

OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO CROMO (III) SOBRE Pb/PbO<sub>2</sub>

Claudio E. de Souza, Sergio A. S. Machado, Luiz H. Mazo e Luis A. Avaca

Departamento de Físico-Química, Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo - Caixa Postal 369 - CEP 13560-970 - São Carlos - SP

Recebido em 7/12/92; cópia revisada em 3/3/93

The electrochemical oxidation of Cr(III) to Cr(VI) ions was studied on Pb/PbO<sub>2</sub> anodes. After initial cyclic voltammetric experiments, exhaustive galvanostatic oxidation was performed showing a net yielding of 78%. The parallel oxygen evolution reaction seems to justify the high Tafel slopes values obtained at high overpotential range in the presence of Cr(III) in the solution. The present study allows to conclude about the viability of the electrochemical oxidation processes to recover depleted chromium baths in technological applications.

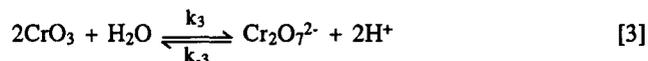
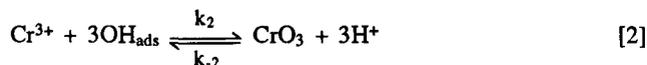
Keywords: chromium; electrooxidation; electrolysis; chromate baths.

## INTRODUÇÃO

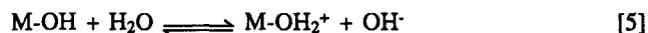
A reação de oxidação eletroquímica dos íons Cr(III) para espécies contendo Cr(VI) tem sido estudada há longo tempo, sobre vários substratos<sup>1-10</sup>, principalmente devido à vasta gama de aplicações industriais envolvendo o Cr(VI) como agente oxidante<sup>4,8,10-13</sup>. Na maioria destas aplicações, o Cr(VI) é reduzido a Cr(III), esgotando-se assim o poder oxidante do banho. Estes banhos esgotados são normalmente tratados pela precipitação química do cromo e o armazenamento do sólido formado. Entretanto, este procedimento, além de caro, não resolve o problema da dispensa do Cr(III) e, assim, muitas vezes o banho esgotado é descartado diretamente em rios, causando sérios problemas ambientais. As pressões em relação aos cuidados com o meio ambiente vêm crescendo atualmente no mundo todo, incluindo maior exigência da legislação para minimizar a descarga deste tipo de efluente tóxico no ambiente<sup>13</sup>. Como na maioria destes processos industriais não existem outras alternativas economicamente viáveis para a substituição do Cr(VI), deve-se procurar processos de recuperação de banhos esgotados, visando a sua posterior reutilização. Desta forma evita-se a descarga de sais tóxicos de cromo na natureza.

Atualmente, a melhor maneira para se recuperar banhos esgotados de Cr(VI) é pela eletrólise a potencial controlado, onde a eletro-oxidação dos íons Cr(III) regenera o Cr(VI). Este processo tem sido estudado<sup>14,15</sup>, revelando-se uma excelente solução tanto do ponto de vista econômico como ambiental. Uma das grandes vantagens deste método é que a eletrólise pode ser conduzida diretamente nas soluções de Cr(III) resultantes dos processos industriais. Normalmente, a presença de íons metálicos e substâncias orgânicas no eletrólito não interfere no processo<sup>7,8,10</sup>.

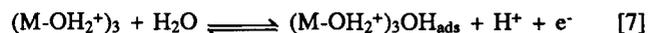
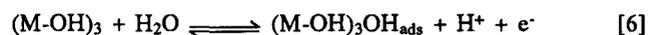
Devido aos altos sobrepotenciais anódicos requeridos para a eletro-oxidação do Cr(III), esta reação ocorre sobre superfícies metálicas oxidadas (Pt<sup>4</sup>, Au<sup>15</sup>, Ag<sup>8</sup> e Pb<sup>7</sup>) ou sobre óxidos de metais depositados (ou obtidos) sobre diversos substratos (Pb/PbO<sub>2</sub><sup>10</sup>, Ti/MnO<sub>2</sub><sup>15</sup>, etc) em regiões de potenciais muito próximas às da evolução de oxigênio, segundo o mecanismo<sup>16</sup>:



Nesta seqüência, observa-se que a oxidação do Cr(III) é promovida pelo OH<sub>ads</sub>, originado da oxidação da água. A interação da água com a superfície electrocatalítica (de óxidos), em circuito aberto, pode ser descrita como<sup>17</sup>:



A hidroxilação da superfície eletródica pela oxidação da água, produzindo OH<sub>ads</sub>, é dependente do pH. Em valores de pH próximos ao ponto isoelétrico do óxido (pH<sub>0</sub>), a superfície é recoberta com OH<sup>-</sup> e a adsorção eletroquímica segue o seguinte mecanismo:



Quando o pH do eletrólito é menor que o pH<sub>0</sub>, o equilíbrio [4] se desloca para a direita, o que leva a um número maior de OH<sub>ads</sub>, segundo a etapa:



Desta forma se observa que a velocidade da reação de oxidação de Cr(III) é fortemente dependente da natureza da superfície do óxido no eletrodo (ou do seu pH<sub>0</sub>).

Neste trabalho foi desenvolvido um sistema de eletrólise, a corrente constante, para transformar integralmente uma solução de Cr(III) em Cr(VI), em potenciais próximos aos da evolução de oxigênio, sobre eletrodos de β-Pb/PbO<sub>2</sub>, com o óxido crescido "in situ" sobre o eletrodo de Pb, em soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3M. As condições ideais para a eletrólise foram levantadas com um estudo básico da reação de oxidação de Cr(III), utilizando as técnicas de voltametria cíclica e de curvas de polarização potenciostáticas. Durante a eletrólise, as concentrações de Cr(III) e Cr(VI) foram monitoradas, em diferentes tempos de operação, por espectroscopia no uv/vis.

## PARTE EXPERIMENTAL

Dois tipos diferentes de células eletroquímicas foram usadas neste trabalho (ambas em vidro pyrex): (a) para as voltametrias cíclicas e curvas de polarização utilizou-se uma célula convencional de três compartimentos, dotada de capilar de Luggin para reduzir a queda ôhmica do eletrólito e de facilidades para desoxigenação, com o compartimento do eletrodo auxiliar separado do principal por um disco de vidro sinterizado e (b) para a eletrólise a célula era composta, por dois compartimentos separados por uma placa porosa fina, com o compartimento do eletrodo de trabalho apresentando uma capacidade volumétrica de 180 ml, cerca de 5 vezes maior do que a do auxiliar.

O eletrodo de referência utilizado foi o sistema Hg/HgSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3M, mantido sempre a 25°C, devidamente isolado da solução eletrolítica visando dificultar a difusão dos íons Cr(III) para o compartimento do eletrodo de referência. Entretanto, neste trabalho, todos os potenciais estão referidos ao eletrodo reversível de hidrogênio, no mesmo eletrólito. A diferença de potencial entre ambos é de 0,68 V<sup>18</sup>. Como eletrodo auxiliar foi utilizado uma lâmina de platina platinizada de 0,4 cm<sup>2</sup> de área geométrica nas voltametrias e curvas de polarização e uma lâmina de Pb com área geométrica de 69 cm<sup>2</sup> na eletrólise.

O eletrodo de trabalho foi obtido com o crescimento de uma camada de óxido de chumbo (na forma beta) sobre um substrato de Pb metálico em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3M a 25°C, com a aplicação de 1,8 V vs Hg/HgSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3M por 30 minutos.

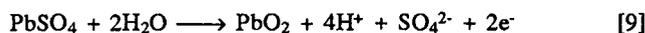
Os reagentes utilizados foram todos Merck PA e para os estudos básicos de voltametrias e curvas de polarização foi utilizado um potenciostato/galvanostato PAR modelo 273 comandado por uma interface controladora/conversora AD/DA e software desenvolvido neste Grupo de Eletroquímica<sup>19</sup>, compatíveis com um microcomputador PC-XT. Nas eletrólises, foi utilizado um potenciostato/galvanostato PAR modelo 371. As medidas de absorção no ultravioleta/visível foram feitas em um Espectrofotômetro Hitachi modelo U-3210.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização Eletroquímica do β-PbO<sub>2</sub> obtido

A Figura 1 mostra o perfil voltamétrico para o β-PbO<sub>2</sub> obtido conforme descrito na Parte Experimental. Este voltamograma foi obtido em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3M a 25°C, com uma velocidade de varredura de 50 mV/s. O eletrodo de PbO<sub>2</sub> tem sido freqüentemente estudado e as correntes observadas nestes voltamogramas são relacionadas com os seguintes processos<sup>20,21</sup>:

pico anódico:



pico catódico:



enquanto que o ombro observado em 1,7 V deve ser atribuído à formação de PbO(OH), intermediário na oxidação, e a sobreposição das correntes anódica e catódica na inversão do sentido da varredura de potenciais a uma ativação superficial, provavelmente devida ao aumento da área eletroativa com o aumento na espessura do óxido de chumbo formado.

### Oxidação do Cr(III) sobre o β-PbO<sub>2</sub>

A Figura 2 mostra voltamogramas cíclicos de estado estacionário para a oxidação eletroquímica do Cr(III) sobre eletrodos de: (A) Pb e (B) PbO<sub>2</sub> em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3M, com

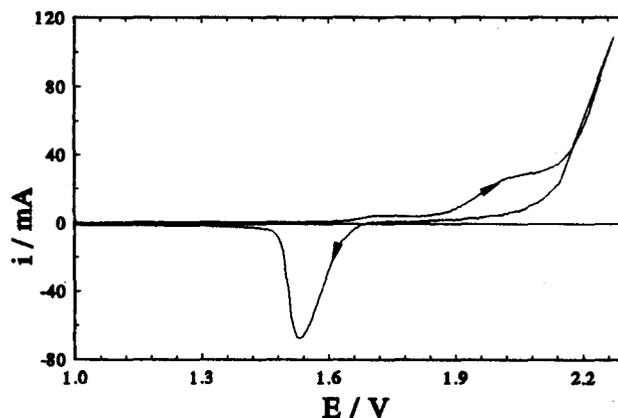


Figura 1. Voltamograma cíclico do dióxido de chumbo eletrodepositado sobre Pb em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3M na temperatura ambiente,  $v = 50$  mV/s.

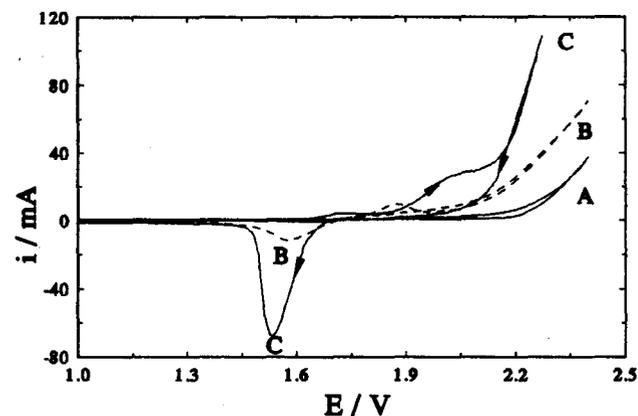
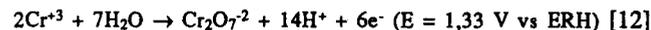
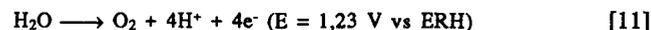


Figura 2. Voltamogramas cíclicos de (A) Pb em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3M + Cr<sup>3+</sup> 1,5M, (B) Pb/PbO<sub>2</sub> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3M + Cr<sup>3+</sup> 1,5M e (C) Pb/PbO<sub>2</sub> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3M,  $v = 50$  mV/s.

1,5 M de sulfato de cromo acrescentado à solução, nas mesmas condições da Figura 1. Por motivo de comparação, a curva (C) mostra o voltamograma do PbO<sub>2</sub> sem cromo na solução. A variação das correntes anódicas observadas entre as curvas (A) e (B) pode ser associada ao aumento de área durante a formação do óxido de chumbo. Por outro lado, a grande inibição nas correntes anódicas entre as curvas (B) e (C) só pode ser atribuída à oxidação do Cr(III).

Nestas condições, as reações eletroquímicas de interesse podem ser descritas por<sup>6,15,16</sup>:



Segundo o modelo exposto na Introdução, o consumo de OH<sub>ads</sub> pelo Cr(III) deve inibir o desprendimento de oxigênio nesta região de potenciais. Esta mesma discussão serve para justificar a inibição observada na corrente catódica, em 1,55 V, pois, segundo a equação [10], este pico corresponde à redução do PbO<sub>2</sub> para PbSO<sub>4</sub>, provavelmente através da formação de PbO(OH)<sub>2</sub>.

A Figura 3 mostra o efeito da concentração de Cr(III) na solução sobre os voltamogramas cíclicos de estado estacionário para a oxidação do cromo em situação idêntica à da Figura 2. Com o aumento da concentração de Cr(III), e portanto do consumo de OH<sub>ads</sub>, promove-se uma inibição mais acentuada da reação de desprendimento de oxigênio, deslocando seus potenciais para valores ainda mais positivos.

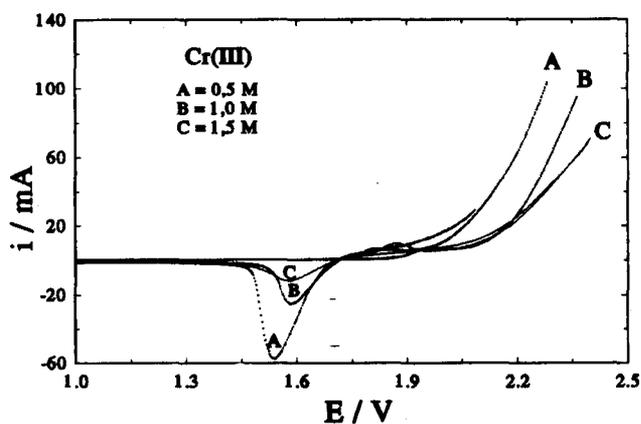


Figura 3. Voltamogramas cíclicos sobre o Pb/PbO<sub>2</sub> em várias concentrações de Cr<sup>3+</sup>: (A) 0,5, (B) 1,0 e (C) 1,5M,  $\nu = 50$  mV/s.

As curvas de polarização apresentadas na Figura 4 foram obtidas em uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3M contendo 1M de Cr<sup>3+</sup> sobre Pb/PbO<sub>2</sub> nas várias temperaturas indicadas. A principal característica destas curvas é a dependência das tangentes com o potencial. Este comportamento é indicativo ou de um controle difusional da reação ou de uma saturação do recobrimento superficial com OH<sub>ads</sub>. O aumento da temperatura ou facilita o transporte de íons por difusão e, portanto, aumenta a corrente difusional observada ou facilita a remoção do OH<sub>ads</sub> da superfície.

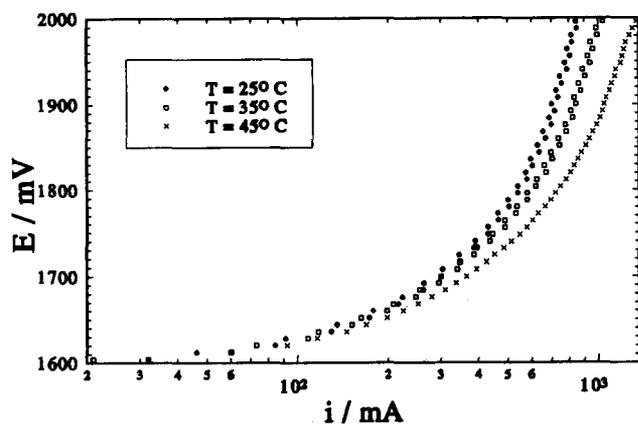


Figura 4. Diagramas de Tafel para a oxidação do Cr<sup>3+</sup> 1,0 M sobre Pb/PbO<sub>2</sub> a várias temperaturas em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3M.

A nível de comparação, a Figura 5 mostra curvas de polarização da reação de desprendimento de oxigênio (RDO), na mesma solução e nas mesmas condições da Figura 4, apenas em uma região de potenciais mais anódica. Observa-se que neste caso a relação  $\ln i$  vs  $E$  é linear, porém em alguns casos apresentando duas tangentes. A influência da concentração de Cr(III) no eletrólito nos valores das tangentes em diversas temperaturas está apresentada na Tabela 1.

A reação de desprendimento de oxigênio sobre Pb/PbO<sub>2</sub> em meio ácido tem sido estudada<sup>22-24</sup> e os valores da tangente relatados estão entre 0,1 e 0,15 V/dec., sugerindo que a etapa determinante desta reação envolve apenas um elétron<sup>24</sup>. Desta

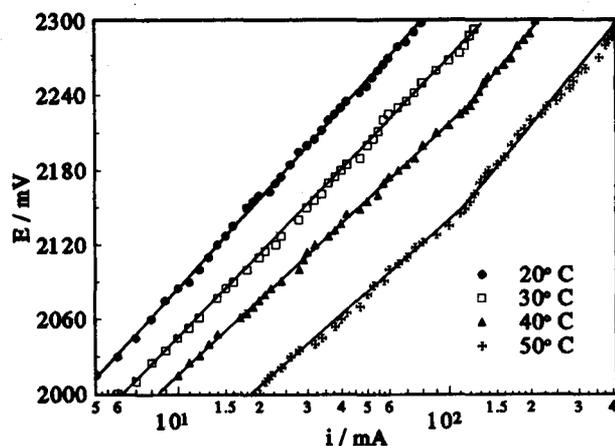


Figura 5. Diagramas de Tafel para oxidação do Cr<sup>3+</sup> 1,0 M sobre Pb/PbO<sub>2</sub> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3M a várias temperaturas.

Tabela 1. Coeficientes de Tafel para a oxidação de Cr(III) sobre PbO<sub>2</sub> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3M.

T °C	[Cr(III)] M	b <sub>b</sub> mV/dec	b <sub>a</sub> mV/dec
20	0,1	99	152
	0,5	-	113
	1,0	-	104
	1,5	-	97
30	0,1	86	129
	0,5	91	109
	1,0	-	98
	1,5	-	90
40	0,1	77	118
	0,5	87	103
	1,0	86	98
	1,5	-	90
50	0,1	73	114
	0,5	82	108
	1,0	88	109
	1,5	93	111

forma, uma análise da Tabela 1 mostra que a presença de cromo no eletrólito provoca um efeito acentuado nas tangentes desta reação. Entretanto, uma análise criteriosa do efeito do Cr(III) ou da temperatura na RDO exigiria novos estudos. Aparentemente o aumento de temperatura favorece preferencialmente a RDO, inibindo o efeito da concentração de Cr(III).

Este efeito pode ser o esperado supondo-se que a etapa determinante da velocidade da reação de oxidação do Cr(III) envolva dois elétrons (e assim apresentando tangente próxima de 0,06 V/dec) e que esta reação ocorra em paralelo com a RDO, com uma contribuição proporcional à concentração de Cr(III) e à temperatura. Na região de baixos sobrepotenciais, onde a tangente apresenta menor valor, a contribuição desta reação é maior, aproximando o valor da tangente de 60 mV/dec. Para altos sobrepotenciais, a RDO apresenta uma maior contribuição levando o valor da tangente para próximo de 120 mV/dec.

## Eletrólise da solução de Cr(III)

Estes experimentos foram conduzidos em soluções de Cr<sup>3+</sup> 0,1 M em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3M, com uma corrente de 300 mA por 22.200 segundos na temperatura ambiente. A célula eletrolítica continha dois compartimentos, e utilizava os eletrodos de Pb (cátodo) e Pb/PbO<sub>2</sub> (anodo) com área geométrica de 69 cm<sup>2</sup> cada um. Durante a eletrólise foram retiradas 8 alíquotas de 3 ml a intervalos regulares de tempo, para a análise por espectrofotometria no UV/vis. visando a monitoração das concentrações de Cr<sup>3+</sup> e Cr<sup>6+</sup> na solução.

A Figura 6 mostra os espectros de absorvância de soluções padrão de Cr<sup>3+</sup> e de Cr<sup>6+</sup> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3M. Destas figuras pode-se observar que o pico de absorção em 349 nm e em 585 nm são bastante convenientes para as determinações das concentrações em solução de Cr<sup>6+</sup> e de Cr<sup>3+</sup>, respectivamente. A Figura 7 mostra as curvas de calibração obtidas, para três valores de concentrações (0,01, 0,001 e 0,0005 M) das duas espécies. Pode-se observar que todas as retas, nos diversos comprimentos de onda, passam pela origem, o que significa que este sistema segue a lei de Beer, ou seja a absorvância é diretamente proporcional à concentração da espécie.

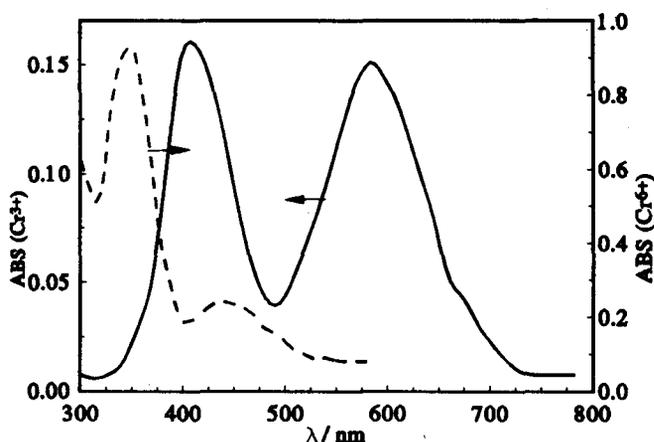


Figura 6. Espectros de absorvância para soluções padrão de: (A) Cr(III) 0,01 M e (B) Cr(VI) 0,001 M.

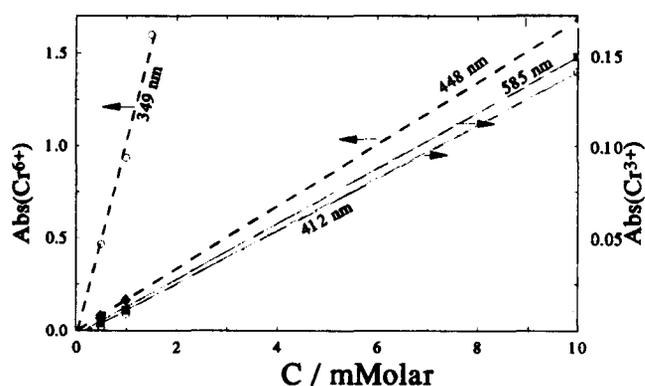


Figura 7. Curvas de calibração do Cr(III) e Cr(VI), nos comprimentos de onda indicados.

A Figura 8 mostra os resultados da variação das concentrações de Cr<sup>3+</sup> (A) e Cr<sup>6+</sup> (B), com o decorrer da eletrólise. As concentrações foram calculadas com o auxílio das curvas de calibração, nos comprimentos de onda indicados acima. Como se pode observar, a absorvância (concentração) de Cr<sup>3+</sup> dimi-

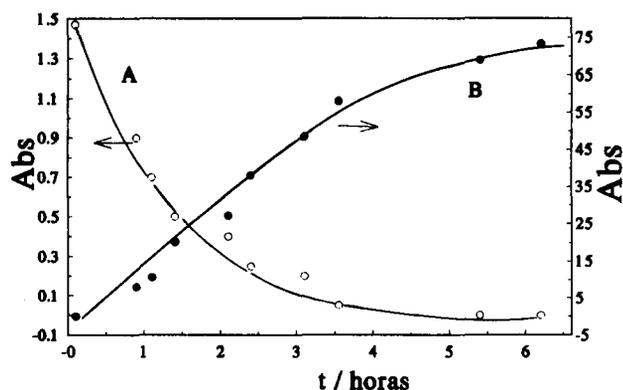


Figura 8. Resultados da variação das absorvâncias de Cr(III) (A) e Cr(VI) (B) com o tempo de eletrólise.

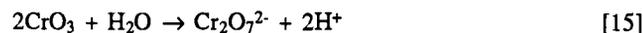
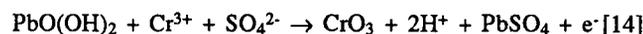
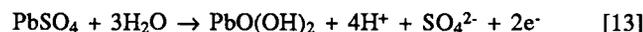
nui durante a eletrólise, até zero, enquanto a do Cr<sup>6+</sup> cresce, tendendo a um patamar quando todo o Cr<sup>3+</sup> foi oxidado.

Os resultados mostram que é possível promover a eletrólise completa de uma solução razoavelmente concentrada (0,1 M) de Cr<sup>3+</sup> para gerar Cr<sup>6+</sup>. Nas condições do experimento, para eletrolisar 180 ml de solução com o anodo de 69 cm<sup>2</sup> de área (relação área/volume = 0,38 cm<sup>2</sup>/ml) foram necessários cerca de 6 horas. Obviamente este tempo é diretamente proporcional à área do eletrodo e pode ser razoavelmente diminuído. A eficiência faradaica da eletrólise foi calculada através do número de moles teóricos que se poderia formar com a quantidade de coulombs passados (6600 C, ou seja 0,3 A por 22.200 segundos). Com esta carga poderiam ser obtidos 0,023 moles de Cr<sup>6+</sup>. A concentração de Cr<sup>6+</sup> determinada após a eletrólise foi de 0,018 moles, o que corresponde a um rendimento de 78%. A perda de eficiência desta eletrólise pode ser atribuída à geração conjunta de oxigênio, como foi discutido no item anterior. Uma otimização bastante significativa pode ser obtida pela utilização do método potencioestático, diminuindo a quantidade de O<sub>2</sub> gerado.

## CONCLUSÕES

Os resultados apresentados na secção anterior permitem concluir que:

- A oxidação "eletroquímica" do Cr(III) é provavelmente promovida pelo OH<sub>ads</sub>, originado na primeira etapa do mecanismo da reação de desprendimento de oxigênio. Por este motivo, a oxidação do cromo compete com a RDO deslocando o intervalo de potenciais desta reação para valores mais anódicos.
- O anodo de óxido de chumbo, graças ao seu alto sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio é muito adequado para a oxidação do Cr(III).
- As influências da adição do Cr(III) na solução, tanto na RDO como nos picos de oxidação/redução do PbO<sub>2</sub> permitem postular um mecanismo da reação com base nas seguintes etapas:



Obviamente a hidroxilação da superfície do óxido de chumbo também pode ser conseguida por um mecanismo análogo àquele mostrado nas equações [4]-[8].

(d) Em intervalos de potenciais suficientemente anódicos, as reações de oxidação do Cr(III) e de desprendimento de oxigênio ocorrem paralelamente, com as devidas alterações nos valores das tangentes de Tafel da RDO.

(e) Os sistemas de eletrólise e de monitoramento das concentrações de Cr(III) e Cr(VI) se mostraram bastante eficientes, embora possam ser otimizadas para poupar tempo e energia, aumentando o rendimento da eletrólise e a rapidez das análises.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FINEP, ao CNPq e à CAPES pelos auxílios concedidos.

#### REFERÊNCIAS

1. Kanemoto S., Saimoto H., Oshima, K. e Nozaki H.; *Tetrahedron Lett.*, (1984), **25**, 3317.
2. Sharma K. e Mehrotra, R. N.; *Transition Met. Chem.* (London), (1989), **14**, 48.
3. Pletcher, D. e Tait, S. J. D.; *J. Chem. Soc., Perkins II*, (1979), **6**, 788.
4. Kuhn, A. T. e Clarke, R.; *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, (1976), **26**, 407.
5. Gross, R. F. J. e Hickling, A.; *J. Chem. Soc.*, (1937), **67**, 325.
6. Danilov, F. I., Velichenko, A. B., Loboda, S. M. e Kalinovskaya, S. E.; *Sov. Electrochem.*, (1987), **23**, 934.
7. Kuhn, A. T. e Birkett, M.; *J. Appl. Electrochem.*, (1979), **9**, 777.
8. Pletcher, D. e Lin-Cai, J.; *J. Electroanal. Chem.*, (1983), **152**, 157.
9. Morita, M., Iwakura, C. e Tamura, H.; *Electrochim. Acta*, (1978), **23**, 331.
10. Pletcher, D. e Tait, S. J. D.; *J. Appl. Electrochem.*, (1981), **11**, 493.
11. Ng, P. K. e Snyder, D. D.; *J. Membrane Sci.*, (1983), **13**, 327.
12. Kappel, M.; *Chem. Inorg. Tech.*, (1965), **35**, 386.
13. Pletcher, D. e Walsh, F. C.; "Industrial Electrochemistry", 2ª ed., Chapman & Hall, Londres, (1990), 364.
14. Lin, Y. e Wallace, G. G.; *Anal. Lett.*, (1990), **23**, 1477.
15. Danilov, F. I., Velichenko, A. B., Loboda, S. M., Shalaginov, V. V. e Shub, D. M.; *Soviet Electrochem.*, (1989), **25**, 224.
16. Vargalyuk, V. F., Loshkarev, Y. M. e Stets, N. V.; *Soviet Electrochem.*, (1989), **25**, 894.
17. Trasatti, S.; *Electrochim. Acta*, (1984), **29**, 29.
18. Weast, R. C. (ed); *Handbook of Chemistry and Physics*, 57ª edition, CRC Press, Cleveland, 1976, p. D142.
19. Machado, S. A. S., Mazo, L. H. e Avaca, L. A.; Anais do VIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Electroanalítica, Campinas, (1992), 428.
20. Casson, P., Hampson, N. A. e Peters, K.; *J. Electrochem. Soc.*, (1977), **124**, 1655.
21. Fleischmann, M. e Trirsk, H. R.; *Trans. Faraday Soc.*, (1955), **51**, 71.
22. Carr, J. P. e Hampson, N. A.; *Chem. Rev.*, (1972), **72**, 679.
23. Hoare, J. P.; "The Electrochemistry of Oxygen", Interscience, New York, (1969), capítulo 7B.
24. Ruetschi, P. e Delahay, P.; *J. Chem. Phys.*, (1955), **23**, 596.

Publicação financiada pela FAPESP