

Por análise das micrografias considera-se que no ensaio a potencial menos catódico a morfologia tipo “agulha” está mais bem definida, contrariamente ao verificado nos ensaios de célula de 1 compartimento, onde essa morfologia era mais bem definida para o

potencial mais catódico; de qualquer modo é difícil de fazer comparações dado que só um dos potenciais aplicados é que foi comum nos 2 tipos de ensaios.

Nas figuras 5.37 e 5.38 são apresentados os difractogramas dos depósitos obtidos sobre as placas de aço aos potenciais estudados.

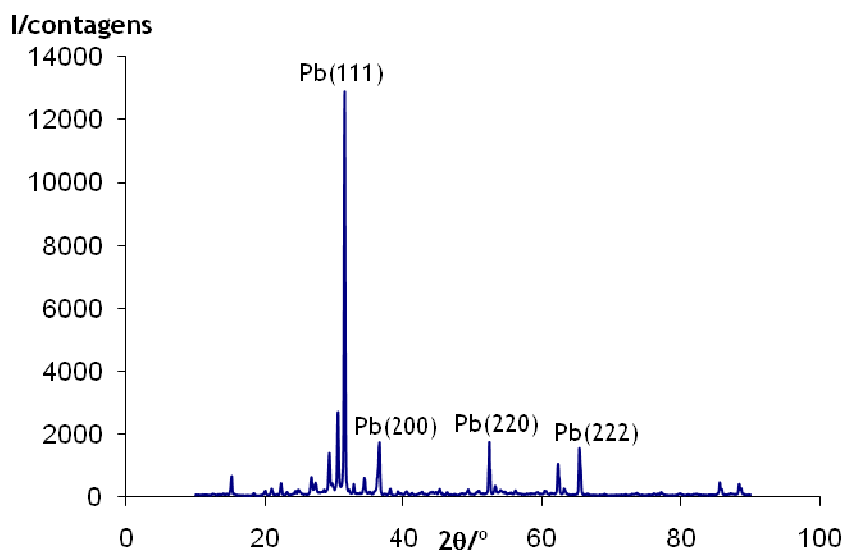


Figura 5.37 - Difractograma de raios X do depósito obtido sobre o E_w (aço) a $E_{aplic} = -650$ mV.

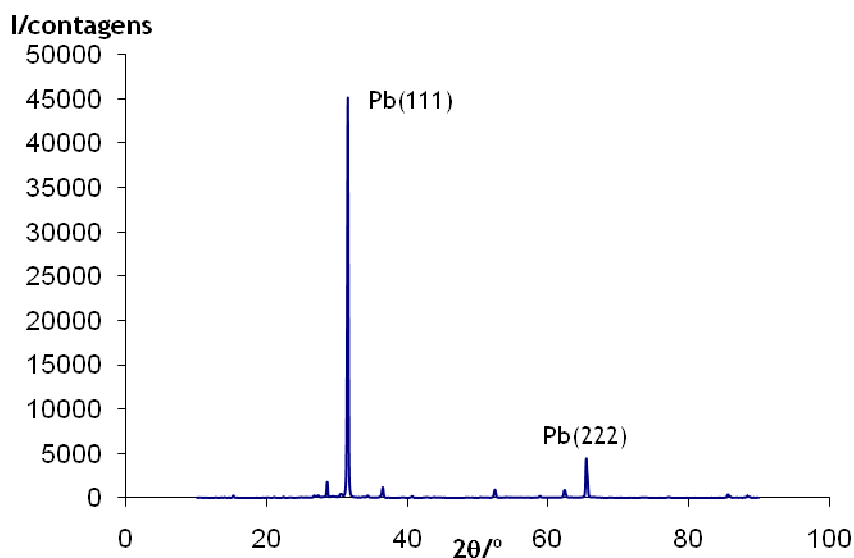


Figura 5.38 - Difractograma de raios X do depósito obtido sobre o E_w (aço) a $E_{aplic} = -800$ mV.

Por comparação dos picos observados experimentalmente nos difractogramas dos depósitos obtidos com os da base de dados, conclui-se que os depósitos correspondem a chumbo metálico, correspondente ao ficheiro PDF#04-0686 (anexo A), com estrutura cúbica e $a = 0,495$ nm.

5.1.2.2.3. Análise das soluções de electrodeposição

Foram retiradas amostras de 10 cm³ da solução, com intervalos de tempo de uma hora, à semelhança do procedimento efectuado nas situações anteriores. Na determinação do rendimento das reacções foram analisadas as amostras pelos métodos de:

- a) Espectroscopia de absorção atómica
- b) Variação mássica dos eléctrodos

a) Espectroscopia de absorção atómica

Utilizando a equação da recta de calibração da figura 5.22, e os valores das absorvâncias das amostras das soluções retiradas ao longo dos ensaios de electrodeposição aos potenciais aplicados, determinaram-se as concentrações das mesmas.

Sempre que necessário procedeu-se à diluição das amostras de modo a que os valores de absorvância se encontrassem dentro do intervalo de linearidade da curva de calibração do metal.

A partir desses valores determinou-se o rendimento da remoção do metal aplicando mais uma vez a equação 5.1. Os resultados figuram respectivamente, nas tabelas 5.17 e 5.18, para -650 mV e -800 mV, respectivamente.

Tabela 5.17 - Valores de absorvância, factor de diluição, concentração molar e rendimento da remoção de chumbo da solução de iões chumbo a electrodepositar ao potencial - 650 mV.

Tempo/h	Absorvância/UA	Factor de diluição	[Pb ²⁺] /mol dm ⁻³	Rendimento/%
0	0,40233	1:201	0,0121	-
1	0,72267	1:101	0,0112	7,14
2	0,6265	1:101	0,0096	19,93
3	0,5105	1:101	0,0078	35,36

Tabela 5.18 - Valores de absorvância, factor de diluição, concentração molar e rendimento da remoção do chumbo da solução de iões chumbo a electrodepositar ao potencial - 800 mV.

Tempo/h	Absorvância/UA	Factor de diluição	[Pb ²⁺] /mol dm ⁻³	Rendimento/%
0	0,40233	1:201	0,0121	-
1	0,748	1:101	0,0116	3,77
2	0,64533	1:101	0,0100	17,42
3	0,53633	1:101	0,0082	31,92

Comparando os resultados da remoção de íões chumbo aos 2 potenciais, o potencial de -650 mV, na célula de 2 compartimentos parece ser o mais favorável.

Comparando os resultados das remoções entre os obtidos na célula de 2 compartimentos e na de 1 único compartimento, pode afirmar-se que nesta última, o resultado foi muito melhor, verificando-se a remoção quase total do metal no término dos ensaios.

b) Variação mássica dos eléctrodos

Neste estudo o cálculo do rendimento mássico da reacção teve em consideração o depósito metálico sobre o eléctrodo de trabalho.

Na tabela 5.19 apresenta-se a massa teórica de Pb se o rendimento fosse 100% e a massa obtida experimentalmente por diferença da pesagem da placa de aço seca, antes e após a deposição. Apresentam-se também, os valores de rendimento determinados em função das massas.

Tabela 5.19 - Determinação do rendimento mássico de Pb, em função do potencial aplicado.

$E_{\text{aplicado}}/\text{mV}$	$m(\text{Pb})_{\text{obtida}}/\text{g}$ no E_w	$m(\text{Pb})_{\text{teórica}}/\text{g}$	Rendimento/%
-650	0,1132	0,3901	29,02
-800	0,1211	0,3901	31,04

Comparando os valores dos rendimentos das remoções do íão chumbo em solução, obtidos por análise das soluções por absorção atómica e por quantificação mássica dos depósitos nos cátodos, pode verificar-se que os valores não são muito díspares.

Retiram-se as seguintes conclusões, após comparação e análise dos resultados obtidos na electrodeposição do chumbo:

- O íão chumbo em solução é removido, nas células de 1 compartimento, quer na forma de chumbo metálico sobre o cátodo de aço, quer na forma de óxido de chumbo sobre os ânodos de platina.

- A morfologia da fase correspondente ao chumbo metálico apresenta predominantemente o aspecto de “agulhas”, enquanto a morfologia do óxido de chumbo se apresenta na forma de aglomerados granulares.

- Nos ensaios em células de 2 compartimentos, com vista a recuperar o chumbo só na forma metálica, verificou-se o pretendido, obtiveram-se só depósitos catódicos.

- Comparando o rendimento obtido, para o mesmo potencial aplicado de -800 mV, verificou-se que no final do ensaio na célula de 1 compartimentos a remoção foi quase total (99%) enquanto na célula de 2 compartimentos este ficou muito aquém do esperado.

- Embora os rendimentos baseados na medida das massas obtidas dos depósitos, seja menos fiável que as medidas de absorvâncias obtidas através de análise por espectroscopia de absorção atómica das soluções de electrodeposição, verificou-se que os valores não eram muito díspares.

- Dependendo da futura aplicação destes resultados a amostras reais e dado o chumbo ser um metal de alta toxicidade poderá ser importante otimizar ainda a remoção do mesmo, aumentando a duração dos ensaios, isto porque 1% de chumbo em solução nestas condições ainda corresponde a uma concentração de 10^{-4} M.

5.1.3 - Cádmi

Na recuperação do cádmio por redução catódica, utilizaram-se soluções aquosas de $[\text{CdSO}_4] = 3,4 \times 10^{-2}$ M, a vários potenciais.

5.1.3.1. Estudos electroquímicos

Procedeu-se ao traçado de uma voltametria linear de uma solução igual à que se iria usar na recuperação do metal e sob condições semelhantes aos estudos dos outros metais. O traçado do voltamograma linear, no intervalo de potenciais entre os 0 mV e -1200 mV, a uma velocidade de varrimento de $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, apresenta-se na figura 5.39.

Analisando a evolução do voltamograma, para potenciais mais negativos, observa-se um aumento da corrente catódica para potenciais inferiores a -600 mV, correspondente à redução do cádmio. Seleccionaram-se 3 potenciais a aplicar: -700 mV, -800 mV e -900 mV.

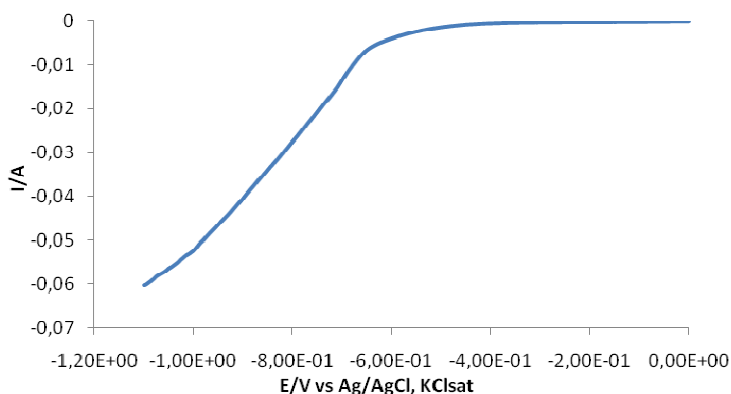


Figura 5.39 - Voltamograma do sistema Aço/ CdSO_4 ($3,4 \times 10^{-2}$ M + Na_2SO_4 0,035 M), a pH=3,5. Velocidade de varrimento = $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Realizaram-se seguidamente cronoamperometrias durante três horas, para os potenciais acima escolhidos. Nas figuras 5.40, 5.41 e 5.42 apresentam-se as variações da intensidade de corrente ao longo do tempo de redução do cádmio, nesses potenciais.

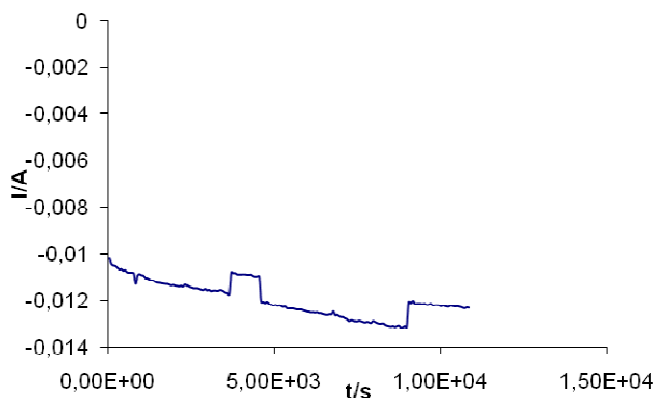


Figura 5.40 - Cronoamperograma correspondente à aplicação do potencial de -700 mV, a 200 mL de solução, (CdSO_4 $3,4 \times 10^{-2}$ M + Na_2SO_4 0,035 M), a pH=3,5.

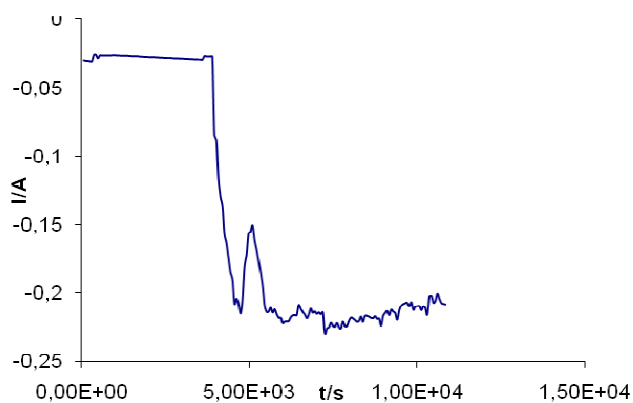


Figura 5.41 - Cronoamperograma correspondente à aplicação do potencial de -800 mV, a 200 mL de solução, (CdSO_4 $3,4 \times 10^{-2}$ M + Na_2SO_4 0,035 M), a pH=3,5.

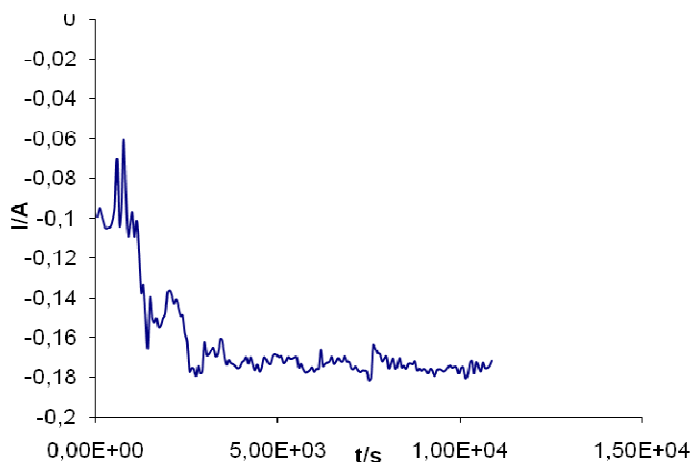


Figura 5.42 - Cronoamperograma correspondente à aplicação do potencial de -900 mV, a 200 mL de solução, (CdSO_4 $3,4 \times 10^{-2}$ M + Na_2SO_4 0,035 M), a pH=3,5.

No decorrer das remoções, pode observar-se que para $E_{\text{aplic}}=-700$ mV, a reacção se processou muito lentamente, situação que não se verifica aos outros dois potenciais aplicados.

O período de nucleação apresenta-se visivelmente ser de uma hora para cada uma das experiências, embora a $E_{\text{aplic}}=-800$ mV a massa depositada se vislumbre mais consistente. O metal depositado apresenta cor cinza, ramificado suspenso, conforme se apresenta na figura 5.43. Verifica-se que a maior variação de corrente se dá na 1ª hora dos ensaios (acompanhada do crescimento dos depósitos visíveis praticamente desde o início da reacção), como se pode observar nos cronoamperogramas, especialmente para os 2 potenciais mais catódicos, dado que para -700 mV a variação da corrente ao longo do ensaio não é tão significativa.



Figura 5.43 - Redução de cádmio sobre o aço após três horas de deposição a potencial aplicado (-800 mV) a partir de 200 mL de solução CdSO_4 $3,4 \times 10^{-2}$ M + Na_2SO_4 0,035 M) a pH=3,5.

Registou-se elevada libertação de hidrogénio junto do eléctrodo de trabalho para o potencial mais catódico, e menos intensa aos potenciais menos catódicos.

A agitação mecânica cujo objectivo é manter a homogeneidade da solução e melhorar a difusão das espécies, provocou desprendimento de ramificações de metal depositado, o que leva a concluir, até pelo aspecto volumoso do depósito em solução, que os depósitos são muito pouco densos e pouco aderentes ao substrato.

Na última hora de tempo reaccional a deposição foi mais lenta, verificando-se correntes constantes, nos vários ensaios a potenciais diferentes.

5.1.3.2. Caracterização morfológica, química e estrutural do depósito

A identificação e caracterização do filme metálico depositado sobre as placas de aço, foi também realizada com base nos resultados obtidos na aplicação das técnicas DRX, MEV e EDX.

Na tabela 5.20 apresentam-se os resultados obtidos na microanálise elementar, por EDX. Ao potencial menos catódico (-700 mV) a análise apresenta elementos que serão do substrato aço, provavelmente foi detectada uma zona mais fina do depósito ou este era mesmo mais fino do que os depósitos referentes aos outros potenciais mais catódicos. O teor em cádmio dos depósitos aumenta à medida que o potencial é mais catódico. Verifica-se a presença de algum enxofre que poderá provir do electrólito. O teor em oxigénio é elevado, podendo mais uma vez dever-se a águas de hidratação ou oxigénio atmosférico adsorvido, entre outros.

Tabela 5.20 - Análise elementar dos depósitos sobre as placas de aço.

Potencial aplicado	Análise elementar (% atómica)										
	O	Na	S	P	Cu	Pt	Pb	Cd	Cr	Fe	Ni
-700 mV	63,51	4,46	1,17	-	-	-	-	15,92	2,95	10,93	1,06
-800 mV	58,07	8,27	7,90	-	-	-	-	25,75	-	-	-
-900 mV	56,48	-	2,32	-	-	-	-	41,20	-	-	-

As figuras 5.44, 5.45 e 5.46, correspondem a imagens obtidas por MEV, ampliação 1000 e 2000, para os depósitos de cádmio sobre a placa de aço, aos potenciais referidos na tabela 5.20.

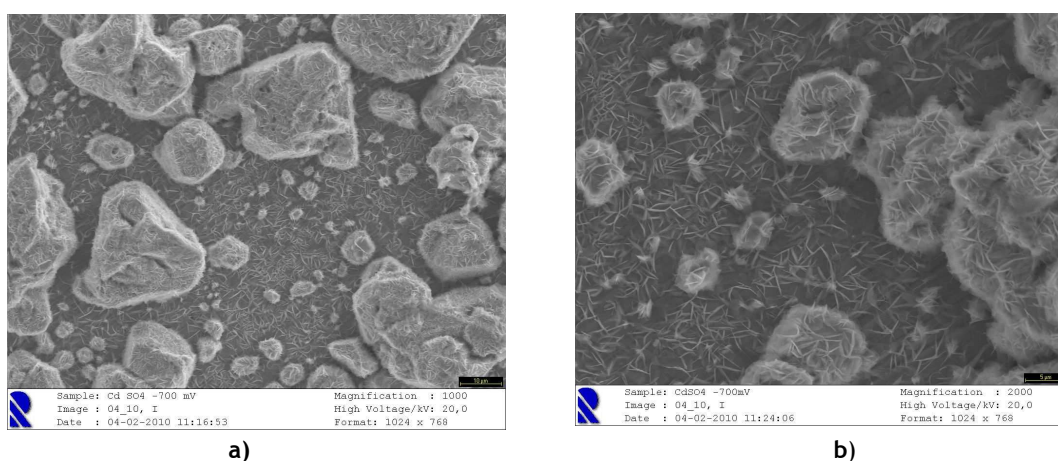
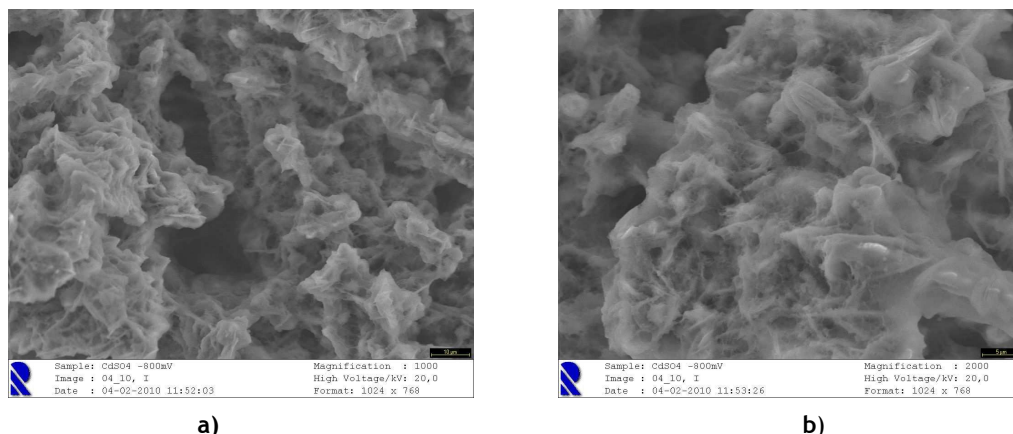


Figura 5.44 - Micrografias do depósito de cádmio obtido ao potencial de -700 mV, no eléctrodo de aço.
a) ampliação 1000X, b) ampliação 2000X.

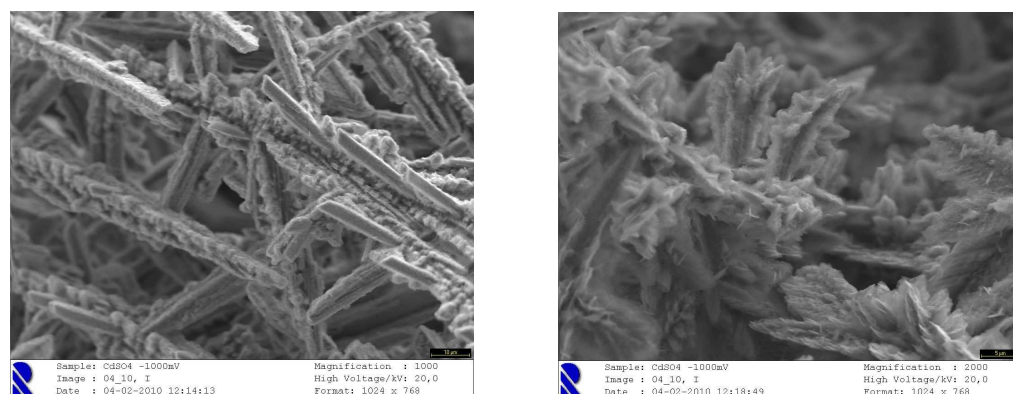


a)

b)

Figura 5.45 - Micrografias do depósito de cádmio obtido ao potencial de -800 mV, no eléctrodo de aço.

a) ampliação 1000X, b) ampliação 2000X.



a)

b)

Figura 5.46 - Micrografias do depósito de cádmio obtido ao potencial de -900 mV, no eléctrodo de aço.

a) ampliação 1000X, b) ampliação 2000X.

Por observação das micrografias obtidas, pode verificar-se que a morfologia dos depósitos, neste caso, é bastante dependente do potencial. O depósito ao potencial menos catódico parece apresentar-se ainda numa fase de crescimento pouco desenvolvida, daí na detecção na análise de EDX a presença de constituintes do aço; para o potencial intermédio o depósito já se apresenta mais denso mas com formas pouco definidas; finalmente para o potencial mais catódico estudado a morfologia é mais definida, apresentando estratificações. No entanto, este tipo de morfologia também parece menos aderente, tendo-se registado desprendimento de metal depositado com a agitação da solução.

Curiosamente, os pedaços desprendidos emergem junto do eléctrodo de trabalho e registou-se um aumento do seu tamanho, tendo aderido entre si.

Os difractogramas dos depósitos obtidos sobre as placas de aço apresentam-se nas figuras 5.47, 5.48 e 5.49.

Comparando os picos destes difractogramas com os difractogramas da base de dados, foi identificada a presença de cádmio metálico para os 3 depósitos, coincidindo a fase presente com o ficheiro PDF#05-0674 (anexo A), de estrutura hexagonal, $a=0,2979$ nm, $b=0,2979$ nm, $c=0,5618$ nm, $\alpha=\beta=90^\circ$ e $\gamma=120^\circ$. Identificam-se também os picos correspondentes ao substrato ao potencial menos catódico, não sendo estes tão facilmente detectáveis nos depósitos obtidos para os potenciais mais catódicos, por serem mais espessos. A identificação do aço fez-se por comparação com o difractograma experimental do aço (anexo A).

Conclui-se que o depósito é mais uniforme e espesso, sob o substrato, para potenciais mais catódicos.

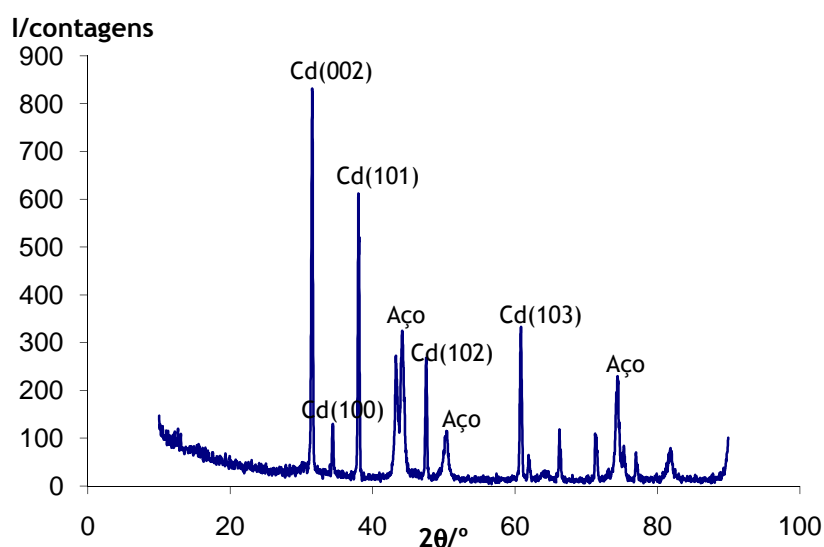


Figura 5.47 - Difractograma de raios X do depósito obtido a $E_{\text{aplic}} = -700$ mV.

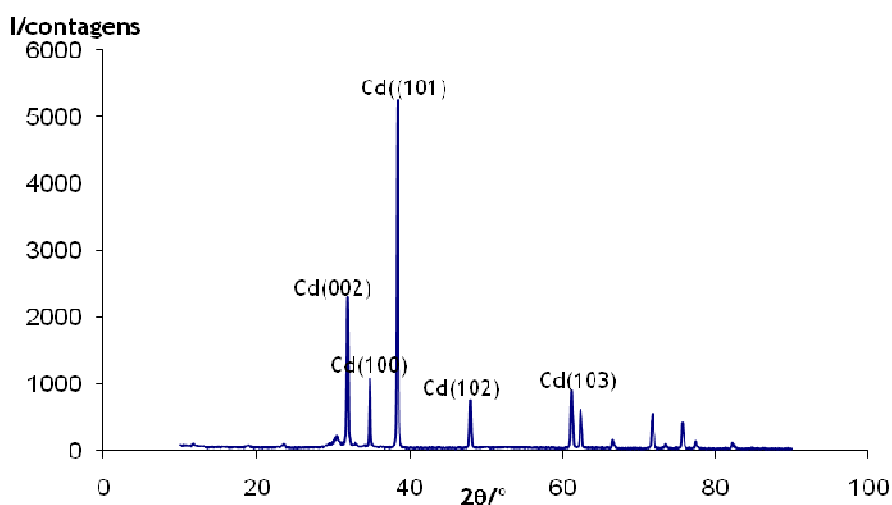


Figura 5.48 - Difractograma de raios X do depósito obtido a $E_{\text{aplic}} = -800$ mV.

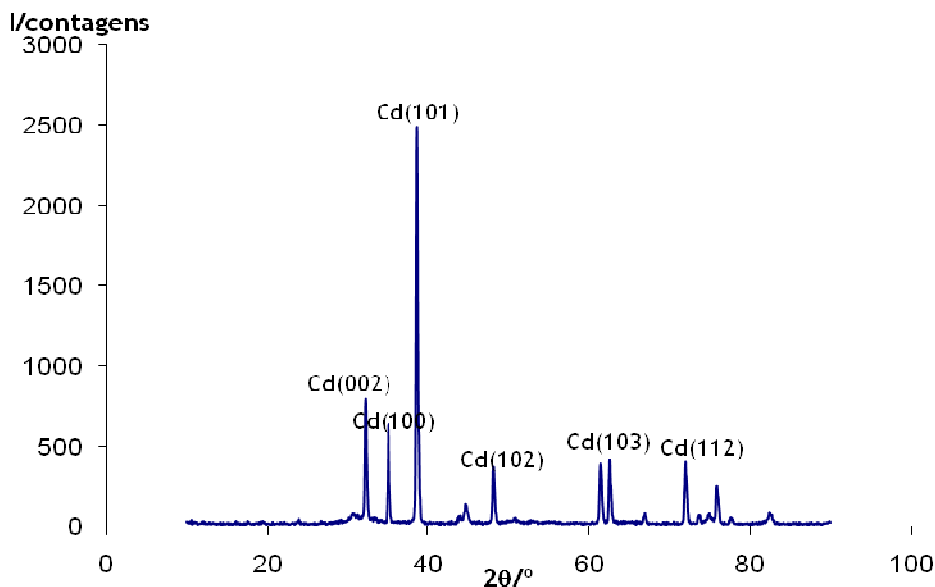


Figura 5.49 - Difractograma de raios X do depósito obtido a $E_{\text{aplic}} = -900$ mV.

5.1.3.3. Análise das soluções de electrodeposição

Foram retiradas amostras de 10 cm^3 da solução, com intervalos de tempo de uma hora, à semelhança do procedimento efectuado para os anteriores metais. A determinação do rendimento foi efectuada pelos métodos de:

- Espectroscopia de absorção atómica
- Variação mássica dos eléctrodos

a) Espectroscopia de absorção atómica

Prepararam-se soluções padrão, no intervalo de linearidade característico do metal cádmio para esta técnica (anexo B).

Na medição das absorvâncias correspondentes, obtiveram-se para as soluções padrão, os resultados que figuram na tabela 5.21, e a respectiva curva de calibração que consta na figura 5.50.

Tabela 5.21 - Valores de absorvância, obtidos por absorção atômica, para as soluções padrão de cádmio.

Padrão	Concentração [Cd^{2+}] /mol dm ⁻³	Absorvância a 228,8 nm
1	4,45E-07	0,0047
2	8,90E-07	0,015
3	4,45E-06	0,0843
4	8,90E-06	0,1623
5	1,78E-05	0,2897

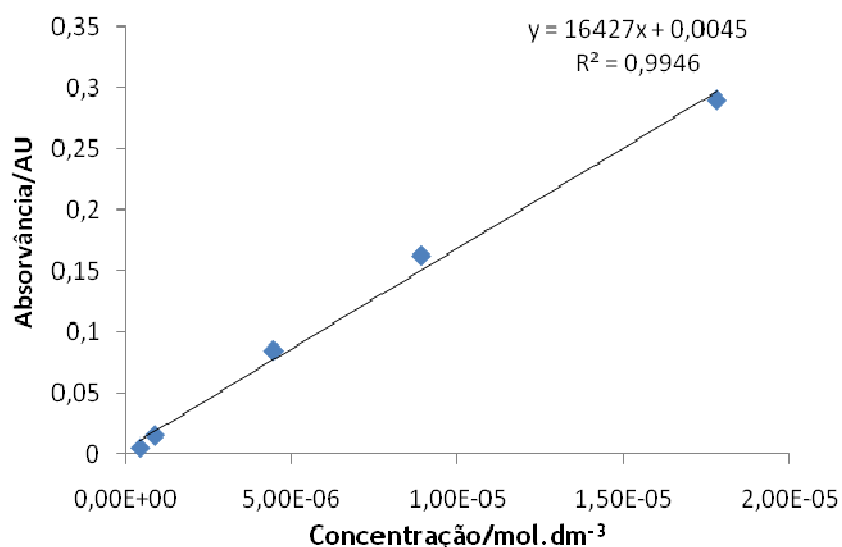


Figura 5.50 - Curva de calibração referente às soluções padrão de íon cádmio, traçada por medidas de absorção atômica.

A partir da equação da recta de calibração obtida e da leitura das absorvâncias das amostras das soluções retiradas ao longo dos ensaios de electrodeposição aos vários potenciais aplicados, determinaram-se as concentrações das mesmas.

Sempre que necessário procedeu-se à diluição das amostras de modo a que os valores de absorvância se encontrassem dentro do intervalo de linearidade da curva de calibração do metal.

A partir desses valores determinou-se o rendimento da remoção do metal aplicando mais uma vez a equação 5.1. Os resultados figuram nas tabelas 5.22 a 5.24.

Tabela 5.22 - Valores de absorvância, factor de diluição, concentração molar e rendimento de remoção de Cd referente à solução de cádmio a electrodepositar ao potencial de - 700 mV.

Tempo/h	Absorvância/UA	Factor de diluição	[Cd ²⁺] /mol dm ⁻³	Rendimento/%
0	0,2862	1:2000	0,0342	-
1	0,2260	1:2121	0,0285	16,61
2	0,2163	1:2121	0,02734	20,26
3	0,1918	1:2121	0,0242	29,50

Tabela 5.23 - Valores de absorvância, factor de diluição, concentração molar e rendimento de remoção de Cd referente à solução de cádmio a electrodepositar ao potencial de - 800 mV.

Tempo/h	Absorvância/UA	Factor de diluição	[Cd ²⁺] /mol dm ⁻³	Rendimento/%
0	0,2862	1:2000	0,0342	-
1	0,1993	1:2121	0,0251	26,66
2	0,1228	1:2121	0,0153	55,46
3	0,0180	1:2121	0,0017	64,92

Tabela 5.24 - Valores de absorvância, factor de diluição, concentração molar e rendimento de remoção de Cd referente à solução de cádmio a electrodepositar ao potencial de - 900 mV.

Tempo/h	Absorvância/UA	Factor de diluição	[Cd ²⁺] /mol dm ⁻³	Rendimento/%
0	0,2862	1:2000	0,0342	-
1	0,1993	1:1000	0,0098	71,42
2	0,1228	1:1000	0,0058	83,05
3	0,0180	1:1000	0,0025	92,58

b) Variação mássica dos eléctrodos

Após três horas de electrodeposição, secou-se a placa de aço com o metal depositado, na estufa, para posterior determinação do rendimento mássico da reacção. Sempre que foi visível a queda de material do depósito, principalmente no mais ramificado que ao se desprender ficava no fundo da célula, procedia-se a uma filtração da solução no final do ensaio e adicionavam-se esses fragmentos aos depósitos da placa para secagem e futura pesagem.

Na tabela 5.25 apresenta-se a massa teórica de Cd se o rendimento fosse 100% e a massa obtida experimentalmente por diferença da pesagem das placas de aço secas, antes e

após a deposição, apresentando-se também, os valores de rendimento da remoção do metal em solução.

Verifica-se que o rendimento da deposição para o potencial intermédio ($E_{\text{aplic}} = -800$ mV) foi o mais elevado.

Tabela 5.25 - Determinação do rendimento mássico de Cd, em função do potencial aplicado.

$E_{\text{aplicado}}/\text{mV}$	$m(\text{Cd})_{\text{obtida}}/\text{g}$	$m(\text{Cd})_{\text{teórica}}/\text{g}$	Rendimento/%
-700	0,0345	0,6348	5,43
-800	0,6166	0,6348	97,13
-900	0,5666	0,6348	89,26

Comparando os valores da remoção obtidos pelos 2 métodos, no final dos ensaios, pode-se, embora os valores não sejam muito concordantes, apontar para o potencial de -800 mV como o mais favorável. A remoção a este potencial parece ser de pelo menos 90 %, o que corresponde a uma boa remoção.

Em súmula pode concluir-se:

- O ião cádmio em solução é sempre removido, nas condições estudadas, na forma de cádmio metálico.
- Relativamente ao rendimento da remoção de cádmio em solução, verifica-se que o potencial intermédio estudado (-800 mV) parece o mais favorável.
- A morfologia e aderência dos depósitos de cádmio obtidos, parece ser bastante dependente do potencial aplicado, sendo mais ramificada e menos aderente para potenciais mais catódicos.
- Embora para -800 mV a remoção de 90% tenha sido bastante boa, seria conveniente aumentar o tempo de ensaio para tentar uma remoção ainda mais eficaz.
- Dependendo da futura aplicação destes resultados a amostras reais e dado o cádmio ser um metal de alta toxicidade poderá ser importante consoante as situações melhorar a remoção do mesmo.

5.1.4 - Zinco

No estudo da deposição do metal zinco por redução catódica, usou-se uma concentração do metal em solução $[\text{ZnSO}_4] = 1,5 \times 10^{-2}$ M e aplicaram-se 3 potenciais distintos.

5.1.4.1. Estudos Electroquímicos

Com a finalidade de seleccionar os potenciais de deposição catódica do zinco recorreu-se ao traçado de uma voltametria linear de uma solução igual à que se iria usar na recuperação do metal e sob agitação semelhante. Realizou-se o traçado do voltamograma linear, no intervalo de potenciais entre os 0 mV e -1500 mV, a uma velocidade de varrimento de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, cujo resultado é apresentado na figura 5.51.

Analisando a evolução do voltamograma verifica-se a presença de vários patamares correspondentes a correntes catódicas. Dado que só é previsível que o zinco (II) passe a zinco metálico, apenas um dos patamares é que seria de atribuir a esta redução. Tendo em conta que na ausência de metais que possam ser reduzidos a potenciais menos catódicos, o sulfato existente em solução também poderá sofrer várias reduções segundo o diagrama de Latimer do enxofre (*Anexo D*), julga-se que alguns destes patamares possam ser atribuídos a essas reduções, e a adsorções de hidrogénio para potenciais mais catódicos. As densidades de corrente variaram entre 0 e -20 mA cm^{-2} .

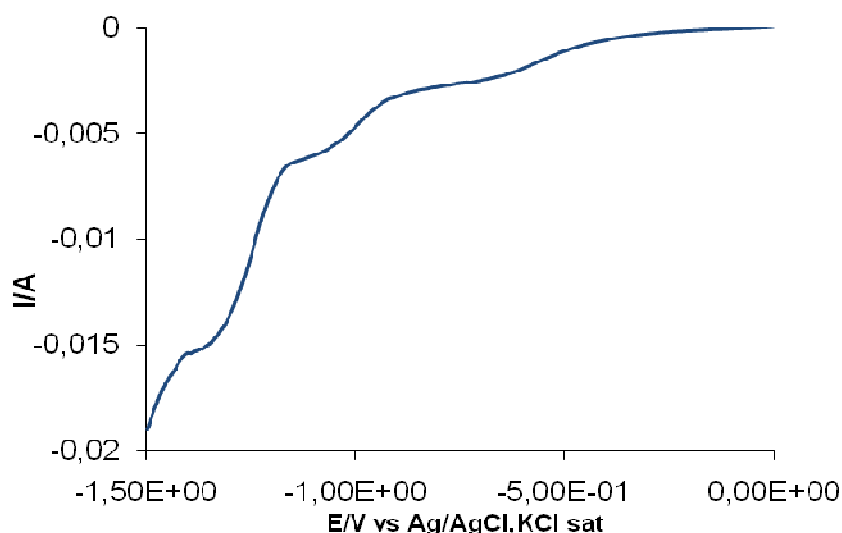


Figura 5.51 - Voltamogramas do sistema Aço/(ZnSO_4 $1,5 \times 10^{-2} \text{ M}$ + Na_2SO_4 $0,035 \text{ M}$), a $\text{pH}=3,5$.
Velocidade de varrimento = 20 mV s^{-1} .

Dada a presença dos patamares supracitados no voltamograma, que dificultaram a selecção do potencial a partir do qual o zinco se reduziria e tendo em conta valores publicados (Pourbaix, 1963), (Comninellis, 1999), foram seleccionados 3 potenciais a estudar -1200 mV, -1300 mV e -1400 mV. Realizaram-se cronoamperometrias durante três horas, para os potenciais indicados, sendo apresentados os resultados nas figuras 5.52, 5.53 e 5.54.

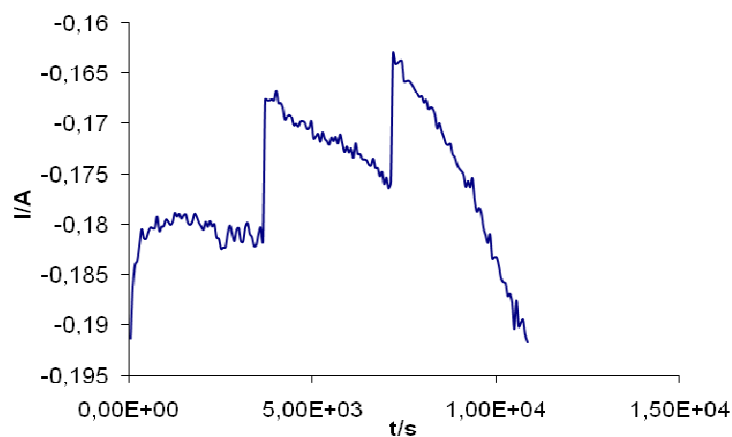


Figura 5.52 - Cronoamperograma correspondente à aplicação do potencial de -1200 mV, a 200 mL de solução, (ZnSO_4 $1,5 \times 10^{-2}$ M + Na_2SO_4 0,035 M), a pH=3,5.

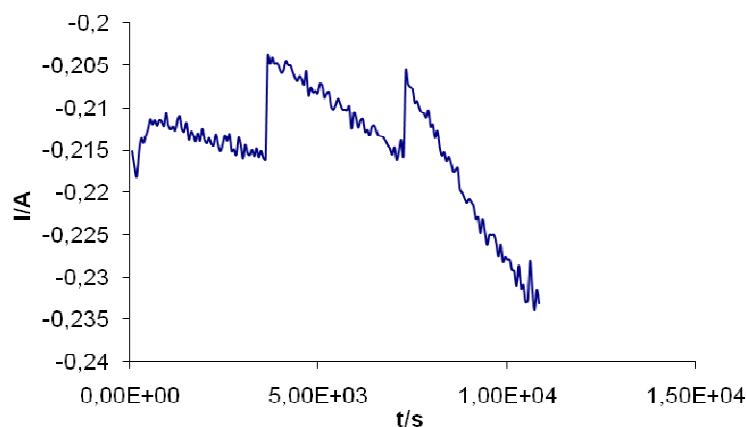


Figura 5.53 - Cronoamperograma correspondente à aplicação do potencial de -1300 mV, a 200 mL de solução, (ZnSO_4 $1,5 \times 10^{-2}$ M + Na_2SO_4 0,035 M), a pH=3,5.

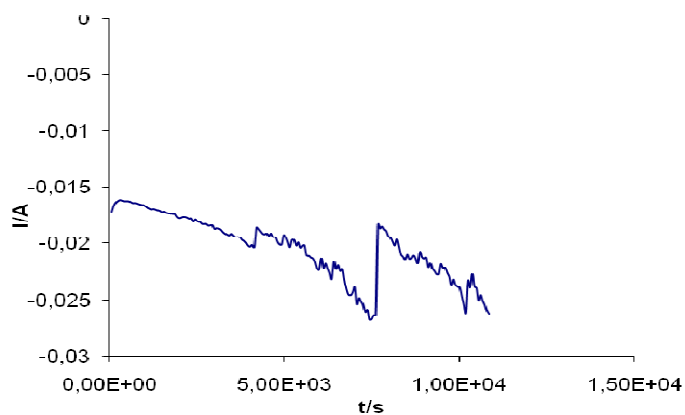


Figura 5.54 - Cronoamperograma correspondente à aplicação do potencial de -1400 mV, a 200 mL de solução, (ZnSO_4 $1,5 \times 10^{-2}$ M + Na_2SO_4 0,035 M), a pH=3,5.

Observou-se, nos primeiros minutos de reacção, grande libertação de gás junto dos três eléctrodos, a qualquer um dos potenciais aplicados, hidrogénio no aço e oxigénio nos eléctrodos de platina. Esta libertação de gás diminuiu de velocidade após um intervalo de tempo de 10 a 15 minutos, mas manteve-se até final da reacção. A corrente inicial registada manteve-se aproximadamente constante durante a primeira hora de reacção.

A camada de metal depositada tornou-se mais espessa e menos uniforme após a primeira hora de reacção, registando-se zonas de crescimento suspensas da camada inicial, conforme se ilustra na figura 5.55.



Figura 5.55 - Redução do zinco sobre aço, após três horas de aplicação de potencial (-1200 mV) em 200 mL de solução ($1,5 \times 10^{-2}$ M ZnSO_4 + 0,035 M Na_2SO_4), a pH=3,5.

Da análise visual, no decorrer das experiências, pode constatar-se que ao potencial de -1200 mV, a camada de depósito obtida era mais uniforme e compacta, relativamente aos outros dois potenciais. A $E_{\text{aplic}} = -1400$ mV, a agitação mecânica provoca desprendimento de pequenas partículas de depósito suspensas da camada inicial, permitindo concluir que a deposição é menos aderente com o aumento do valor do potencial catódico aplicado.

5.1.4.2. Caracterização morfológica, química e estrutural do depósito

Os filmes dos depósitos obtidos neste metal foram também sujeitos a análise pelas técnicas de DRX, MEV e EDX.

A microanálise elementar por raios X, forneceu os resultados apresentados na tabela 5.26, para cada um dos potenciais aplicados. A análise aos depósitos sobre as placas apresenta também constituintes do aço e o teor mais elevado em zinco verifica-se para o potencial menos catódico, o que poderá indicar que o aumento da libertação de hidrogénio para potenciais mais catódicos, em simultâneo com a redução do metal, prejudicará a remoção do zinco em solução. O teor em enxofre nos depósitos é baixo pelo que as reduções do sulfato em solução atribuídas aos patamares do voltamograma corresponderão a espécies solúveis e portanto em solução.

Tabela 5.26 - Análise elementar do depósito sobre a placa de aço, aos diversos potenciais.

Potencial aplicado	Análise elementar (% atómica)						
	O	S	Cr	Mn	Fe	Ni	Zn
- 1200 mV	5,65	-	5,50	1,77	12,45	2,44	72,19
- 1300 mV	13,21	-	4,30	-	12,96	1,84	67,69
- 1400 mV	50,61	0,66	6,84	0,72	22,31	2,52	16,34

As imagens de MEV apresentadas nas figuras 5.56, 5.57 e 5.58, correspondem a micrografias do depósito obtido a cada um dos três potenciais aplicados, ampliados 1000 e 4000 vezes. Pode observar-se que para potenciais mais catódicos a morfologia apresenta-se com cristalitos menos desenvolvidos, e o filme tem uma morfologia pouco definida. Este facto deve-se à elevada libertação de hidrogénio e já tem sido verificado por outros autores (Comninellis, 1999).

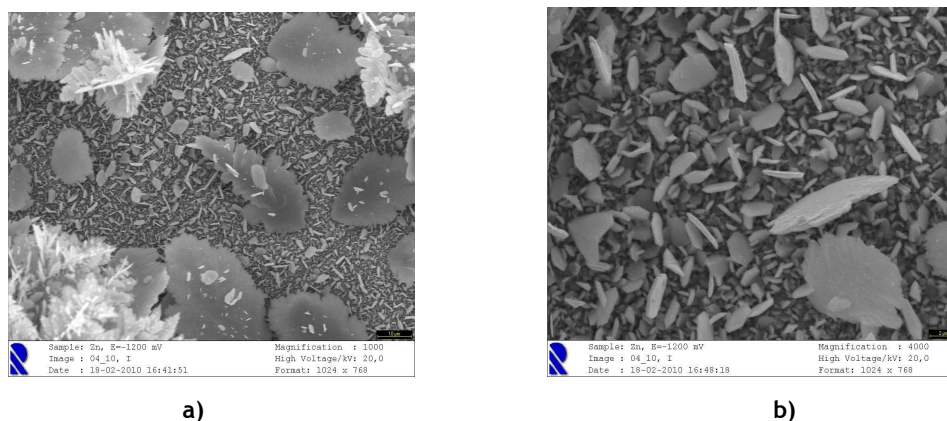


Figura 5.56 - Micrografias do depósito de zinco obtido ao potencial de -1200 mV, no eléctrodo de aço.

a) ampliação 1000X, b) ampliação 4000X.

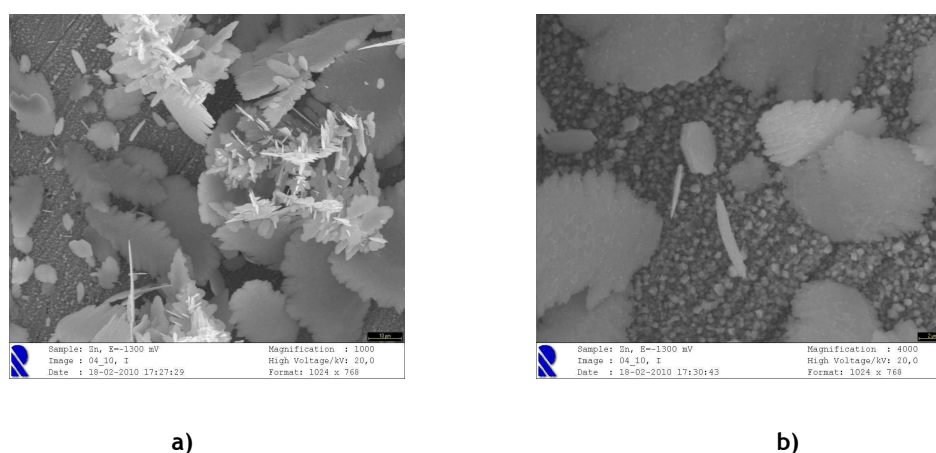
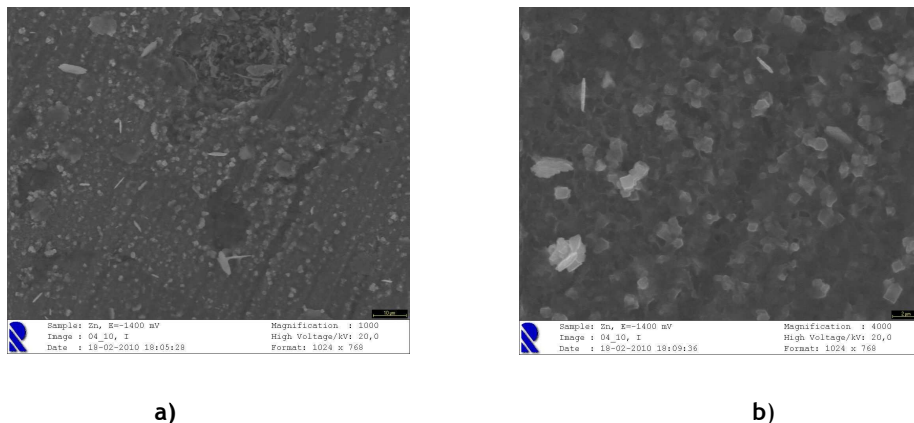


Figura 5.57 - Micrografias do depósito de zinco obtido ao potencial de -1300 mV, no eléctrodo de aço.

a) ampliação 1000X, b) ampliação 4000X.



a)

b)

Figura 5.58 - Micrografias do depósito de zinco obtido ao potencial de -1400 mV, no eléctrodo de aço.
a) ampliação 1000X, b) ampliação 4000X.

Nas figuras 5.59, 5.60 e 5.61, constam os difractogramas dos depósitos obtidos sobre o aço, a cada um dos potenciais aplicados.

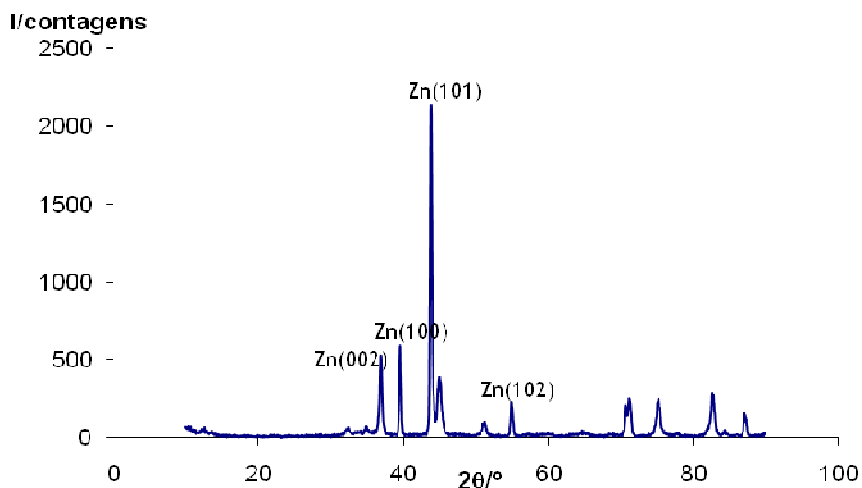


Figura 5.59 - Difractograma de raios X do depósito de zinco obtido a Eaplic= -1200 mV.

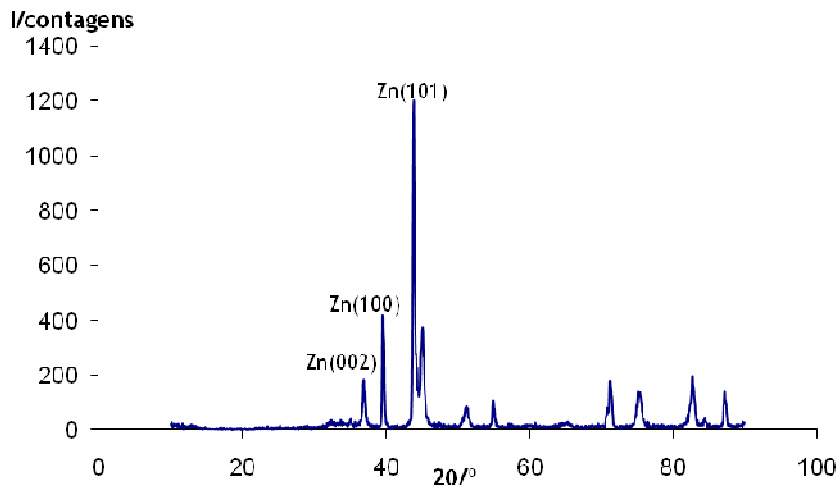


Figura 5.60 - Difractograma de raios X do depósito de zinco obtido a Eaplic= -1300 mV.

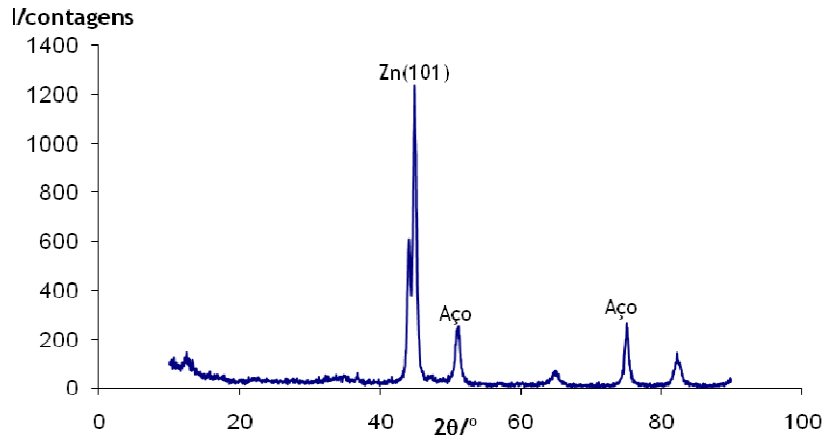


Figura 5.61 - Diffractograma de raios X do depósito de zinco obtido a Eaplic= -1400 mV.

Da análise dos diffractogramas e comparando com os ficheiros da base de dados da difracção de raios X referente ao *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)* pode chegar-se à conclusão que o depósito obtido é zinco, uma vez que os diffractogramas coincidem com os da file PDF#04-0831 (Anexo A), de estrutura hexagonal, $a=0,2665$ nm, $b=0,2665$ nm, $c=0,4947$ nm, $\alpha=\beta=90^\circ$ e $\gamma=120^\circ$.

5.1.4.3. Análise das soluções de electrodeposição

Foram retiradas amostras de 10 cm^3 da solução, com intervalos de tempo de uma hora. A determinação do rendimento das reacções foi efectuada pelos métodos de:

- Espectroscopia de absorção atómica
- Variação mássica dos eléctrodos

a) Espectroscopia de absorção atómica

Prepararam-se soluções padrão, no intervalo de linearidade característico do metal zinco, para esta técnica (anexo B). Na medição das absorvâncias correspondentes, obtiveram-se os resultados que figuram na tabela 5.27, e a respectiva curva de calibração consta da figura 5.62.

Tabela 5.27 - Valores de absorvância, obtidos por absorção atômica, para as soluções padrão de zinco.

Padrão	Concentração [Zn] /mol dm ⁻³	Absorvância a 213,9 nm/UA
1	7,64E-07	0,0133
2	1,53E-06	0,0236
3	7,64E-06	0,1183
4	1,53E-05	0,2273
5	3,06E-05	0,3977

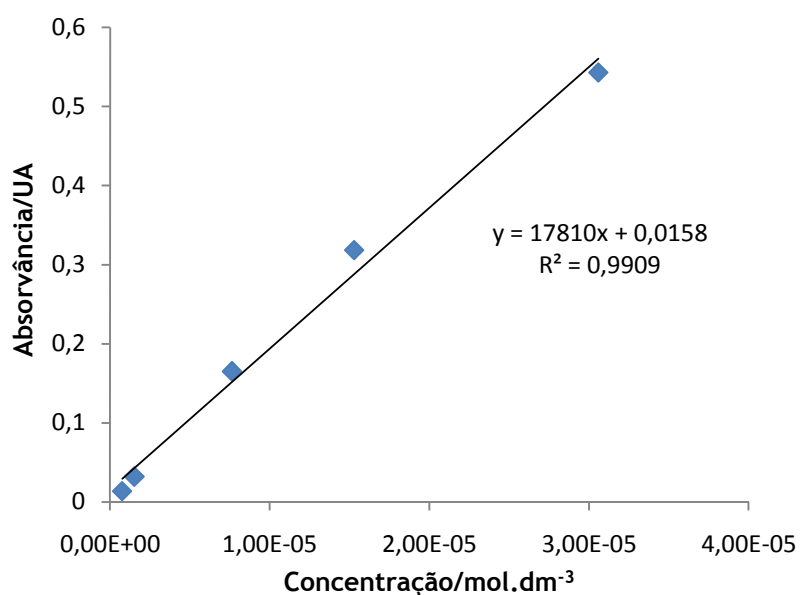


Figura 5.62 - Curva de calibração referente a soluções padrão de ião zinco, obtida por medidas de absorção atômica.

A partir da equação da recta obtida e da leitura das absorvâncias das amostras das soluções, retiradas ao longo dos ensaios de electrodeposição aos vários potenciais aplicados, determinaram-se as concentrações das mesmas. Sempre que necessário procedeu-se à diluição das amostras de modo a que os valores de absorvância se encontrassem dentro do intervalo de linearidade da curva de calibração do metal.

A partir desses valores determinou-se o rendimento da remoção do metal aplicando mais uma vez a equação 5.1. Os resultados figuram respectivamente, nas tabelas 5.28 a 5.30.

Tabela 5.28 - Valores de absorvância, factor de diluição, concentração molar e rendimento da remoção de Zn referente à solução de zinco a electrodepositar a -1200 mV.

Tempo/h	Absorvância/UA	Factor de diluição	[Zn ²⁺] /mol dm ⁻³	Rendimento/%
0	0,2723	1:1000	0,0144	-
1	0,2267	1:1000	0,0118	17,78
2	0,1973	1:1000	0,0101	29,24
2,5	0,1917	1:1000	0,0099	31,42

Tabela 5.29 - Valores de absorvância, factor de diluição, concentração molar e rendimento da remoção de Zn referente à solução de zinco a electrodepositar a -1300 mV.

Tempo/h	Absorvância/UA	Factor de diluição	[Zn ²⁺] /mol dm ⁻³	Rendimento/%
0	0,2723	1:1000	0,0144	-
1	0,2260	1:1000	0,0118	18,05
2	0,2163	1:1000	0,0113	21,83
3	0,1757	1:1000	0,0090	37,66

Tabela 5.30 - Valores de absorvância, factor de diluição, concentração molar e rendimento da remoção de Zn referente à solução de zinco a electrodepositar a E_{aplic} = -1400 mV.

Tempo/h	Absorvância/UA	Factor de diluição	[Zn ²⁺] /mol dm ⁻³	Rendimento/%
0	0,2723	1:1000	0,0144	-
1	0,2303	1:1000	0,0120	16,37
2	0,2213	1:1000	0,0115	19,88
3	0,193	1:1000	0,0099	30,92

O potencial para o qual se verificou maior remoção do metal foi o de -1300 mV; no entanto, para potenciais mais catódicos a elevada formação de hidrogénio será prejudicial.

b) Variação mássica dos eléctrodos

Após três horas de electrodeposição, secou-se a placa de aço com o metal depositado, na estufa, para posterior determinação do rendimento mássico da reacção.

Na tabela 5.31 apresenta-se a massa teórica de Zn se o rendimento fosse 100% e a massa obtida experimentalmente por diferença da pesagem da placa de aço seca, antes e após a deposição e apresentam-se também, os valores do rendimento mássico das remoções estudadas.

Verifica-se que o rendimento da deposição para o potencial intermédio (E_{aplic} = -1300 mV) foi o mais elevado, o que está em acordo com os resultados obtidos por análise das soluções por espectroscopia de absorção atómica.

Tabela 5.31 - Determinação do rendimento mássico de Zn, em função do potencial aplicado.

$E_{\text{aplicado}}/\text{mV}$	$m(\text{Zn})_{\text{obtida}}/\text{g}$	$m(\text{Zn})_{\text{teórica}}/\text{g}$	Rendimento/%
-1200	0,0241	0,0748	32,22
-1300	0,0305	0,0748	40,78
-1400	0,015	0,0748	20,05

Retiram-se as seguintes conclusões:

- O ião zinco em solução é sempre removido, nas condições estudadas, na forma de zinco metálico.

- Relativamente ao rendimento da remoção de zinco em solução, verifica-se que o potencial intermédio estudado (-1300 mV) parece ser o mais favorável.

- A melhor remoção obtida a -1300 mV é de cerca de 40%, quer pelos resultados da análise das soluções quer pela pesagem dos depósitos nas placas.

- A morfologia dos depósitos de zinco obtidos parece ser bastante dependente do potencial aplicado, sendo menos definida para potenciais mais catódicos onde a libertação de hidrogénio também é mais elevada.

A reacção de formação de hidrogénio é muito extensa a estes potenciais bastante catódicos, competindo com a redução do ião zinco a zinco e conduzindo a uma baixa remoção deste metal.

5.2. Recuperação de metais em soluções modelo contendo vários iões metálicos

Nesta segunda parte do capítulo, apresentam-se os resultados referentes aos ensaios de electrodeposição a partir de soluções mistas, isto é, soluções preparadas com os quatro metais, estudados em separado previamente, mantendo constantes as condições experimentais de temperatura, agitação, pH e volume, referidas nos estudos anteriores.

Usou-se uma célula electroquímica de um compartimento, e os eléctrodos foram os semelhantes aos dos ensaios anteriores. A solução de electrólito utilizado foi $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 5\text{g/L}$, e optou-se por usar igual concentração para os metais em solução: $[\text{ZnSO}_4] = [\text{CuSO}_4] = [\text{CdSO}_4] = [\text{PbCl}_2] = 0,01\text{ M}$. No entanto, ao misturar os sais verificou-se formação de precipitado, e após agitação durante algumas horas da solução, procedeu-se a filtração da mesma. As reais concentrações dos metais da solução serão avaliadas posteriormente recorrendo a análise por espectroscopia de absorção atómica.

5.2.1. Estudos Electroquímicos

Procedeu-se ao traçado do voltamograma linear, com varrimento de potenciais entre os 0 mV e -2000 mV, a uma velocidade de varrimento de $0,025 \text{ mV s}^{-1}$, com a finalidade de determinar os potenciais mais indicados para a deposição de cada metal, em solução multicomponente. O resultado apresenta-se na figura 5.63, registando-se a presença de vários patamares correspondentes às reduções dos iões metálicos dissolvidos: cobre, chumbo, cádmio e zinco.

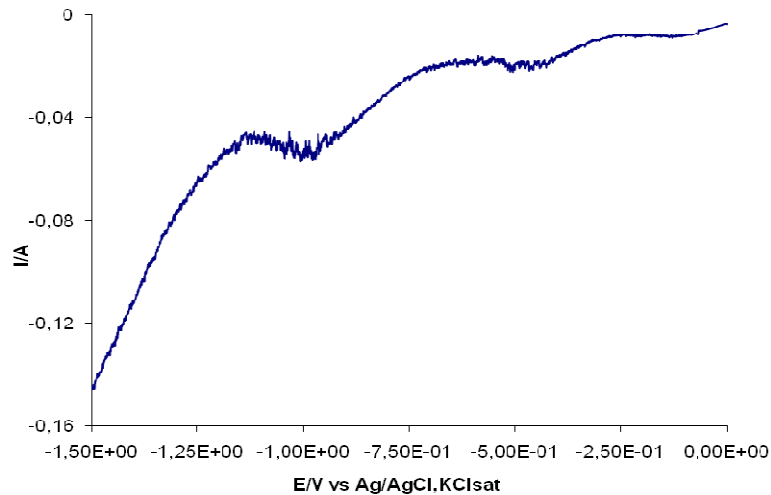


Figura 5.63 - Voltamograma linear do sistema Aço/solução multicomponente, a $\text{pH}=3,5$. Velocidade de varrimento = $0,025 \text{ mV s}^{-1}$. $E_{\text{inicial}}=0 \text{ V}$.

Procedeu-se também ao traçado do voltamograma cíclico para uma solução idêntica com os 4 iões metálicos (figura 5.64).

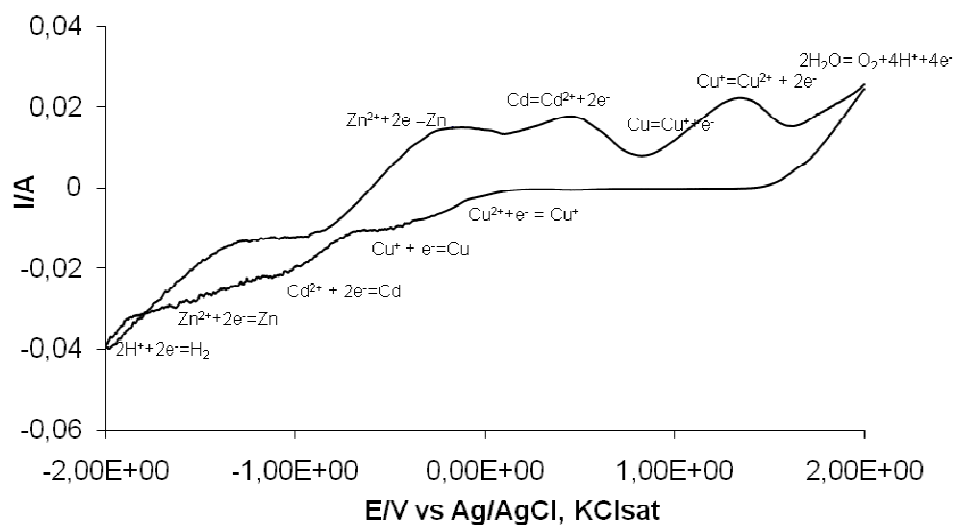


Figura 5.64 - Voltamograma cíclico do sistema Aço/solução multicomponente, a $\text{pH}=3,5$. Velocidade de varrimento = $0,025 \text{ mV.s}^{-1}$, $E_{\text{inicial}}=0 \text{ V}$.

Por análise da figura 5.64 e tendo em conta o potencial a que cada metal apresentou melhor rendimento de recuperação, quando em solução de um só metal, seleccionaram-se os potenciais catódicos de -100 mV, -500 mV, -800 mV e -1300 mV, com vista a verificar se a estes potenciais seria possível fazer uma remoção selectiva dos vários metais.

Realizaram-se cronoamperometrias para cada um dos potenciais indicados. Na figura 5.65 apresentam-se os cronoamperogramas correspondentes aos potenciais seleccionados. As 4 cronoamperometrias foram feitas a partir da mesma solução, correspondendo a solução inicial do 2º potencial (-500 mV) à solução final do 1º potencial (-100 mV) e assim sucessivamente. As placas de aço foram substituídas a cada início da cronoamperometria, nunca se tendo verificado depósitos anódicos.

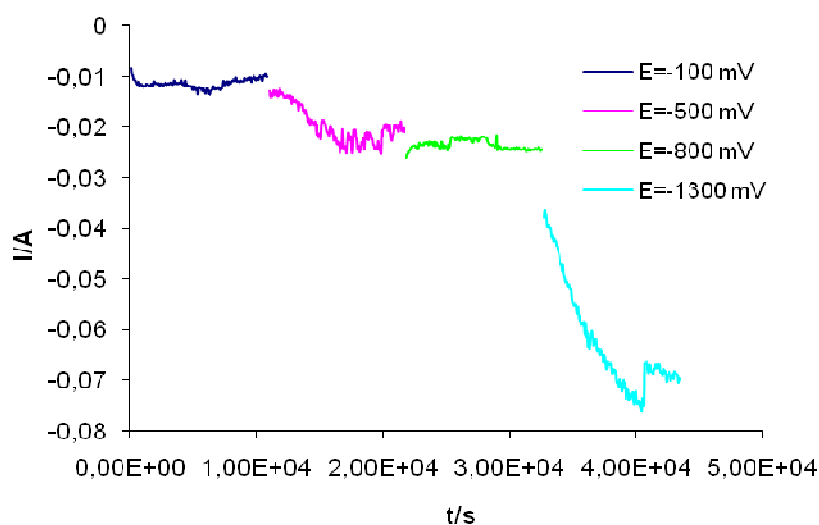


Figura 5.65 - Cronoamperograma correspondentes às 4 cronoamperometrias sucessivas da solução dos 4 metais.

Assim, para o $E_{\text{aplicado}} = -100$ mV, verificou-se que após alguns minutos de reacção, o eléctrodo de trabalho estava coberto de uma película de tonalidade acobreada, brilhante e metálica, que após uma hora de deposição se apresentava uniforme e definida. Esta foi aumentando de espessura ao longo do período das três horas de estudo de deposição.

Na aplicação do potencial -500 mV, observou-se que a tonalidade da camada inicialmente depositada sobre o eléctrodo de trabalho correspondia ainda à presença do metal cobre, escureceu rapidamente. A película metálica obtida foi aumentando de espessura até final da reacção, e a tonalidade escura da mesma, permite concluir que se trata ou da presença de outro metal, ou que o cobre tenha depositado noutra forma que não a metálica.

Para o $E_{\text{aplicado}} = -800$ mV, detectou-se elevada libertação de gás junto dos eléctrodos de trabalho e auxiliares, desde o início da reacção. O período de nucleação foi muito

pequeno, e a película metálica formada sobre o eléctrodo de trabalho, adquiriu tonalidade bastante escura. Neste valor de potencial a reacção deu-se de forma rápida, comparativamente aos potenciais anteriores. Referir que o volume de solução é também muito inferior ao inicial, dado as amostras retiradas de hora a hora para análise por absorção atómica.

Na aplicação do $E_{\text{aplicado}} = -1300$ mV, os resultados foram semelhantes aos obtidos ao potencial anteriormente aplicado, no entanto, a formação da película metálica foi ainda mais rápida, e a espessura da mesma mais uniforme e consistente.

5.2.2. Caracterização morfológica, química e estrutural dos depósitos

Com o objectivo de identificar e caracterizar o filme depositado sobre a placa de aço, procedeu-se à análise do mesmo pelas técnicas de DRX, MEV e EDX.

A microanálise elementar por EDX, forneceu os resultados apresentados na tabela 5.32, onde constam os elementos detectados.

Tabela 5.32- Análise elementar do depósito sobre as placas de aço, aos diversos potenciais.

Potencial aplicado	Análise elementar (% atómica)								
	O	S	Cd	Fe	Cr	Ni	Cu	Mn	Zn
-100 mV	20,77	-	-	10,94	3,64	1,95	62,02	0,68	-
-500 mV	30,63	2,92	-	6,08	2,06	1,15	57,16	-	-
-800 mV	60,95	-	13,33	4,96	0,98	-	19,79	-	-
-1300 mV	80,03	-	15,62	0,60	-	-	1,35	-	2,40

É de salientar a ausência da detecção de chumbo nos depósitos pela análise de EDX das 4 placas. O sal de chumbo é muito pouco solúvel e com a adição dos sulfatos dos outros metais e do electrólito deve ter precipitado quase na totalidade, aquando da preparação da solução inicial. Este facto parece bastante plausível devido à ausência de depósitos anódicos de óxido de chumbo, em todas as 4 cronoamperometrias.

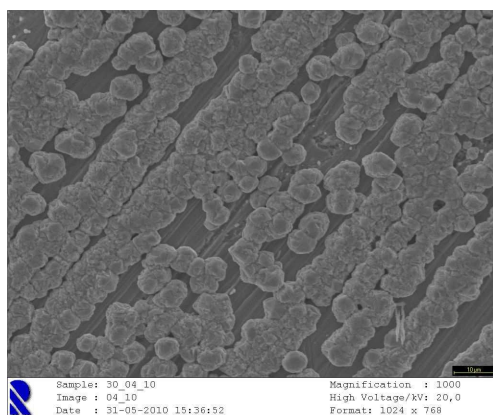
Pode ver-se que em todas as cronoamperometrias, aos 4 potenciais, houve remoção de cobre embora cada vez em menor quantidade; isto leva a concluir que as 3 horas de electrodeposição se manifestaram insuficientes para a remoção do cobre quando na presença dos outros sais.

Na placa correspondente ao depósito a -500 mV não foi detectado nem chumbo nem cádmio, provavelmente por ainda haver bastante cobre em solução e a sua electrodeposição se dar preferencialmente relativamente à do Cd.

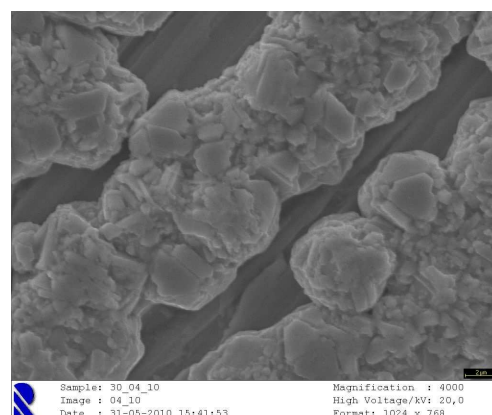
A -800 mV já se verifica remoção de cádmio, que continua a -1300 mV com remoção também de zinco, além da de cobre já referida.

Manifestamente, o tempo de cronoamperometrias aos potenciais seleccionados deveria ser significativamente alargado, de modo a tentar remover um metal em cada passo, ou seja, a cada potencial, e fazer assim uma remoção selectiva.

As imagens de MEV obtidas pela análise ao depósito obtido a cada um dos potenciais aplicados, constam nas figuras 5.66, 5.67, 5.68 e 5.69.



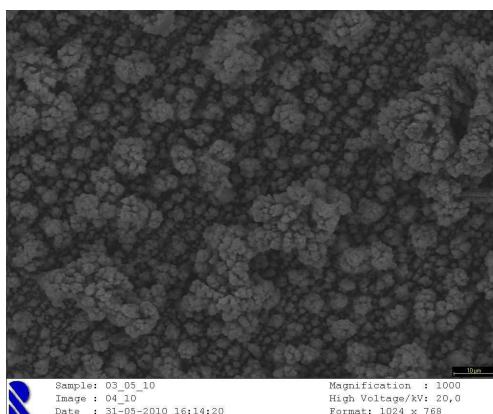
a)



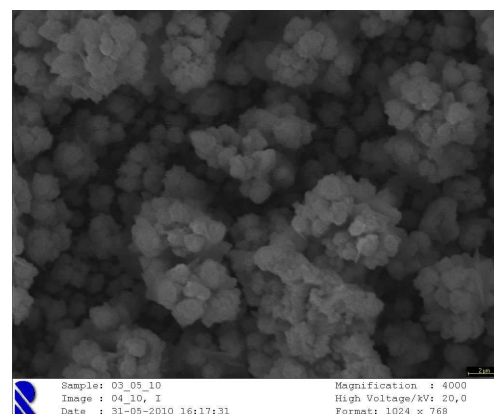
b)

Figura 5.66 - Micrografias do depósito obtido ao potencial de -100 mV.

a) ampliação 1000X, b) ampliação 4000X.



a)



b)

Figura 5.67 - Micrografias do depósito obtido ao potencial de -500 mV.

a) ampliação 1000X, b) ampliação 4000X.

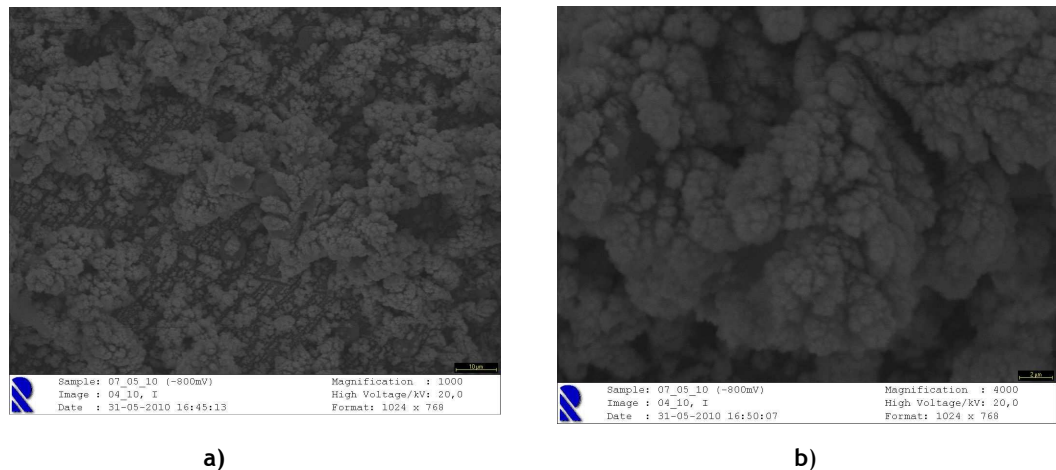


Figura 5.68 - Micrografias do depósito obtido ao potencial de -800 mV.

a) ampliação 1000X, b) ampliação 4000X.

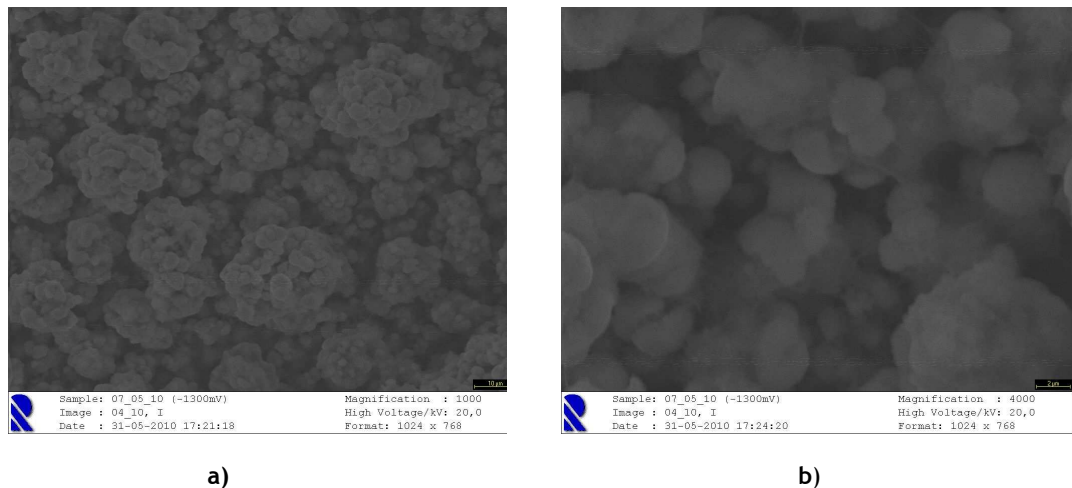


Figura 5.69 - Micrografias do depósito obtido ao potencial de -1300 mV.

a) ampliação 1000X, b) ampliação 4000X.

As micrografias dos depósitos obtidos aos diferentes potenciais apresentam morfologias distintas, embora a que mais se distinga seja a correspondente a $E_{\text{aplic}} = -100$ mV, onde se deverá ter depositado apenas o metal cobre.

Para os potenciais mais catódicos é provável que haja depósito dos vários metais, caso não tenham sido totalmente reduzidos ao potencial anterior, como comprovado por análise de EDX, apresentada na tabela 5.32.

Os difractogramas dos depósitos obtidos sobre as placas, são apresentados nas figuras 5.70 a 5.73.

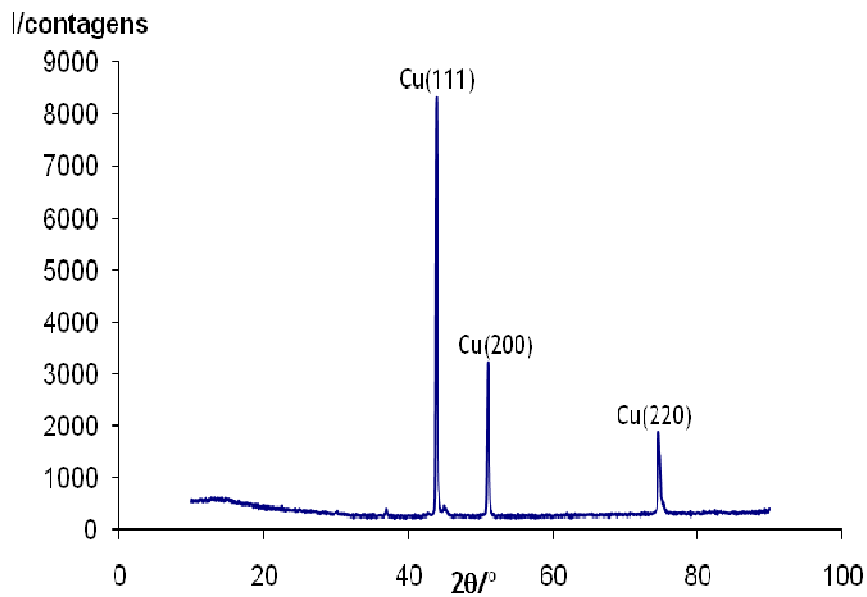


Figura 5.70 - Difractograma de raios X do depósito obtido a $E_{aplic} = -100$ mV.

Para o potencial menos catódico (-100 mV), verifica-se por comparação entre os picos observados e os do ficheiro PDF# 04-0836 (anexo A) tratar-se de cobre metálico, de estrutura cúbica e $a=0,3615$ nm, o que não acontecia na solução do ião cobre isoladamente, em que o depósito obtido foi Cu_2O .

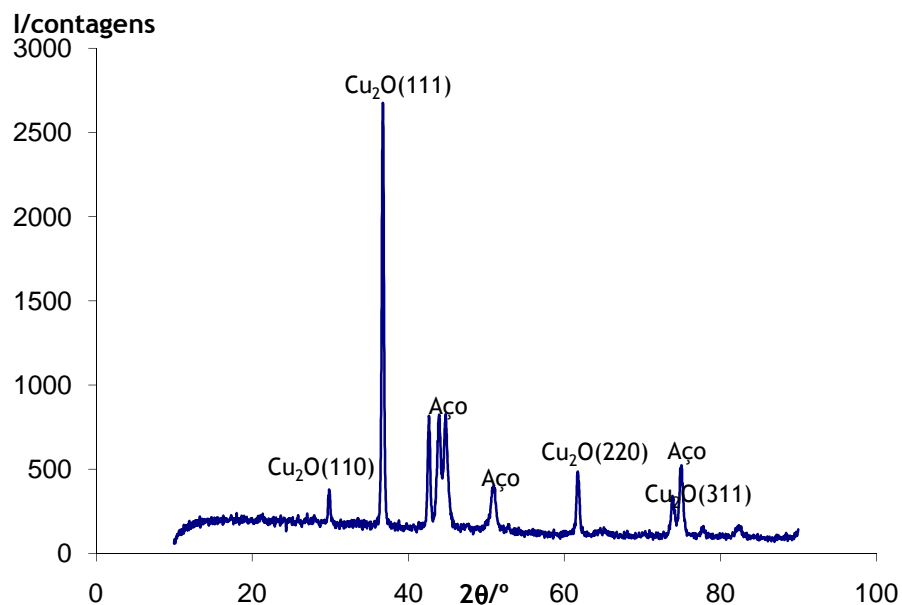


Figura 5.71 - Difractograma de raios X do depósito obtido a $E_{aplic} = -500$ mV.

Para o $E_{aplic} = -500$ mV (figura 5.71) estão presentes picos referentes ao óxido de cobre e substrato, detectados por comparação dos picos experimentais com os do ficheiro PDF#05-0667 e o difractograma experiemetal do aço. À medida que a quantidade de ião

cobre em solução diminui e baixa a força iónica da solução, verifica-se que a tendência é para que o cobre seja recuperado na forma de cuprite.

Nos difractogramas correspondentes aos potenciais mais catódicos, regista-se um elevado número de picos, pouco definidos, devido à deposição simultânea de várias fases.

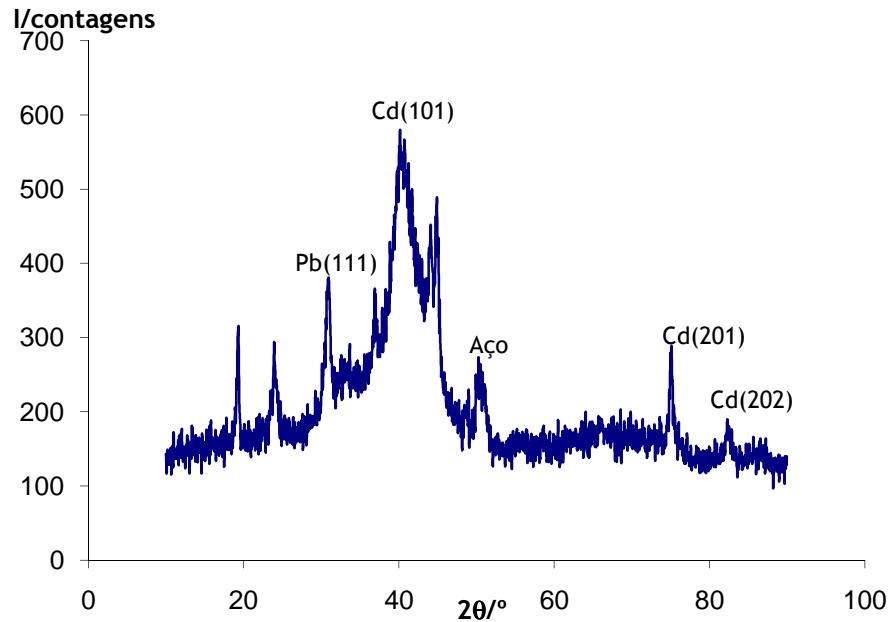


Figura 5.72 - Diffractograma de raios X do depósito obtido a $E_{aplic} = -800$ mV.

Na electrodeposição a -800 mV (figura 5.72), foram detectados picos referentes ao cádmio. Também se detectaram um pico correspondente ao substrato e um pico identificado como pertencente a chumbo metálico.

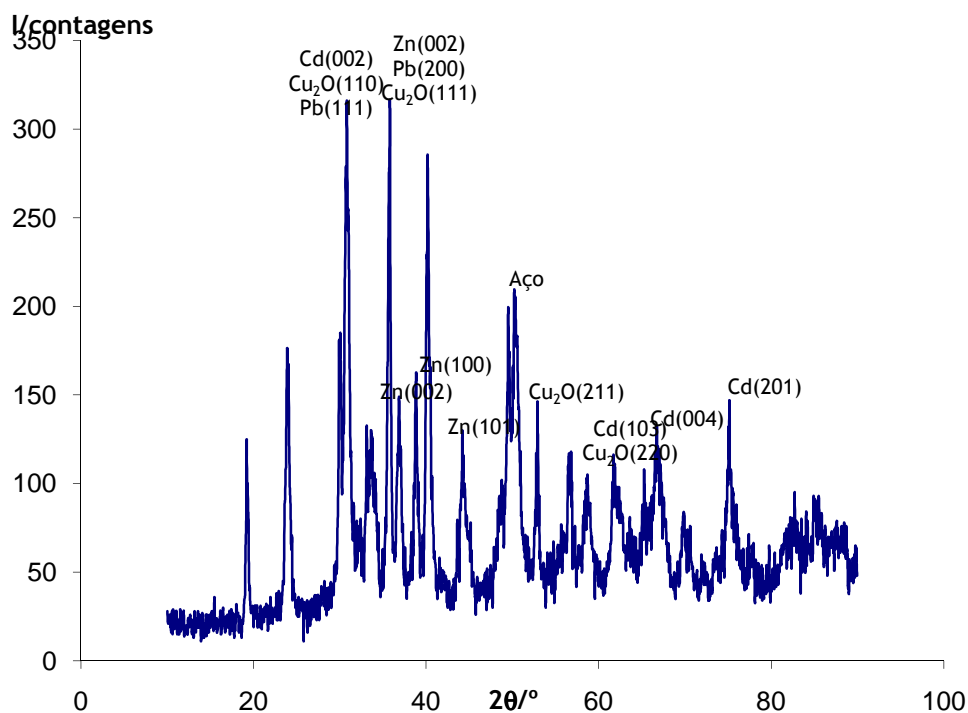


Figura 5.73 - Diffractograma de raios X do depósito obtido a $E_{aplic} = -1300$ mV.

Analisando o difractograma da figura 5.73, identifica-se por comparação dos picos obtidos, a presença dos metais Pb, Cd e Zn, nas suas fases metálicas e óxido de metal para o cobre.

5.2.3. Análise das soluções de electrodeposição

Foram retiradas amostras de 10 cm³ de solução, com intervalos de 1 hora, para posterior análise e determinação de concentração de ião cobre presente na solução pelo método de absorção atómica.

O método de variação mássica neste estudo não é aplicável, uma vez que não se verificou a deposição independente de cada metal, aos potenciais estudados. No entanto, efectuou-se a pesagem de cada placa de aço antes e após cada uma das deposições, de forma a confirmar por variação de massa da mesma, a deposição de metais nas electrodeposições a que foram sujeitos.

A apresentação destes valores mostra-se irrelevante.

Espectroscopia de absorção atómica

Prepararam-se soluções padrão para cada metal, no intervalo de linearidade característico de cada um para esta técnica (anexo B).

A partir da medição das absorvâncias por espectroscopia de absorção atómica, das soluções dos iões metálicos, fez-se a determinação das concentrações dos metais, antes e após as electrodeposições, e determinou-se a percentagem de remoção referente a cada metal em cada potencial estudado.

Cobre

Tabela 5.33 - Valores de absorvância, obtidos por absorção atómica, para as soluções padrão de cobre.

Padrão	[Cu] /ppm	[Cu] /mol dm ⁻³	Absorvância (valor médio)/UA
1	0,2	3,147E-06	0,019
2	0,5	7,868E-06	0,045
3	1	1,574E-05	0,094
4	5	7,868E-05	0,225
5	10	1,574E-04	0,479

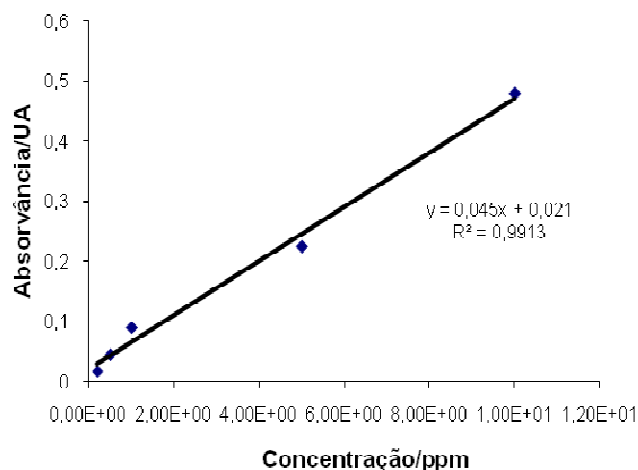


Figura 5.74 - Curva de calibração referente a soluções padrão de ião cobre, traçada por medidas de absorção atômica.

A partir dos valores das absorvâncias das soluções padrão de cobre apresentadas na tabela 5.33, traçou-se a curva de calibração apresentada na fig 5.74. Através da equação da recta obtida e da leitura das absorvâncias das amostras das soluções retiradas ao longo dos ensaios de electrodeposição aos vários potenciais aplicados determinaram-se as concentrações das mesmas. Sempre que necessário procedeu-se à diluição das amostras de modo a que os valores de absorvância se encontrassem dentro do intervalo de linearidade da curva de calibração do metal. A partir desses valores determinou-se o rendimento da reacção aplicando mais uma vez a equação 5.1. Os resultados figuram na tabela 5.34.

Tabela 5.34 - Valores de absorvâncias, concentração molar, e percentagem de remoção de cobre no final das electrodeposições aos potenciais -100 mV, -500 mV, -800 mV e -1300 mV.

Tempo/h	E _{aplicado} /mV	Absorvância/UA (1:1000)	Absorvância/UA (1:100)	Absorvância/UA (mãe)	[Cu ²⁺]/M	% remoção Cu
0		0,049	-	-	0,01	0
3	-100	0,034	-	-	0,005	55
3	-500	0,012	0,109	-	0,003	70
3	-800	0,004	0,04	-	0,0007	93
3	-1300	0,002	-	0,365	0,0001	99

Chumbo

Tabela 5.35 - Valores de absorvância, obtidos por absorção atômica, para as soluções padrão de chumbo.

Padrão	[Pb] /ppm	[Pb] /mol.dm ⁻³	Absorvância (valor médio)/UA
1	4	1,93E-05	0,067
2	8	3,86E-05	0,145
3	10	4,83E-05	0,183
4	15	7,24E-05	0,267
5	20	9,65E-05	0,34

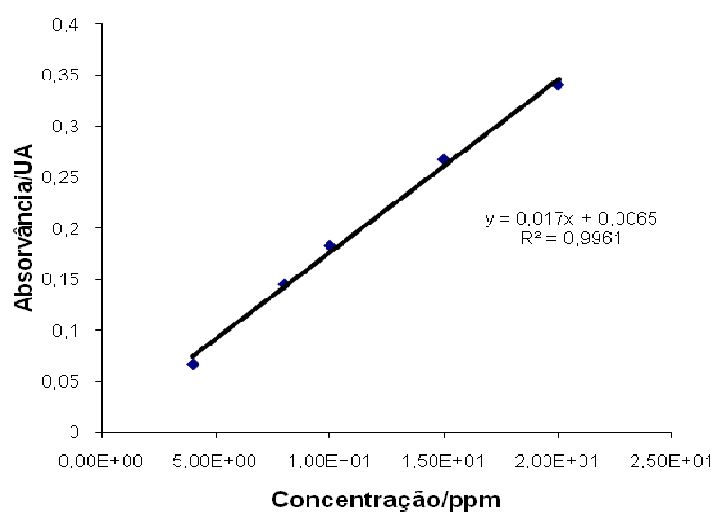


Figura 5.75 - Curva de calibração referente a soluções padrão de íon chumbo, traçada por medidas de absorção atômica.

A partir da equação da recta obtida e da leitura das absorvâncias das amostras das soluções retiradas ao longo dos ensaios de electrodeposição aos vários potenciais aplicados determinaram-se as concentrações das mesmas. Sempre que necessário procedeu-se à diluição das amostras de modo a que os valores de absorvância se encontrassem dentro do intervalo de linearidade da curva de calibração do metal.

A partir desses valores determinou-se o rendimento da reacção aplicando mais uma vez a equação 5.1. Os resultados figuram na tabela 5.36.

Tabela 5.36 - Valores de absorvâncias, concentração molar, e percentagem de remoção de chumbo nas electrodeposições aos potenciais -100 mV, -500 mV, -800 mV e -1300 mV.

Tempo/h	E _{aplicado} /mV	Absorvância/UA (mãe)	[Pb ²⁺]/M	% remoção Pb
0	-	0,046	1,1E-05	0
3	-100	0,046	1,1E-05	0
3	-500	0,03	6,8E-06	38
3	-800	0,025	4,8E-06	56
3	-1300	0,019	3,6E-06	68

Fica aqui um comentário sobre a estranheza de nas análises de EDX não ter sido detectado qualquer vestígio de chumbo, pois verificou-se que é significativamente removido. Tal facto deve dever-se a este metal estar em solução em concentração muito reduzida, pelos motivos apontados na análise da tabela 5.32.

Cádmio

Tabela 5.37 - Valores de absorvância, obtidos por absorção atómica, para as soluções padrão de cádmio.

Padrão	[Cd] /ppm	[Cd] /mol.dm ⁻³	Absorvância (valor médio)/UA
1	0,05	4,45E-07	0,007
2	0,1	8,90E-07	0,017
3	0,5	4,45E-06	0,09
4	1	8,90E-06	0,173
5	2	1,78E-05	0,302

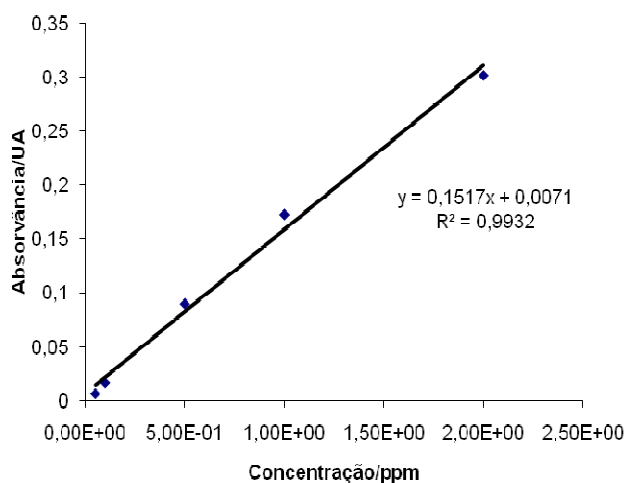


Figura 5.76 - Curva de calibração referente a soluções padrão de ião cádmio, traçada por medidas de absorção atómica.

A partir da equação da recta obtida e da leitura das absorvâncias das amostras das soluções, retiradas ao longo dos ensaios de electrodeposição aos vários potenciais aplicados, determinaram-se as concentrações das mesmas. Sempre que necessário procedeu-se à diluição das amostras de modo a que os valores de absorvância se encontrassem dentro do intervalo de linearidade da curva de calibração do metal.

A partir desses valores determinou-se o rendimento das remoções aplicando mais uma vez a equação 5.1. Os resultados figuram na tabela 5.38. A remoção de cádmio ao fim de 3 h a -800 mV foi relativamente baixa, 20%, possivelmente por ainda estarem a ser reduzidos os iões metálicos anteriores: cerca de 30% de ião cobre e cerca de 62% de ião chumbo ainda permaneciam em solução no início do ensaio a este potencial, como se pode verificar nas tabelas 5.34 e 5.36. Também a análise do cátodo por EDS apresenta uma percentagem de depósito de cobre superior à de cádmio, para este potencial, como se pode observar na tabela 5.32.

Tabela 5.38 - Valores de absorvâncias, concentração molar, e percentagem de remoção de cádmio nas electrodeposições aos potenciais -100 mV, -500 mV, -800 mV e -1300 mV.

Tempo/h	E _{aplicado} /mV	Absorvância/UA (1:1000)	Absorvância/UA (1:100)	[Cd ²⁺]/M	% remoção Cd
0	-	0,205	-	0,01	0
3	-100	0,203	-	0,01	0
3	-500	0,203	-	0,01	0
3	-800	0,145	-	0,008	20
3	-1300	0,014	0,14	0,0008	92

Zinco

Tabela 5.39 - Valores de absorvância, obtidos por absorção atómica, para as soluções padrão de zinco.

Padrão	[Zn] /ppm	[Zn] /mol.dm ⁻³	Absorvância (valor médio)/UA
1	0,05	7,64E-07	0,021
2	0,1	1,53E-06	0,038
3	0,5	7,64E-06	0,177
4	1	1,53E-05	0,367
5	2	3,06E-05	0,698

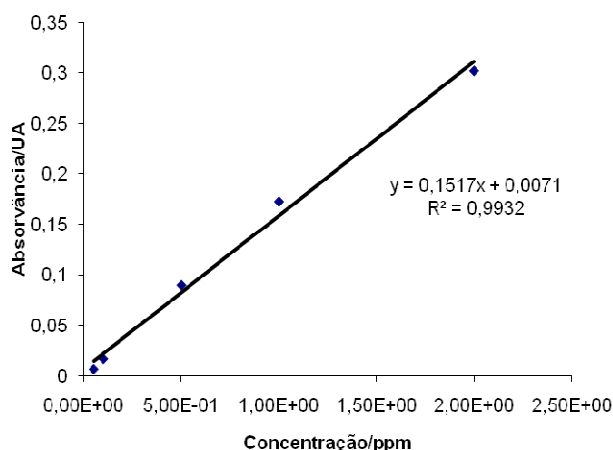


Figura 5.77 - Curva de calibração referente a soluções padrão de íon zinco, traçada por medidas de absorção atómica.

A partir da equação da recta obtida e da leitura das absorvâncias das amostras das soluções retiradas ao longo dos ensaios de electrodeposição aos vários potenciais aplicados determinaram-se as concentrações das mesmas. Sempre que necessário procedeu-se à diluição das amostras de modo a que os valores de absorvância se encontrassem dentro do intervalo de linearidade da curva de calibração do metal.

A partir desses valores determinou-se o rendimento da reacção aplicando mais uma vez a equação 5.1. Os resultados figuram na tabela 5.40. Pode verificar-se que a remoção de zinco a -1300 mV foi bastante baixa, 10%, devendo-se este facto a ter-se, no início da electrodeposição a esse potencial, cerca de 7% do Cu, 44% do Pb e 80% do Cd em solução, relativamente às concentrações iniciais da solução, como se pode verificar nas tabelas 5.34, 5.36 e 5.38. Também na análise por EDS do cátodo referente a este ensaio verifica-se que a percentagem de cádmio depositado é superior à de zinco, como se pode verificar na tabela 5.32.

Tabela 5.40 - Valores de absorvâncias, concentração molar, e percentagem de remoção de zinco nas electrodeposições aos potenciais -100 mV, -500 mV, -800 mV e -1300 mV.

Tempo/h	$E_{\text{aplicado}}/\text{mV}$	Absorvância/UA (1:1000)	$[\text{Zn}^{2+}]/\text{M}$	% remoção Zn
0	-	0,229	0,01	0
3	-100	0,228	0,01	0
3	-500	0,225	0,01	0
3	-800	0,225	0,01	0
3	-1300	0,21	0,009	10

No final dos 4 ensaios consecutivos, verificou-se uma boa remoção dos metais em solução à excepção do zinco, 99% para o cobre, 68% para o chumbo, 68% para o cádmio e 10% para o zinco.

Comparando os valores das remoções obtidas nos ensaios, ao fim 3 horas, só com um metal, com os valores obtidos na solução mista, verifica-se que a remoção é maior quando o metal se encontra “isolado”, embora os piores valores de remoção obtidos tenham sido para o zinco em ambas as situações, devido à elevada formação de hidrogénio a este potencial.

Para todos os ensaios da solução mista o tempo de 3 horas mostrou-se manifestamente insuficiente, sendo necessário mais estudos para verificar qual o tempo necessário, para obtermos uma remoção selectiva dos metais em solução a cada valor de potencial.

CAPÍTULO

6

Conclusões

Conclusões

O grande objectivo deste trabalho consistia em recuperar iões de metais pesados em solução, por electrodeposição em cátodos de aço. Pela análise geral dos resultados obtidos pode concluir-se que o mesmo foi amplamente alcançado.

Relativamente às soluções isoladas de cada metal pesado estudado:

Verificou-se que a morfologia dos filmes obtidos nas electrodeposições era claramente dependente do potencial aplicado.

O ião Cu^{2+} em solução foi recuperado por redução sobre os cátodos, na forma de Cu_2O , a partir da solução do ião isolado e na forma de cobre metálico a partir da solução mista dos 4 iões metálicos no 1º potencial aplicado, nas mesmas condições de concentração dos metais e electrólito, potencial aplicado e pH, e em células de 1 compartimento. À medida que a quantidade de ião cobre em solução diminui e baixa a força iónica da solução, verifica-se que a tendência é para que o mesmo seja recuperado na forma de cuprite.

O ião Pb^{2+} foi recuperado na forma metálica sobre o cátodo numa célula de 2 compartimentos em que o ião metálico era colocado só na solução catódica e recuperado na forma metálica sobre o cátodo e na forma de PbO_2 sobre o ânodo numa célula de um compartimento. A percentagem de remoção do ião chumbo em solução, na célula de 2 compartimentos, foi significativamente inferior à remoção obtida na célula de 1 compartimento.

Os iões metálicos Cd^{2+} e Zn^{2+} foram recuperados na forma metálica sobre o cátodo, em células de 1 compartimento.

Os melhores resultados de recuperação dos metais ao fim de 3 h para as condições estudadas foram: Cu^{2+} 99,51 % a $E = -0,1$ V; Pb^{2+} 99,61 % a $E = -0,8$ V; Cd^{2+} 92,58 % a $E = -0,8$ V e Zn^{2+} 37,66 % a $E = -1,3$ V, obtidos em células de um compartimento. O rendimento mais baixo, verificado para o zinco, está relacionado com o facto da libertação de hidrogénio ser bastante intensa e haver competição entre os 2 processos de redução.

A duração de 3 horas para os ensaios com o metal isolado mostrou-se suficiente para atingir uma remoção quase total dos vários metais, à excepção do zinco, embora seja pouco provável que mesmo com um aumento significativo da duração dos ensaios, a remoção seja quase total, dada a elevada formação de hidrogénio, nestes potenciais mais catódicos.

Relativamente aos ensaios da solução mista dos 4 metais:

Após sujeita a mesma solução a 4 potenciais diferentes (aos quais se tinha verificado melhor remoção de cada um dos metais, isoladamente), em ensaios de duração de 3 horas, verificou-se uma boa remoção dos metais em solução à excepção do zinco: 99% para o cobre, 68% para o chumbo, 68% para o cádmio e 10% para o zinco.

O tempo de 3 horas de electrodeposição em cada potencial mostrou-se manifestamente insuficiente para uma recuperação selectiva de cada metal, sendo necessário mais estudos para verificar qual o tempo necessário para se obter uma remoção quase total de cada metal em solução para cada potencial.

Dependendo da futura aplicação destes resultados a amostras reais e dado a elevada toxicidade dos metais chumbo e cádmio, será importante otimizar a remoção dos mesmos, aumentando a duração dos ensaios. A optimização da remoção de todos os metais pesados em solução será importante não só por questões ambientais e de saúde, mas também devido ao valor económico dos mesmos, facto bastante justificativo para a sua recuperação. Assim, será também importante otimizar o processo em termos de custos na recuperação dos metais.

Bibliografia

A. Eaton, L. Clesceri, A. Greenberg, *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 21st ed., American Public Health Association, Washington, 2005.

Arrington, D., Curry, M., Street, S., Pattanaik, G., Zangari, G., *Copper electrodeposition onto the dendrimer-modified native oxide of silicon substrates*, *Electrochimica Acta*, Vol. 53, 2008 (2645-2649)

Atkins P.W., Shriver D.F., Langford C.H., *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, First Published, 1990.

Aylett, B.J., *The Chemistry of Zinc, Cadmium and Mercury*, New York, Pergamine Press, 1973.

Bard, A.J.F.L.R., John Wiley & Sons, *Electrochemical Methods*, New York, 1980.

Brett, A.M.O., Brett C.M.A., *Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações*, Livraria Almedina, Coimbra, 1996.

Carter, D.E., Fernando, Q., *Chemical Toxicology: Part II, Metal Toxicity*, *Journal of Chemical Education*, V.56 n°8, 1979.

Chailapakul, O., Ngmukot, P., Yoosamran, A., Sianproh, W., Wangfuengkanagul, N., *Review: Recent electrochemical and optical sensors in flow-based analysis*, *Sensors*, 6, 2006.

Comninellis Ch., Stucki S., Novy K., Doulakas L., *Recovery of Cu, Pb, Cd and Zn from synthetic mixture by selective electrodeposition in chloride solution*, *Electrochimica Acta*, Vol. 46, 1999 (349-356).

CRC, *Handbook of Chemistry and Physics*, 86th edition, Edited by David R. Lide, 2005-2006.

Crow, D.R., *Principles and applications of electrochemistry*, Blackie Academic & Professional London, 1994.

Emsley, J., *The elements*, 2 ed. Oxford, Clarence Press, 1991.

Gervasi, C.A., Vilche, J.P., Alvarez, P.E., *Electrochim. Acta*, 41, 1996.

Gonçalves, M^a L.S.S., *Métodos Instrumentais para Análise de Soluções*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Edição de 1983 e 2001.

Harris, D.C., *Quantitative Chemical Analysis*, 6 Ed., Editora W.H. Feeman and Company, New York, 2003

Harvey, D., *Modern Analytical chemistry*, Editora McGraw-Hill, 2000.

Kissinger, P. T., Heineman, W.R., Cyclic Voltametry, *Journal of Chemical Education*, V.60, nº9, 1983.

M. Pourbaix, *Atlas D'équilibres Electrochimiques à 25 °C*, 1ere ed, Gauthier-Villars & Cie Éditeur, Paris, 1963.

Manahan, S.E., *Toxicological Chemistry a guide to substances in chemistry*, 2 ed. Chelsea, Lewis Publishers, Inc, 989, p.317.

Methods in electrochemical, England: John Wiley & Sons, 1985.

Osteryoung J.G., Osteryoung R.A., *Anal. Chem.*, 57:101 A 2. Aoki K, Maeda K, 1985.

Reddy, A.K., Bockris, J.O'M., *Electroquímica Moderna*, Editorial Reverté, S.A., 1980.

Rodella, A.A., *Determinação Espectrofotométrica automatizada de cobre e zinco em amostras de interesse agroindustrial por métodos cinéticos*, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, SP, 1993.

Sá, C.P. M., *Caracterização morfológica, microestrutural e microanalítica de materiais por microscopia electrónica de varrimento (SEM) e microanálise por raios X (EPMA:EDS/WDS)*, CEMUP.

Sandra e Dann, *Reactions and characterization of Solids*, Loughborough University, Polestar Wheatons Ltd, 2000.

Seabra e Barros, J., *Espectroscopia de Absorção Atómica*, Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 1989.

Seiler, H.G., Siger, A., *Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds*, New York, Marcel Dekker Inc., 1988.

Skook, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., *Princípios de Análise Instrumental*, 5º Ed, Porto Alegre, Bookman, 2002.

Snell, F.D., Ettore, L.S., *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*, New York, Interscience Publishers, 1970.

Souza Cruz, Tersio Guilherme, *Leis de Escala e Dimensão Fractal em Filmes Finos: Microscopia de Força Atômica e Técnicas Eletroquímicas*. Tese de Doutorado. Instituto de Física Gleb Wataghin. UNICAMP. Campinas, 2002.

Tsalev, D.L., Zaprianov, Z.K., *Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice*, V.1, Boca Raton, CRC Press Inc, 1984.

Ullmann, F., *Encyclopedic of Industrial chemistry*, Gerhartz, W. et al (Ed) Weinheim, VCH, 1985.

Underwood, E.J., *Trace Elements in Human and Animal Nutrition*, 4 ed., New York, Academic Press, Inc, 1977.

Wang, C., Imahory T., Tanaka, Y., Sakuta, T., Takikawa, H., Malsuo, H., *Synthesis of fullerenes from carbon powder by using big power induction thermal power*, Thin Solid Films, V. 390, 2001.

Williams, D.B. e Carte, C.B., in: *Transmission Electron Microscopy*, Plenum Press, New York, 1996.

Ciberbibliografia

- www.abc-alimentos.com, 09/04/2010
- w3.ualg.pt/jpinhei/qall/electroquimica, 13/05/2010
- pwp.net.ipl.pt/dem.isel/smanutencao/q_files/Pourbaix.pdf, 15/05/2010
- www.dqb.fc.ul.pt/cup/441153/tecnicas_voltametricas.pdf (2009), 14/05/2010

Anexos

Anexo A

PDF cards, ficheiros da base de dados de difracção de raios X referentes ao Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) para as espécies:

- Cobre (Cu), PDF#04-0836
- Óxido de cobre (Cu₂O), PDF#05-0667
- Chumbo (Pb), PDF#04-0686
- Óxido de chumbo (PbO₂), PDF#52-0751
- Cádmio (Cd), PDF#05-0674
- Zinco (Zn), PDF#04-0831

Anexo B

Atomic absorption concentration ranges - Intervalos de concentração dos metais na Espectrometria de Absorção Atómica.

A. Eaton, L. Clesceri, A. Greenberg, *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 21st ed., American Public Health Association, Washington, 2005.

Anexo C

Diagramas de Pourbaix para os metais pesados Cu, Pb, Cd e Zn.

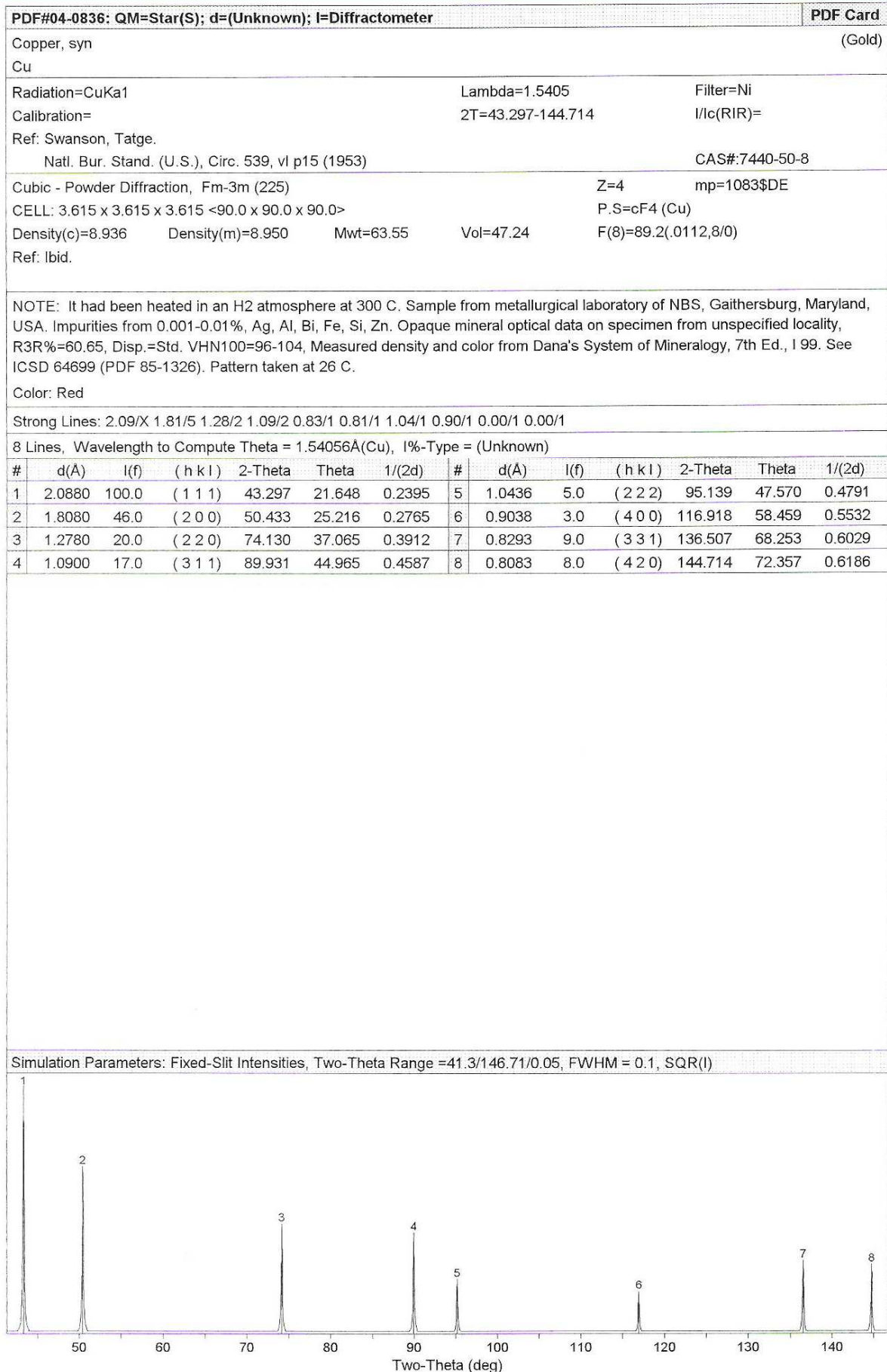
M. Pourbaix, *Atlas D'équilibres Electrochimiques à 25 °C*, 1ere ed, Gauthier-Villars & Cie Éditeur, Paris, 1963.

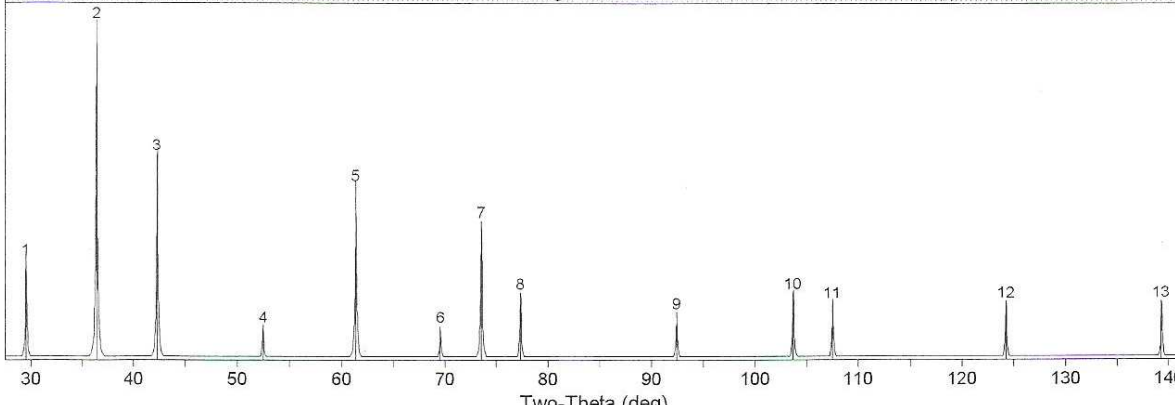
Anexo D

Diagrama de Latimer para o enxofre em soluções ácidas.

Atkins P.W., Shriver D.F., Langford C.H., *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, First Published, 1990.

Anexo A



PDF#05-0667: QM=Star(S); d=(Unknown); I=Diffractometer												PDF Card	
Cuprite, syn												(cSCR)	
Cu ₂ +1 O													
Radiation=CuKα1				Lambda=1.5405				Filter=Ni					
Calibration=				2T=29.554-139.284				I/c(RIR)=					
Ref: Swanson, Fuyat. Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, VII p23 (1953)													
Cubic - Powder Diffraction, Pn-3m (224)						Z=2		mp=					
CELL: 4.2696 x 4.2696 x 4.2696 <90.0 x 90.0 x 90.0>						P.S=cP6 (Ag2 O)							
Density(c)=6.100		Density(m)=8.80A		Mwt=143.09		Vol=77.83		F(13)=55.6(.0117,20/0)					
Ref: Restori, R., Schwarzenbach, D. Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science, v42 p201 (1986)													
NOTE: Sample prepared at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA, by sintering CuCl and Na ₂ C O ₂ at ~800 C, then leaching with water and drying. See ICSD 38233 (PDF 77-199); See ICSD 63281 (PDF 78-2076). Spectroscopic analysis: <1% Ca, Si; <0.1% Al, Mg; <0.01% Ag, B, Ba, Fe, Ti; <0.001% Mn, Pb, Sn. Pattern taken at 26 C. Opaque mineral optical data on specimen from Liskeard, Cornwall, England, UK. Pattern reviewed by Martin, K., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflection [indicated by brackets] was observed.													
Color: Violet red													
Strong Lines: 2.47/X 2.14/4 1.51/3 1.29/2 3.02/1 1.23/1 0.98/1 0.95/1 0.87/1 0.82/1													
13 Lines, Wavelength to Compute Theta = 1.54056Å(Cu), I%-Type = (Unknown)													
#	d(Å)	I(f)	(h k l)	2-Theta	Theta	1/(2d)	#	d(Å)	I(f)	(h k l)	2-Theta	Theta	1/(2d)
1	3.0200	9.0	(1 1 0)	29.554	14.777	0.1656	8	1.2330	4.0	(2 2 2)	77.323	38.662	0.4055
2	2.4650	100.0	(1 1 1)	36.418	18.209	0.2028	9	1.0674	2.0	(4 0 0)	92.380	46.190	0.4684
3	2.1350	37.0	(2 0 0)	42.297	21.149	0.2342	10	0.9795	4.0	(3 3 1)	103.701	51.850	0.5105
4	1.7430	1.0	(2 1 1)	52.454	26.227	0.2869	11	0.9548	3.0	(4 2 0)	107.558	53.779	0.5237
5	1.5100	27.0	(2 2 0)	61.344	30.672	0.3311	12	0.8715	3.0	(4 2 2)	124.222	62.111	0.5737
6	1.3502	1.0	(3 1 0)	69.569	34.785	0.3703	13	0.8216	3.0	(5 1 1)	139.284	69.642	0.6086
7	1.2870	17.0	(3 1 1)	73.526	36.763	0.3885							
Simulation Parameters: Fixed-Slit Intensities, Two-Theta Range =27.55/141.28/0.05, FWHM = 0.1, SQR(I)													
													

PDF#04-0686: QM=Star(S); d=(Unknown); I=Diffractometer PDF Card

Lead, syn (Gold)
Pb

Radiation=CuKα1 Lambda=1.54056 Filter=Ni
Calibration= 2T=31.305-137.993 I/Ic(RIR)=
Ref: Swanson, Tatge. CAS#:7439-92-1
Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, vl p34 (1953)

Cubic - Powder Diffraction, Fm-3m (225) Z=4 mp=
CELL: 4.9506 x 4.9506 x 4.9506 <90.0 x 90.0 x 90.0> P.S=cF4 (Cu)
Density(c)=11.341 Density(m)=11.365 Mwt=207.20 Vol=121.33 F(13)=67.5(.0148,13/0)
Ref: Ibid.

NOTE: Sample obtained from American Smelting and Refining Company. It was annealed for 1 hour and 180 C in petrolatum. Spectrographic analysis shows faint traces of Bi and Mg. Purity >99.999%. Pattern taken at 26 C.

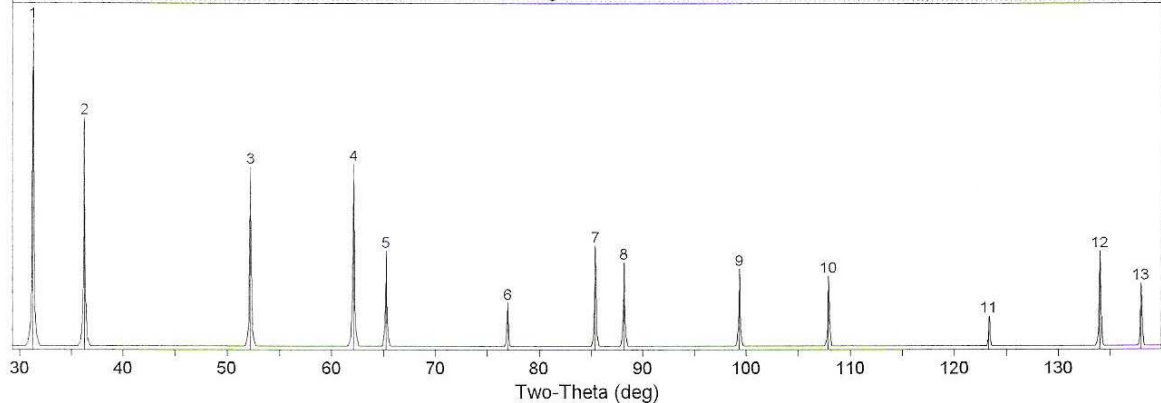
Color: Light gray metallic

Strong Lines: 2.86/X 2.48/5 1.49/3 1.75/3 1.14/1 1.43/1 0.84/1 1.11/1 1.01/1 0.95/1

13 Lines, Wavelength to Compute Theta = 1.54056Å(Cu), I%-Type = (Unknown)

#	d(Å)	I(f)	(h k l)	2-Theta	Theta	1/(2d)	#	d(Å)	I(f)	(h k l)	2-Theta	Theta	1/(2d)
1	2.8550	100.0	(1 1 1)	31.305	15.652	0.1751	8	1.1069	7.0	(4 2 0)	88.196	44.098	0.4517
2	2.4750	50.0	(2 0 0)	36.266	18.133	0.2020	9	1.0105	6.0	(4 2 2)	99.331	49.665	0.4948
3	1.7500	31.0	(2 2 0)	52.228	26.114	0.2857	10	0.9526	5.0	(5 1 1)	107.920	53.960	0.5249
4	1.4930	32.0	(3 1 1)	62.119	31.059	0.3349	11	0.8752	1.0	(4 4 0)	123.313	61.657	0.5713
5	1.4290	9.0	(2 2 2)	65.236	32.618	0.3499	12	0.8369	9.0	(5 3 1)	133.968	66.984	0.5974
6	1.2380	2.0	(4 0 0)	76.954	38.477	0.4039	13	0.8251	4.0	(6 0 0)	137.993	68.997	0.6060
7	1.1359	10.0	(3 3 1)	85.394	42.697	0.4402							

Simulation Parameters: Fixed-Slit Intensities, Two-Theta Range =29.3/139.99/0.05, FWHM = 0.1, SQR(I)



PDF#52-0751: QM=Star(S); d=Debye-Scherrer(50.20mm); I=Densitometer PDF Card

Lead Oxide

Pb O2

Radiation=MoKa

Lambda=0.7107

Filter=Zr

Calibration=

2T=25.848-89.203

I/Ic(RIR)=

Ref: Haines, J., Leger, J., Schulte, O.

J. Phys.: Condens. Matter, v8 p1631 (1996)

Orthorhombic - Powder Diffraction, Pnnm (58)

Z=2 mp=

CELL: 4.93 x 4.814 x 3.363 <90.0 x 90.0 x 90.0>

P.S.=oP6 (Ca Cl2)

Density(c)=9.953

Density(m)=8.73A

Mwt=239.20

Vol=79.81

F(25)=146.0(.0044,39/0)

Ref: Ibid.

NOTE: Phase I'. Commercial sample from Alfa Products. Forms from rutile type O2 Pb above 7.3 GPa and 200 C.

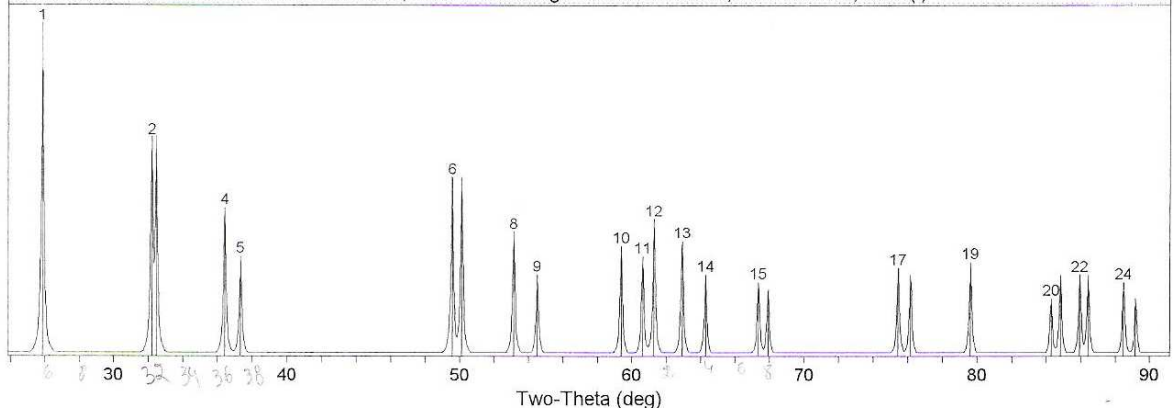
Color: Red

Strong Lines: 3.44/X 2.78/4 2.76/4 1.84/3 1.82/3 2.47/2 1.51/2 1.72/1 1.48/1 1.56/1

25 Lines, Wavelength to Compute Theta = 1.54056Å(Cu), I%-Type = Peak Area

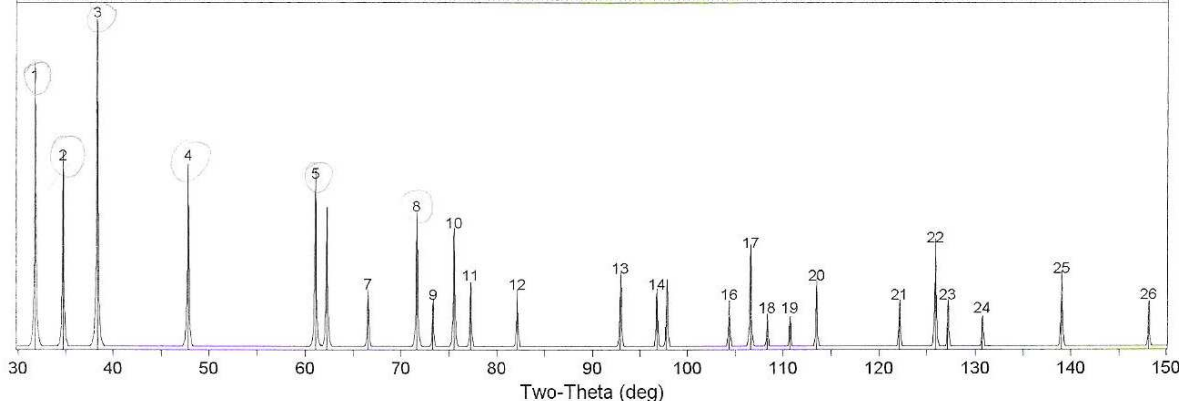
#	d(Å)	I(f)	(h k l)	2-Theta	Theta	1/(2d)	#	d(Å)	I(f)	(h k l)	2-Theta	Theta	1/(2d)
1	3.4440	100.0	(1 1 0)	25.848	12.924	0.1452	14	1.4480	6.0	(0 3 1)	64.276	32.138	0.3453
2	2.7780	43.0	(1 0 1)	32.196	16.098	0.1800	15	1.3890	5.0	(2 0 2)	67.360	33.680	0.3600
3	2.7570	43.0	(0 1 1)	32.448	16.224	0.1814	16	1.3790	4.0	(0 2 2)	67.915	33.958	0.3626
4	2.4650	20.0	(2 0 0)	36.418	18.209	0.2028	17	1.2590	7.0	(3 2 1)	75.442	37.721	0.3971
5	2.4070	9.0	(0 2 0)	37.328	18.664	0.2077	18	1.2490	6.0	(2 3 1)	76.154	38.077	0.4003
6	1.8380	29.0	(2 1 1)	49.554	24.777	0.2720	19	1.2030	8.0	(2 2 2)	79.628	39.814	0.4156
7	1.8190	29.0	(1 2 1)	50.107	25.053	0.2749	20	1.1480	3.0	(3 3 0)	84.285	42.142	0.4355
8	1.7220	14.0	(2 2 0)	53.143	26.572	0.2904	21	1.1420	6.0	(3 1 2)	84.831	42.415	0.4378
9	1.6820	6.0	(0 0 2)	54.510	27.255	0.2973	22	1.1300	6.0	(1 3 2)	85.948	42.974	0.4425
10	1.5550	11.0	(3 1 0)	59.387	29.693	0.3215	23	1.1250	6.0	(4 1 1)	86.423	43.211	0.4444
11	1.5260	9.0	(1 3 0)	60.632	30.316	0.3277	24	1.1040	5.0	(1 4 1)	88.488	44.244	0.4529
12	1.5110	17.0	(1 1 2)	61.299	30.649	0.3309	25	1.0970	3.0	(4 2 0)	89.203	44.601	0.4558
13	1.4760	12.0	(3 0 1)	62.916	31.458	0.3388							

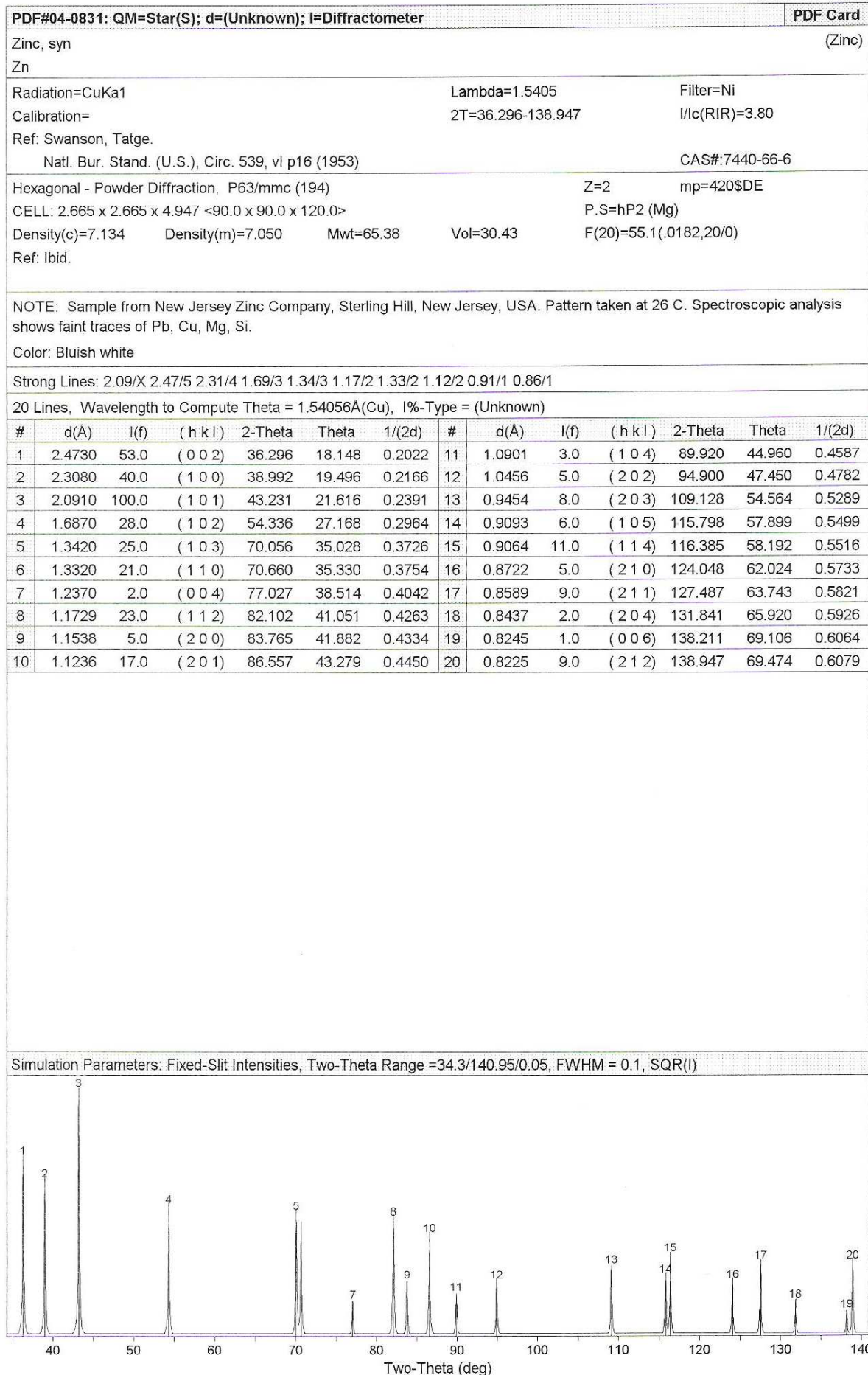
Simulation Parameters: Fixed-Slit Intensities, Two-Theta Range =23.85/91.2/0.05, FWHM = 0.1, SQR(I)



PDF#05-0674: QM=Star(S); d=(Unknown); I=Diffractometer										PDF Card									
Cadmium, syn										(Zinc)									
Cd																			
Radiation=CuKa1					Lambda=1.5405					Filter=Ni									
Calibration=					2T=31.831-148.161					I/Ic(RIR)=2.00									
Ref: Swanson, Fuyat.										CAS#:7440-43-9									
Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, VIII p10 (1954)																			
Hexagonal - Powder Diffraction, P63/mmc (194)										Z=2					mp=				
CELL: 2.9793 x 2.9793 x 5.6181 <90.0 x 90.0 x 120.0>										P.S=hP2 (Mg)									
Density(c)=8.642			Density(m)=8.64A			Mwt=112.41			Vol=43.19			F(26)=73.5(.0131,27/0)							
Ref: Ibid.																			
NOTE: Spectroscopic analysis: <0.01% Hg, <0.001% Si, <0.001% Ca, Cu, Fe, Mg, Pb. Pattern taken at 26 C. See ICSD 64702 (PDF 85-1328). Specimen from New Jersey Zinc Company, Sterling Hill, New Jersey, USA.																			
Color: Gray																			
Strong Lines: 2.35/X 2.81/7 2.58/3 1.90/3 1.52/3 1.49/2 1.32/2 1.26/1 0.87/1 0.96/1																			
26 Lines, Wavelength to Compute Theta = 1.54056Å(Cu), I%-Type = (Unknown)																			
#	d(Å)	I(f)	(h k l)	2-Theta	Theta	1/(2d)	#	d(Å)	I(f)	(h k l)	2-Theta	Theta	1/(2d)						
1	2.8090	65.0	(0 0 2)	31.831	15.915	0.1780	14	1.0303	3.0	(1 0 5)	96.770	48.385	0.4853						
2	2.5800	32.0	(1 0 0)	34.742	17.371	0.1938	15	1.0220	4.0	(1 1 4)	97.824	48.912	0.4892						
3	2.3450	100.0	(1 0 1)	38.353	19.176	0.2132	16	0.9752	2.0	(2 1 0)	104.346	52.173	0.5127						
4	1.9010	32.0	(1 0 2)	47.807	23.903	0.2630	17	0.9609	9.0	(2 1 1)	106.571	53.285	0.5203						
5	1.5160	26.0	(1 0 3)	61.075	30.537	0.3298	18	0.9501	1.0	(2 0 4)	108.336	54.168	0.5263						
6	1.4900	19.0	(1 1 0)	62.258	31.129	0.3356	19	0.9363	1.0	(0 0 6)	110.709	55.354	0.5340						
7	1.4040	3.0	(0 0 4)	66.546	33.273	0.3561	20	0.9212	4.0	(2 1 2)	113.476	56.738	0.5428						
8	1.3160	17.0	(1 1 2)	71.651	35.826	0.3799	21	0.8802	2.0	(1 0 6)	122.118	61.059	0.5681						
9	1.2900	2.0	(2 0 0)	73.327	36.664	0.3876	22	0.8650	10.0	(2 1 3)	125.872	62.936	0.5780						
10	1.2580	13.0	(2 0 1)	75.513	37.756	0.3975	23	0.8600	2.0	(3 0 0)	127.190	63.595	0.5814						
11	1.2340	4.0	(1 0 4)	77.249	38.625	0.4052	24	0.8473	1.0	(2 0 5)	130.762	65.381	0.5901						
12	1.1724	3.0	(2 0 2)	82.145	41.072	0.4265	25	0.8223	5.0	(3 0 2)	139.022	69.511	0.6081						
13	1.0622	5.0	(2 0 3)	92.967	46.483	0.4707	26	0.8010	2.0	(2 1 4)	148.161	74.080	0.6242						

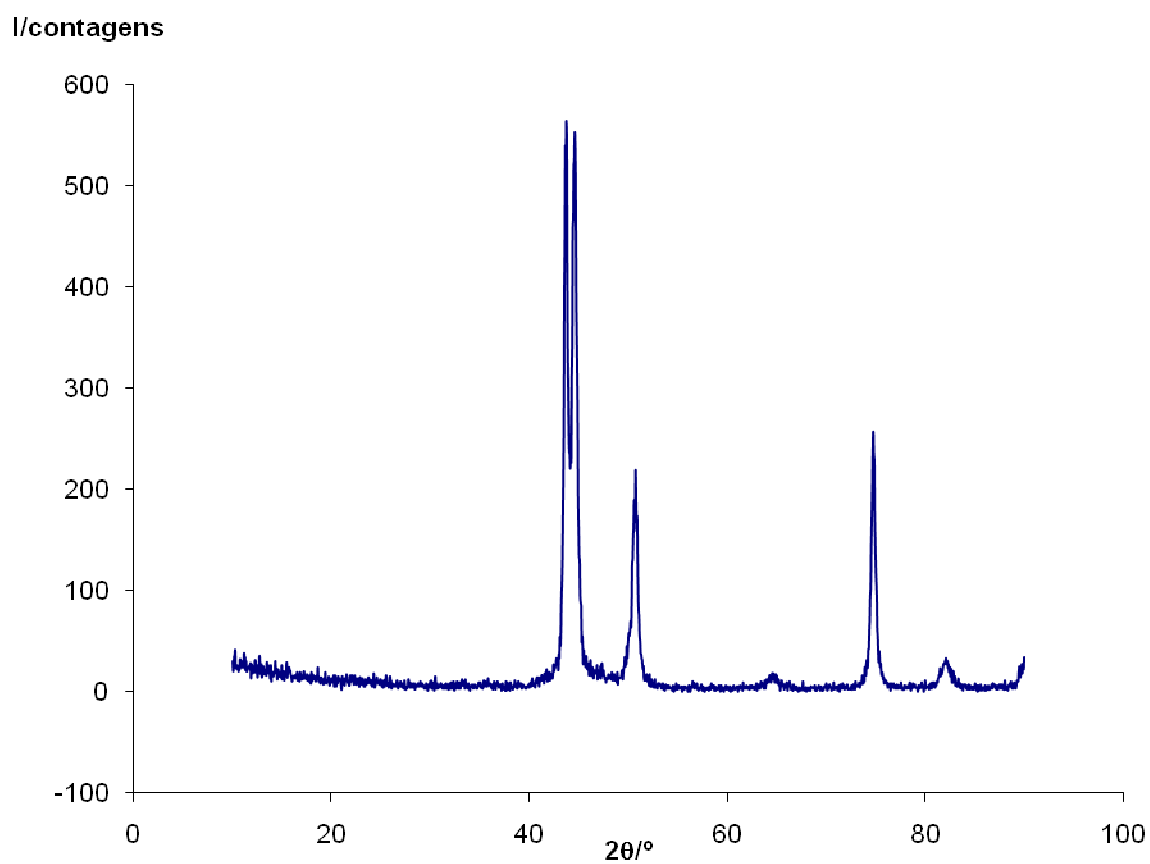
Simulation Parameters: Fixed-Slit Intensities, Two-Theta Range =29.83/150.16/0.05, FWHM = 0.1, SQR(I)





Difractograma Experimental do aço

(30/04/2010)



Anexo B

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

Element	Wave-length <i>nm</i>	Flame Gases*	Instrument Detection Limit <i>mg/L</i>	Sensitivity <i>mg/L</i>	Optimum Concentration Range <i>mg/L</i>
Ag	328.1	A–Ac	0.01	0.06	0.1–4
Al	309.3	N–Ac	0.1	1	5–100
Au	242.8	A–Ac	0.01	0.25	0.5–20
Ba	553.6	N–Ac	0.03	0.4	1–20
Be	234.9	N–Ac	0.005	0.03	0.05–2
Bi	223.1	A–Ac	0.06	0.4	1–50
Ca	422.7	A–Ac	0.003	0.08	0.2–20
Cd	228.8	A–Ac	0.002	0.025	0.05–2
Co	240.7	A–Ac	0.03	0.2	0.5–10
Cr	357.9	A–Ac	0.02	0.1	0.2–10
Cs	852.1	A–Ac	0.02	0.3	0.5–15
Cu	324.7	A–Ac	0.01	0.1	0.2–10
Fe	248.3	A–Ac	0.02	0.12	0.3–10
Ir	264.0	A–Ac	0.6	8	—
K	766.5	A–Ac	0.005	0.04	0.1–2
Li	670.8	A–Ac	0.002	0.04	0.1–2
Mg	285.2	A–Ac	0.0005	0.007	0.02–2
Mn	279.5	A–Ac	0.01	0.05	0.1–10
Mo	313.3	N–Ac	0.1	0.5	1–20
Na	589.0	A–Ac	0.002	0.015	0.03–1
Ni	232.0	A–Ac	0.02	0.15	0.3–10
Os	290.9	N–Ac	0.08	1	—
Pb†	283.3	A–Ac	0.05	0.5	1–20
Pt	265.9	A–Ac	0.1	2	5–75
Rh	343.5	A–Ac	0.5	0.3	—
Ru	349.9	A–Ac	0.07	0.5	—
Sb	217.6	A–Ac	0.07	0.5	1–40
Si	251.6	N–Ac	0.3	2	5–150
Sn	224.6	A–Ac	0.8	4	10–200
Sr	460.7	A–Ac	0.03	0.15	0.3–5f
Ti	365.3	N–Ac	0.3	2	5–100
V	318.4	N–Ac	0.2	1.5	2–100
Zn	213.9	A–Ac	0.005	0.02	0.05–2

© Copyright 1999 by American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation

Anexo C

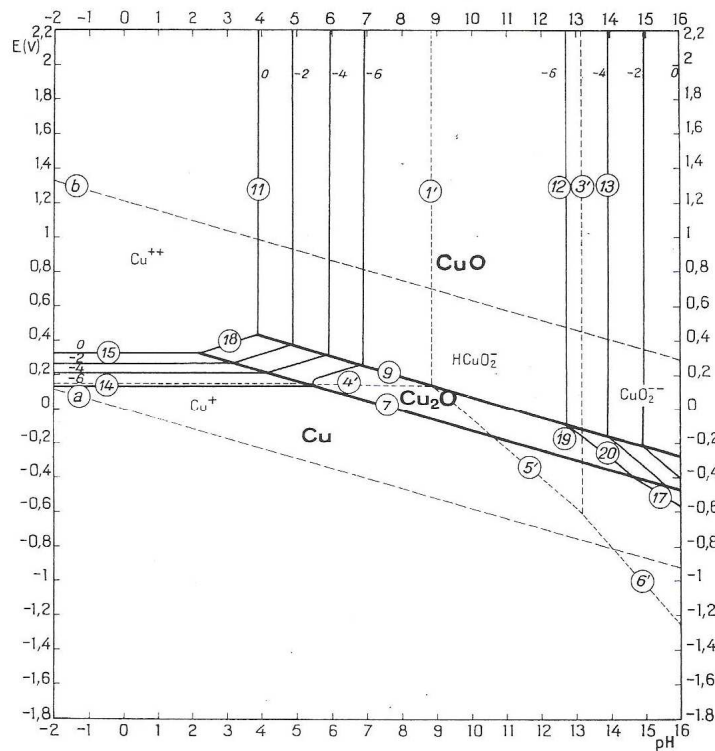


Fig. 1. — Diagramme d'équilibres tension-pH du système cuivre-eau, à 25°C.
[Figure établie en considérant comme corps solides : Cu, Cu₂O et CuO. On n'a pas considéré Cu(OH)₂.]

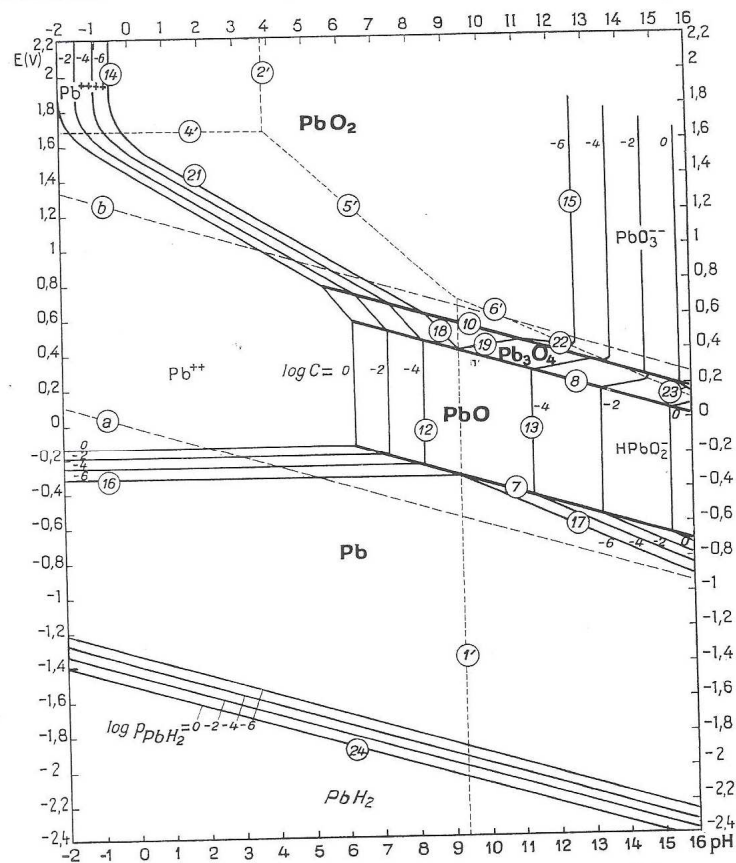


Fig. 1. — Diagramme d'équilibres tension-pH du système plomb-eau, à 25°C.

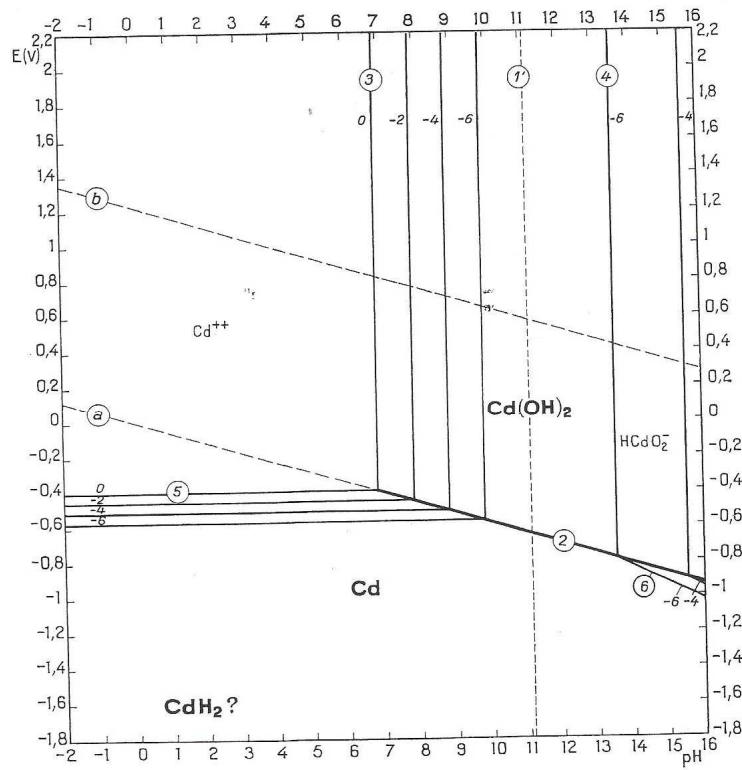


Fig. 1. — Diagramme d'équilibres tension-pH du système cadmium-eau, à 25°C.

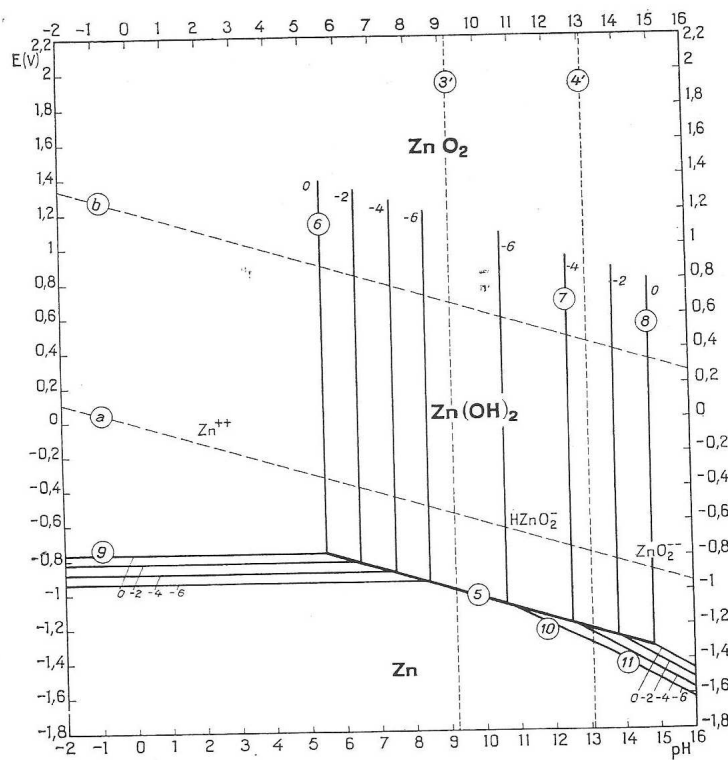


Fig. 1. — Diagramme d'équilibres tension-pH du système zinc-eau, à 25°C.
[Figure établie en considérant $Zn(OH)_2$, s.]

Anexo D

Standard Reduction Potentials for the Elements Presented as Latimer Diagrams

