



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) (21) **PI 0605385-8 A**

(22) Data de Depósito: 27/12/2006
(43) Data de Publicação: 19/08/2008
(RPI 1963)



(51) Int. Cl.:
C25C 1/00 (2008.04)

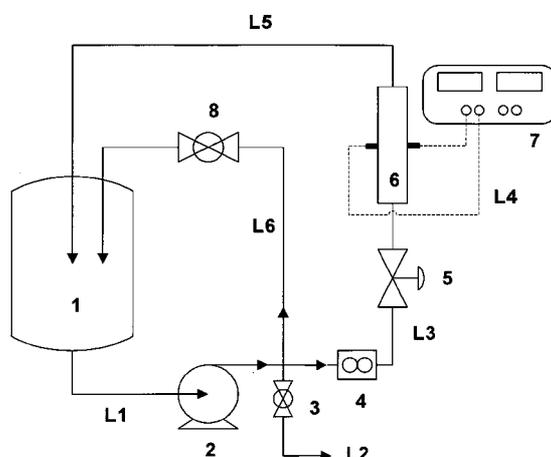
(54) Título: **PROCESSO DE REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DE METAIS**

(71) Depositante(s): Fundação Universidade Federal de São Carlos-UFSCar (BR/SP)

(72) Inventor(es): José Carlos Gubulin, Luís Augusto Martins Ruotolo

(74) Procurador: Claudia Christina Schulz

(57) Resumo: "PROCESSO DE REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DE METAIS". É descrito um processo de redução eletroquímica de metais com recirculação contínua do efluente pelo reator eletroquímico e em presença de um eletrodo CVR opcionalmente recoberto com PANi, dito processo compreendendo dirigir um efluente de um íon metálico contido em um reservatório (1) para um reator eletroquímico (6) dotado de um eletrodo CVR poroso (11), aplicar corrente e manter a circulação do efluente entre o reator (6) e o reservatório (1) até que todo o íon metálico esteja em sua forma reduzida. A corrente ótima I a ser aplicada ao processo eletroquímico em função do tempo para 100% de eficiência de corrente é expressa pela equação (2): $I = P_1 \cdot A_s + P_2 \cdot (A_s^2 / V) \cdot t + 0,000315 \cdot (A_s^3 / V^2) \cdot t^2$, pelo que, o sistema opera em regime de eficiência de corrente EC máxima e consumo energético CE mínimo. O processo é aplicável à redução de íons de qualquer metal que possa ser reduzido ou depositado eletroquimicamente, como Cr (VI), bem como a íons de metais como chumbo, zinco, cádmio, níquel, cobalto, prata, mercúrio, estanho, ouro, prata e platina.



se encontrar um processo mais compatível do ponto de vista ambiental.

O pedido publicado brasileiro PI 0004093-2 consiste
5 num reator eletroquímico que utiliza o carbono vítreo reticulado (CVR), no qual o material é amplamente utilizado para o propósito descrito na patente para remoção de metais. O mesmo processo poderia ser utilizado para a redução de Cr(VI), porém com uma eficiência bastante baixa e custos elevados. No presente pedido, o CVR é recoberto
10 com o material eletroativo polianilina para aumentar a eficiência e diminuir o consumo de energia em até três vezes.

O pedido publicado brasileiro PI 0409260-0 trata de um
15 processo de produção do filme de polianilina diverso dos objetivos do presente pedido. O processo de deposição do filme de polianilina é bastante comum e conhecido na literatura especializada desde o início da década de 80. O
20 objetivo do presente pedido é a aplicação do filme de polianilina sobre CVR para a redução de cromo hexavalente e principalmente a otimização do processo.

No pedido publicado brasileiro PI 8705784-0, a redução
25 eletroquímica direta do Cr(VI) a Cr(III) seria aquela realizada utilizando o CVR sem nenhuma modificação. Como é de conhecimento dos especialistas, este processo é pouco eficiente, o que gera um custo energético elevado. Conforme o conceito da presente invenção, o uso da polianilina em

conjunção com a otimização do processo faz com que o processo eletroquímico de redução do Cr(VI) a Cr(III) se torne uma alternativa viável do ponto de vista econômico e adicionalmente traz benefícios ambientais por ser considerada uma tecnologia limpa.

Ao pedido publicado brasileiro PI 0303985-4 se aplicam os mesmos comentários feitos para o processo PI 0004093-2.

As publicações EP1312634 US2005062020, JP2002275261, e JP3072097 seguem os mesmos comentários feitos para o processo PI0409260-0, que também são aplicados a estes processos.

A patente US 4.940.640, não se relaciona ao objeto do presente pedido por não utilizar o polímero para a mesma finalidade e nem nas mesmas condições.

A publicação EP 0 567 671 trata de um processo de remoção de Cr(III) (e não de Cr(VI)) usando tecnologia química e não tecnologia eletroquímica, como no presente pedido.

O conhecimento de que os polímeros condutores têm a habilidade de reduzir o Cr(VI) espontaneamente data de 1993, sendo objeto da patente US 5.368.632. O processo proposto nesta patente baseia-se na imersão do polímero condutor em sua forma reduzida no meio contendo Cr(VI); o polímero se oxida espontaneamente, cedendo elétrons para o

Cr(VI) que se reduz então a Cr(III). Quando o polímero estiver totalmente oxidado, seu estado original reduzido pode ser restabelecido por procedimento químico ou eletroquímico, permitindo sua utilização em um novo ciclo.

5

Estes experimentos mostraram sucesso numa escala de bancada em condição estática do eletrólito. No entanto sob condições de fluxo há uma diminuição da capacidade de redução do Cr(VI) pelo polímero após cada ciclo. Testes
10 eletroquímicos para verificar a estabilidade de polímeros condutores como polipirrol e polianilina foram realizados ao final destes experimentos e constatou-se que houve degradação dos mesmos, o que pode explicar os resultados insatisfatórios obtidos. Por ser o meio contendo Cr(VI)
15 fortemente oxidante, os polímeros são superoxidados fazendo com que suas estruturas se desfaçam, caracterizando assim a degradação, sendo, inclusive, alguns produtos desta degradação, solúveis. Contrariamente aos procedimentos do estado da técnica, o presente pedido utiliza os polímeros
20 condutores diretamente como materiais eletródicos, ou seja, ao invés de simplesmente mergulhar o polímero na solução contendo o Cr(VI) em condição conhecida como circuito aberto, a técnica do presente pedido compreende aplicar uma corrente catódica ao longo de todo o processo de redução de
25 maneira que o polímero condutor se torna protegido catodicamente de modo que a ação fortemente oxidante do Cr(VI) fica inibida. Este procedimento é chamado de condição de circuito fechado. Surpreendentemente, este procedimento teve grande êxito, fazendo não só com que a

degradação da polianilina não ocorra, mas também fazendo com que a cinética da reação aumente significativamente.

As seguintes patentes: RU 2160717, US 4260491 e US 4054517 tratam de processos de redução de Cr(VI) e remoção de
5 Cr(III) usando tecnologia química (uso de produtos químicos) e não tecnologia eletroquímica, como no presente pedido.

Os dois pedidos publicados norte-americanos US
10 2003070993 e US 2003205535, tratam de processos para tratamento de água e águas residuárias de maneira geral, porém sem nenhuma aplicação direta ao tratamento de Cr(VI), o qual tem características específicas que devem ser levadas em consideração para que sua remoção ocorra e de
15 forma eficiente.

O artigo publicado pelos presentes inventores, L.A.M. Ruotolo e J.C. Gubulin in Journal of Applied Electrochemistry 33, 121-22, 2003, sob o título "Reduction
20 of hexavalent chromium using polyaniline films. Effect of thickness, potential and flow velocity on the reaction rate and polymer stability" objetivou verificar se havia ou não degradação da polianilina durante o processo de redução de Cr(VI) em escala de bancada, isto é, sequer foi utilizado
25 um reator eletroquímico para a obtenção destes resultados. Outros artigos pelos mesmos autores e sobre assuntos correlatos estão citados a seguir. No entanto, nenhuma dessas publicações sugere ou descreve o processo com recirculação contínua do efluente pelo reator para redução

eletroquímica de metais com manutenção da eficiência de corrente em 100% ao longo do processo, tal processo sendo objeto da presente invenção. Os artigos são:

5 L.A.M. Ruotolo, A.A. Liao e J.C. Gubulin, in *Journal of Applied Electrochemistry*, 34, 1259-1263, 2004: Reaction Rate and Electrochemical Stability of Conduction Polymer films used for the Reduction of Hexavalent Chromium.

10 L.A.M. Ruotolo e J.C. Gubulin, in *Chemical Engineering Journal* 110, (2005) 113-121: A factorial-design of the variable affecting the electrochemical reduction of Cr(VI) at polyaniline-modified electrodes.

15 L.A.M. Ruotolo e J.C. Gubulin, in *Reactive and Functional Polymers* 62 (2005) 141-151: Chromium(VI) reduction using conducting polymer films.

L.A.M. Ruotolo, D.S. Santos-Júnior e J.C. Gubulin in *Water*
20 *Research* 40 (2006) 1555-60: Eletrochemical Treatment of Effluents containing Cr(VI). Influence of pH and current on the kinetics.

Já o conceito da presente invenção envolve o processo
25 de redução de Cr(VI) com controle da corrente elétrica aplicada ao reator eletroquímico composto pelo material ativo denominado CVR-PANi, ou seja, o carbono vítreo reticulado modificado com o polímero condutor polianilina (símbolo: PANi).

Assim, o principal objeto do presente pedido é a otimização do processo de redução eletroquímica de metais, o cromo sendo exemplificado mas não limitado a este, através do controle da corrente elétrica aplicada em função da concentração do cromo. Eficiências da ordem de 100%, ao longo de quase todo o processo, que irão resultar num baixo consumo de energia, só são possíveis aplicando-se este procedimento de controle ao eletrodo de CVR-PANi.

10

Na linha de adsorção existem diversos trabalhos em que são estudados substratos sólidos para a adsorção de Cr(VI). Numa linha de pesquisa estão as resinas poliméricas e em outra linha estão os substratos naturais, como algas e turfas. No caso das resinas poliméricas, essas são obtidas usando produtos químicos ou processos especiais que a encarecem demasiadamente, tornando-a desinteressante diante dos outros processos existentes. O uso dos adsorventes não convencionais como algas e turfas esbarram em problemas associados à dessorção do material e a sua própria estabilidade química.

20

De maneira geral, os processos adsorptivos para a remoção do Cr(VI) esbarram no fato de que estes substratos se saturam rapidamente considerando a concentração de cromo presente nos efluentes e também possuem a desvantagem de transferir o problema do tratamento do Cr(VI) de uma fase líquida para uma fase sólida que deverá ser devidamente tratada ou estocada após seu tempo de vida útil.

25

O processo eletroquímico para a redução do Cr(VI) surgiu como uma alternativa de baixo custo operacional que diminui a necessidade de mão-de-obra e, por se tratar de
5 uma tecnologia limpa, satisfaz os requisitos de compatibilidade ambiental. Porém, a tecnologia eletroquímica aplicada a este caso esbarra no problema da baixa eficiência de corrente associada a este processo específico. O uso de eletrodos convencionais de metais
10 comuns (cobre, aço, níquel) e grafite não se mostraram adequados devido à baixa eficiência de corrente que faz com que o custo energético e o tempo de operação sejam demasiadamente elevados.

15 Deste modo, apesar da tecnologia existente, a técnica ainda necessita de um processo com recirculação contínua do efluente pelo reator eletroquímico para redução eletroquímica de metais com auxílio de um eletrodo de carbono vítreo reticulado recoberto com polianilina, sendo
20 aplicado controle da corrente elétrica ao longo de todo o processo de redução em função da concentração do metal de modo a obter eficiências próximas de 100%, tal processo de redução eletroquímica sendo descrito e reivindicado no presente pedido.

25

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

De um modo amplo, a invenção trata de um processo para redução eletroquímica de metais com recirculação contínua

do efluente por um reator eletroquímico, dito processo compreendendo as etapas de:

- 5 a) prover um reator eletroquímico (6) dotado de eletrodo (11) de carbono vítreo reticulado, o reator (6) operando com recirculação contínua do efluente pelo dito reator (6) e em valor de pH inferior àquele que causa a precipitação química do íon metálico, enquanto é garantida a condutividade do efluente em pelo menos $10 (\Omega.m)^{-1}$;
- 10
- b) a partir de um reservatório (1), dirigir para o dito reator (6) um efluente contendo o íon metálico a ser reduzido;
- 15
- c) aplicar corrente ao sistema reacional, operando em máxima eficiência de corrente EC e mínimo consumo energético CE enquanto o efluente contido no dito reservatório (1) circula pelo reator (6) e retorna ao reservatório (1);
- 20
- d) manter dita circulação até que todo o íon metálico contido no dito efluente do dito reservatório (1) esteja em forma reduzida; e onde
- 25

e) a corrente ótima I a ser aplicada ao processo eletroquímico em função do tempo para 100% de eficiência de corrente é expressa pela equação (2)

5

$$I = P_1.A_s + P_2.(A_s^2 / V).t + 0,000315.(A_s^3 / V^2).t^2 \quad (2)$$

onde A_s é a área superficial do CVR, V é o volume do efluente a ser tratado, e os coeficientes P_1 e P_2 dependem da concentração inicial do íon metálico, pelo que, o sistema opera em regime de EC máxima e CE mínimo.

A presente invenção provê um eletrodo de carbono vítreo reticulado recoberto com polianilina, dito eletrodo atuando como catalisador da reação de modo que no caso do $Cr(VI)$ a cinética de redução seja três vezes maior que aquela obtida somente com o substrato de CVR.

A presente invenção provê também um processo com recirculação contínua do efluente pelo reator para redução eletroquímica de metais, com controle da corrente elétrica ao longo de todo o processo de redução aplicada em função da concentração do cromo.

A presente invenção provê também um processo com recirculação contínua do efluente pelo reator para redução eletroquímica de metais que compreende aplicar ao material eletródico, o CVR/PANi, uma corrente elétrica catódica

evitando a degradação do polímero condutor e permitindo a obtenção de altas cinéticas de redução.

A presente invenção provê ainda um processo com recirculação contínua do efluente pelo reator para redução eletroquímica de Cr(VI) onde são atingidas eficiências da ordem de 100% até concentrações de Cr(VI) da ordem de 5 ppm com o conseqüente baixo consumo de energia.

10 **BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS**

A FIGURA 1A anexa é um fluxograma esquemático em micro escala de um sistema de redução eletroquímica conforme a invenção.

15

A FIGURA 1B anexa é uma vista explodida do reator eletroquímico utilizado no sistema da Figura 1A.

A FIGURA 2A anexa é um voltamograma mostrando a queda de concentração normalizada de Cr(VI) em função do tempo para processos sob condições de circuito aberto - onde a curva 1 designa o comportamento da polianilina, e a curva 2, o comportamento do polipirrol - e fechado, $E = -0,2V$ onde a curva 3 designa o comportamento para o polipirrol e a curva 4, o comportamento da polianilina e onde $C_0 = 40$ ppm.

20

25

A FIGURA 2B anexa é um gráfico de respostas eletroquímicas para o filme de polipirrol antes e depois da reação com Cr(VI) em circuito fechado, $E = -0,2V$.

5 A FIGURA 2C anexa é um gráfico de respostas eletroquímicas para o filme de polianilina antes e depois da reação com Cr(VI) em circuito fechado, $E = -0,2V$.

A FIGURA 3A anexa é um gráfico da queda de
10 concentração normalizada em função do tempo, tendo como parâmetro a corrente aplicada. $v = 0,27 \text{ m s}^{-1}$.

A FIGURA 3B anexa é um gráfico da eficiência de corrente EC em função da concentração de Cr(VI), tendo como
15 parâmetro a corrente elétrica aplicada. $v = 0,27 \text{ m s}^{-1}$.

A FIGURA 3C anexa é um gráfico do consumo energético CE em função da concentração de Cr(VI), tendo como
20 parâmetro a corrente elétrica. $v = 0,27 \text{ m s}^{-1}$.

A FIGURA 4A anexa é um gráfico da concentração de transição C^* em função da corrente aplicada, tendo como parâmetro a velocidade de escoamento.

25 A FIGURA 4B anexa é um gráfico da curva operacional para o controle da corrente elétrica aplicada em função da concentração de Cr(VI).

A FIGURA 4C anexa é um gráfico da queda de concentração normalizada de Cr(VI) em função do tempo para o experimento conduzido sob condições otimizadas.

5 DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Como citado acima, a invenção trata de um processo com recirculação contínua do efluente pelo reator para redução eletroquímica de metais com controle da corrente elétrica ao longo de todo o processo de redução aplicada em função da concentração do metal. O processo é efetuado em presença de um eletrodo de carbono vítreo reticulado recoberto com polianilina a ser utilizado no reator eletroquímico do processo.

15

Deve ficar bem claro para os especialistas que, apesar de a presente invenção ser basicamente descrita para redução de cromo hexavalente presente na forma diluída em efluentes industriais, considerando principalmente aqueles gerados por indústrias de cromeação e galvanoplastia, esta é facilmente adaptável para a redução de qualquer metal que possa ser reduzido ou depositado eletroquimicamente. Isto inclui uma gama muito grande de metais, tais como, cobre, chumbo, zinco, cádmio, níquel, cobalto, prata, mercúrio e estanho. Para metais preciosos, como ouro e platina, o uso do CVR/PANi pode ser vantajoso pois o efeito eletrocatalisador da polianilina pode ser usado para melhorar a eficiência do processo de eletrodeposição quando estes íons metálicos estiverem presentes em soluções muito

diluídas, visando sua recuperação/remoção na forma metálica com grande eficiência e baixo custo.

Conforme o processo proposto na patente americana US 5.368.632, e comentado acima no presente relatório, testes para redução de Cr(VI) em condições de circuito aberto para polipirrol e polianilina indicam diminuição da capacidade de redução do Cr(VI) pelo polímero após cada ciclo devida a degradação dos mesmos, incluindo alguns produtos de degradação solúveis. Em vista dos resultados insatisfatórios as pesquisas desenvolvidas pela Requerente levaram a uma nova metodologia, baseada nas características químicas e eletroquímicas dos polímeros condutores, e consistindo em utilizar esses polímeros diretamente como materiais eletródicos.

Ou seja, ao invés de simplesmente mergulhar o polímero na solução contendo o metal em condição conhecida como circuito aberto, é aplicada uma corrente catódica ao longo de todo o processo de redução de maneira que o polímero condutor fique protegido catodicamente e a ação fortemente oxidante do Cr(VI) seja inibida. Este procedimento é chamado de condição de circuito fechado. Surpreendentemente, este procedimento teve grande êxito, fazendo não só com que a degradação da polianilina não ocorra, mas também fazendo com que a cinética da reação aumente significativamente.

Esse mesmo procedimento aplicado ao polipirrol é menos eficiente, pois, a cinética de degradação do mesmo não é totalmente impedida, pelo menos no caso da redução do Cr(VI).

5

Outro ponto importante que deve ser ressaltado é que essa nova metodologia permite que o processo opere continuamente, sem a interrupção necessária do caso anterior para a reciclagem do polímero.

10

A polianilina é o polímero preferido entre os polímeros condutores conhecidos por se mostrar estável, facilmente preparada em meios aquosos e por ser seu monômero de baixo custo.

15

Um primeiro aspecto da invenção é a preparação do eletrodo.

Este aspecto consiste na deposição química ou eletroquímica da polianilina sobre a matriz porosa de carbono vítreo reticulado (CVR). O CVR é um material de baixo custo que pode ser adquirido por importação. A preparação química do filme de polianilina consiste em mergulhar o CVR no meio reacional contendo o monômero anilina (0,1 M) e um oxidante como, por exemplo, o persulfato de amônio, em meio de ácido clorídrico 1,0 M. O polímero irá se formar e uma parte dele se depositará sobre a superfície do CVR.

Outra forma de deposição é a eletroquímica, que consiste em substituir o oxidante químico por uma corrente elétrica anódica. Da mesma forma, o polímero irá se formar sobre a superfície do CVR. A vantagem da deposição
5 eletroquímica é que se formam filmes mais aderentes e não há perda de material como no caso da deposição química. Os procedimentos de síntese da polianilina são bastante conhecidos e divulgados na literatura.

10 A síntese eletroquímica empregando a técnica galvanostática para a preparação dos eletrodos de CVR/PANi na prática industrial permite a obtenção de filmes de polianilina com boa adesão e de uma maneira muito simples de se preparar.

15

Um segundo aspecto da invenção é relativo ao desenvolvimento do processo e envolve a análise das variáveis operacionais de interesse em engenharia e que podem ter influência na cinética de redução do Cr(VI) ou
20 qualquer outro íon metálico.

Um terceiro aspecto é a otimização do processo. A variável de maior importância é a corrente elétrica aplicada. A manutenção de uma corrente elétrica constante
25 durante todo o processo de redução do Cr(VI) faz com que a eficiência de corrente diminua bruscamente após atingida a concentração de transição. O procedimento de otimização proposto baseia-se justamente nesta característica. Toda vez que é atingida a concentração de transição, um

controlador entra em ação, diminuindo a corrente elétrica aplicada de maneira que o processo possa continuar operando com eficiências próximas a 100%, mesmo em concentrações baixas.

5

A função que determina o tempo ou a concentração de Cr(VI) nos quais a corrente elétrica aplicada deve ser reduzida é estabelecida de acordo com os resultados experimentais obtidos.

10

O procedimento de preparação do eletrodo CVR/PANi conforme a técnica de deposição eletroquímica galvanostática está descrita a seguir.

15

a) Prover eletrodos de CVR com porosidade de 100 ppi (poros por polegada), o qual possui uma área superficial específica de $6367 \text{ m}^2/\text{m}^3$ (área por volume do CVR, conforme dados fornecidos pelo fabricante do CVR, a empresa ERG dos EUA);

20

b) montar o reator com todos os eletrodos de CVR no seu interior;

25

c) preencher o reator com uma solução de anilina 0,1 M e ácido sulfúrico 1,0 M;

d) fazer os contatos elétricos, ligando o pólo negativo (catódico) do retificador (7) ao

item (15) da Figura 1B e o pólo positivo (anódico) ao item (9) da Figura 1B;

- 5 e) ajustar a corrente elétrica a ser fornecida pelo retificador (7) de maneira que uma densidade de corrente anódica de $1,0 \text{ mA/cm}^2$ seja fornecida ao CVR.
- 10 f) À temperatura ambiente, deixar a fonte ligada por 15 minutos, após o que, praticamente toda a anilina terá sido convertida para polianilina;
- 15 g) Ao final deste tempo, remover do reator a solução usada na síntese.

O filme obtido será aderente e com uma espessura média aproximada de 0,6 micrometros. Uma boa aderência é caracterizada pela manutenção da estabilidade da altura do pico de corrente em 0,2 V (Vide Figura 2C) antes e após a reação com Cr(VI). Isto indicaria que não houve perda da polianilina durante o processo de redução do Cr(VI), ou seja, a aderência da polianilina é suficientemente boa para evitar que este material se desprenda da superfície do CVR causando uma perda de massa, o que caracterizaria uma aderência fraca. Na presente invenção, a observação da Figura 2C mostra que não houve diminuição da corrente de pico em 0,2 V, o que permite concluir que o filme é aderente.

Note-se que quando o eletrodo não estiver sendo utilizado para a redução do cromo ou outro metal, ele deve ser mantido imerso numa solução de ácido sulfúrico 0,1 M para que a polianilina não perca atividade.

No decorrer das pesquisas que levaram ao desenvolvimento do presente processo de redução eletroquímica de metais os seguintes parâmetros foram considerados:

Porosidade do eletrodo.

Nos dados apresentados nas Figuras usou-se um eletrodo de CVR de 60 ppi. No estudo do efeito da porosidade foram usados eletrodos de CVR com porosidades de 30 ppi e 45 ppi, porém este estudo revelou que a porosidade não tem influência sobre a eficiência do processo e a influência sobre a perda de pressão no reator é muito pequena. Logo, para uma aplicação industrial recomenda-se o CVR de 100 ppi por proporcionar uma grande área superficial específica que terá impacto direto sobre a dimensão do reator (tornando-o muito menor) e conseqüentemente terá impacto sobre o custo do reator. Adicionalmente, eletrodos de CVR de 30 e 100 ppi têm o mesmo preço.

Influência do pH.

A fim de verificar a influência do pH sobre a eficiência do processo de redução eletroquímica do Cr(VI) foram estudados os seguintes valores de pH: 0,0 - 1,0 - 1,5 - 2,0 - 2,5 - 3,0 - 5,0 - 7,0 e 9,0. Verificou-se que para 5 pHs menores que 1,0 não havia um aumento da velocidade de reação, conseqüentemente não compensa usar valores menores que 1,0 pois isto acarretaria um aumento de custo com acidificação do efluente sem trazer nenhum benefício ao processo. Caso o efluente possua um pH menor que 1,0, não 10 haverá problema, pois isto não afetará a velocidade de reação nem a estabilidade da polianilina. Para pHs maiores que 1,0, a velocidade de reação diminui rapidamente, sendo que para pH maior que 3,0 a reação não mais ocorre. Conclusão: trabalhar com o efluente em pH menor ou igual a 15 1,0. No caso do cromo, na maioria das vezes ele está presente em efluentes industriais ácidos.

O valor de pH de 1,0 é realmente importante para a redução do Cr(VI). Para outros metais, deve-se manter um pH 20 menor do que aquele que causa a precipitação química do íon metálico. O pH =1 para outros íons metálicos não é inadequado caso o efluente já possua este grau de acidez, porém, caso seja necessário acidificar o efluente para se atingir este pH seria necessária uma quantidade muito 25 grande de ácido para esta tarefa e isto não seria interessante do ponto de vista de custos (adicionalmente, o efluente deverá ser neutralizado para poder ser descartado, o que demandaria também uma quantidade muito grande de hidróxido de sódio). O importante quando ao trabalhar com

outros íons metálicos é garantir a condutividade adequada do efluente. Para isto o mais recomendado é adicionar sulfato de sódio, que é um produto químico de baixo custo e que pode ser descartado juntamente com o efluente sem a
5 necessidade de nenhum tratamento adicional, pois é um composto sem nenhuma toxicidade. Deve-se garantir uma condutividade do efluente preferencialmente na faixa de 10 a 50 $(\Omega.m)^{-1}$. Caso a condutividade do efluente seja maior que 50 $(\Omega.m)^{-1}$ isto não trará nenhum prejuízo ao processo.

10

Influência da velocidade de escoamento.

A velocidade de escoamento é um parâmetro muito importante, pois afeta a taxa de transporte de massa.
15 Quanto maior for o coeficiente de transporte de massa, mais rápida será a velocidade de redução do Cr(VI) e mais eficiente será o processo.

Foram estudadas cinco velocidades de escoamento
20 diferentes: 0,09 m/s - 0,15 m/s - 0,21 m/s - 0,27 m/s - 0,33 m/s. O coeficiente de transporte de massa aumenta 86% (linearmente) quando a velocidade é aumentada de 0,09 para 0,27 m/s, porém, um aumento da velocidade de 0,27 m/s para 0,33 causa um aumento de somente 5% na taxa de
25 transferência de massa. Conclusão: recomenda-se utilizar uma velocidade de escoamento de 0,27 m/s, pois esta otimiza a cinética de redução do Cr(VI). O aumento da velocidade de escoamento para valores maiores que 0,27 m/s não causará um aumento significativo da cinética que justifique o aumento

do custo com a operação de bombeamento (uso de bombas maiores e maior consumo de energia com bombeamento).

Temperatura

5

O processo de redução pode ser feito a temperatura ambiente. Ao longo do processo a temperatura irá subir e poderá atingir temperaturas em torno de 40°C, porém esta temperatura não é suficiente para causar uma mudança
10 significativa na cinética de redução do Cr(VI) e nem será suficiente para causar a degradação do polímero.

Influência da corrente elétrica

15

É a variável de processo mais importante. Foram testadas 5 correntes diferentes: 1,60 A - 2,35 A - 3,10 A - 3,85 A - 4,60 A. O aumento da corrente aplicada faz com que o tempo necessário para a redução do Cr(VI) presente no efluente diminua (vide Figura 3A), porém, o aumento da
20 corrente sem critério pode levar ao surgimento de reações paralelas, ou seja, uma parte da corrente elétrica fornecida é desviada para uma reação indesejável (no caso, produção de hidrogênio).

25

Diante disto, define-se a eficiência de corrente como sendo a razão entre a quantidade de corrente usada para a reação de interesse e a quantidade de corrente fornecida ao processo.

Portanto, uma eficiência de 100% indica que toda a corrente fornecida está sendo usada para a redução do cromo ou outro metal. Conclusão: deve-se sempre usar a maior corrente possível desde que ela forneça valores próximos a 5 100% de eficiência de corrente. No caso estudado, se poderia escolher a corrente de 4,60 A como corrente inicial de processo (somente para soluções com concentrações iniciais de 100 ppm) pois ela fornece uma cinética muito rápida com uma eficiência de corrente maior do que 90% (que 10 é uma eficiência bastante aceitável). É importante ressaltar também que o uso de correntes baixas implica num um tempo de processamento do efluente maior ou então no uso de reatores de maiores dimensões, com o conseqüente impacto no custo do equipamento.

15

Efeito da concentração de Cr(VI)

Em escala de bancada, partiu-se sempre de uma concentração de Cr(VI) de 100 ppm (partes por milhão). À 20 medida que o processo se desenvolve a concentração de Cr(VI) vai diminuindo e conforme pode ser observado na Figura 3B, em um certo momento se atinge uma concentração de cromo, denominada de "concentração de transição", em que a eficiência de corrente começa a diminuir drasticamente. 25 Observa-se também na Figura 3B, que o valor da concentração de transição depende da corrente elétrica aplicada. Quanto maior o valor da corrente aplicada, mais rápida a cinética, porém maior será a concentração em que o processo deixará de operar com 100% de eficiência de corrente. A otimização

do processo, objeto da presente invenção, baseia-se no comportamento observado na Figura 3B.

A presente invenção será descrita a seguir por
5 referência às Figuras anexas, que no entanto devem ser consideradas apenas ilustrativas do processo proposto, várias modificações e variações sendo admitidas dentro do escopo da mesma invenção.

10 Conforme a Figura 1A, o efluente contendo o metal a ser tratado conforme o processo da invenção por exemplo, Cr(VI) é contido em um reservatório (1). Através da linha L1 que é uma tubulação de sucção e com auxílio da bomba centrífuga (2) o efluente é bombeado via a linha L3 que é a
15 tubulação de recalque até o reator eletroquímico (6) onde ocorrerá a redução de Cr(VI) a Cr(III). A bomba (2) é responsável pela circulação do eletrólito não só pelo reator eletroquímico (6) como também pelas linhas hidráulicas L1, L2, L3, L4 e L5. O medidor de vazão (4)
20 indica a vazão admitida ao reator (6). A válvula (5) tipo diafragma é aberta ou fechada conforme for necessário para controlar a vazão admitida ao reator (6), sem causar perda de carga significativa. O retificador (7) é uma fonte de corrente constante utilizada para o fornecimento da
25 corrente elétrica necessária para fazer a conversão do Cr(VI) a Cr(III). Através de L4 a corrente elétrica circula entre o reator (6) e o retificador (7). Após todo o cromo contido no efluente ter sido tratado, a solução final é retirada do reator (6) via L2 que é a linha hidráulica de

9) deixar o sistema funcionando até que todo o metal, no caso o cromo hexavalente tenha sido convertido a cromo trivalente;

5

10) após o tratamento do efluente, fechar totalmente a válvula do tipo diafragma (5), desligar o retificador (7), fechar a válvula de by-pass (8), abrir totalmente a válvula de esgotamento (3).

10

Quando o sistema não estiver sendo utilizado, manter o cátodo poroso (11) sempre imerso em solução acidificada para evitar a desativação da polianilina.

15

A Figura 1B é uma vista explodida do reator eletroquímico (6).

Conforme esta Figura, o alimentador de corrente (9) consiste de uma placa de metal (um eletrodo DSA[®], que fará o papel de ânodo durante a síntese do polímero) pela qual é feito o contato elétrico entre a fonte de corrente (retificador 7) e o cátodo poroso (11). A placa (10) do corpo do reator (6) é uma placa em material plástico como PVC, sem estar limitado a este, o alimentador (9) estando embutido na placa (10). Uma placa (11) de carbono vítreo reticulado (CVR) de espessura de 1,27 cm x 4,0 cm de largura x 7,0 cm de comprimento (nos experimentos realizados no reator e sistema da figura 1A e 1B foi

25

utilizado um CVR com estas dimensões), cuja superfície está recoberta com um filme fino do polímero condutor polianilina (aproximadamente 1 micrometro) constitui o cátodo poroso e é responsável pela redução eletroquímica do Cr(VI) a Cr(III) quando o efluente contendo Cr(VI) atravessa o cátodo (11). conforme o volume de efluente industrial a ser tratado e o tempo desejado para realizar o tratamento. Em uma ampliação de escala é aconselhável colocar várias placas (11) de 1,27 cm x 15 cm x 15 cm justapostas, intercaladas pelo alimentador de corrente (7) e o ânodo (15). O cátodo poroso (11) fica embutido na placa central (12) do corpo do reator (6). A placa central (12) à semelhança da placa (10) é feita de um material plástico como PVC sem estar limitado a este. A fim de evitar o contato entre o cátodo poroso (11) e o ânodo (15), são intercaladas duas barreiras entre estes: uma lâmina de tecido sintético (13), que pode ser poliamida, sem estar limitada a esta, e uma tela de plástico (14) de material inerte, como uma poliolefina (PE), sem estar limitada a esta. O ânodo (15) ou contra-eletródo serve para fechar o circuito elétrico. Um dos lados do ânodo (15) está ligado à fonte de corrente (retificador 7). O material do ânodo deve ser inerte, sendo um material útil, eletrodos do tipo DSA®. O ânodo (15) fica embutido em uma placa (16) que é confeccionada em material plástico similar ao das placas (10) e (12). O efluente a ser tratado é introduzido no reator (6) através de um sistema (17) de juntas e conexões, o sistema sendo conectado à placa (16) ou pela base da placa central (12). A solução tratada sai do reator (6)

pelo sistema (18) conectado à placa (16) ou pela base da placa central (12).

5 Funcionamento do reator eletroquímico (6): a solução de Cr(VI) ou outro íon metálico a ser reduzido utilizando o processo eletroquímico é introduzida no reator (6) pela base por um sistema de conexões (17) e percola o cátodo poroso (11) onde é reduzida. O efluente deixa o reator (6) pelo topo também por um sistema de conexões, (18).

10

 Conforme o processo, é feito o tratamento de um volume fixo de efluente em determinado espaço de tempo. O reator (6) opera em circuito fechado, sendo que o efluente passa pelo reator onde o cromo (VI) sofre uma redução parcial e
15 retorna ao reservatório (1). O efluente contido no reservatório (1) deverá circular pelo reator e retornar ao reservatório até que todo o Cr(VI) contido no mesmo seja convertido a Cr(III).

20

 Foram efetuados experimentos para verificar a estabilidade do polímero em condições de circuito aberto e fechado.

 Nestes experimentos o filme de polianilina e
25 polipirrol depositados sobre um eletrodo plano de carbono vítreo foram avaliados para a redução de Cr(VI) sob as condições de circuito aberto e fechado. Diferentemente do eletrodo plano utilizado nestes experimentos, o eletrodo de CVR-PANi é um eletrodo poroso, o qual tem vantagens sobre o

eletrodo plano, como a grande área superficial específica (área/volume) e o aumento do coeficiente de transporte de massa, características importantes quando se trata de soluções diluídas.

5

Na condição de circuito aberto o eletrodo foi colocado em contato com uma solução de 40 ppm de Cr(VI) e sua redução acompanhada ao longo do tempo. No processo em condição de circuito fechado foi aplicado um potencial constante ao eletrodo que foi então mergulhado na solução contendo o Cr(VI). A estabilidade do filme do polímero condutor após o processo conduzido sob condição de circuito fechado foi avaliada comparando-se seus voltamogramas antes e após o processo de redução. Esses resultados são mostrados na Figura 2.

Como pode ser observado na Figura 2A, a cinética de redução do cromo em condição de circuito aberto é bastante inferior àquela obtida em condições de circuito fechado. Observa-se também que a cinética para o filme de polianilina é bastante superior à do polipirrol. Quanto à estabilidade do polímero, o polipirrol mostrou-se mais estável em condições de circuito aberto, porém também apresentando sinais de degradação que inviabilizam sua aplicação em diversos ciclos consecutivos. A polianilina é totalmente degradada em condições de circuito aberto. Em circuito fechado, a polianilina mostrou-se totalmente estável, sem nenhum sinal de degradação, enquanto o polipirrol mostrou comportamento contrário, com sinais de

degradação ainda maiores que os observados em circuito aberto.

A cinética de redução do Cr(VI) usando-se o eletrodo
5 modificado com a polianilina em circuito fechado foi bastante superior às obtidas nos demais experimentos em circuito aberto ou fechado ou usando o polipirrol.

Para a redução de Cr(VI) em sistema de micro-escala
10 foram efetuados experimentos utilizando-se o filme de polianilina depositado sobre uma matriz porosa de carbono vítreo reticulado com a finalidade de aumentar a área de reação. Ao eletrodo (1,27 cm x 4,0 cm x 7,0 cm) foram aplicados diversos valores de corrente elétrica que foram
15 mantidos constantes ao longo do experimento, conforme citado acima no presente relatório. Diversas vazões (velocidades de escoamento) também foram avaliadas, também conforme citado acima no item sobre parâmetros de processo. O volume de eletrólito utilizado foi de 4 litros.

20

Quanto à velocidade de escoamento, verificou-se que
0,27 m/s ou valores próximos deste, otimiza o processo em termos de cinética de reação. O aumento da velocidade de
escoamento para valores acima de 0,27 m/s não justifica um
25 aumento de custos com a operação de bombeamento.

Na Figura 3A são mostradas as curvas de decaimento da concentração em função do tempo para várias correntes elétricas aplicadas. Observa-se que o aumento da corrente

elétrica promove um aumento da taxa de reação, porém para valores acima de 4,60 A a eficiência de corrente (EC) começa a diminuir (Figura 3B). Portanto, há um compromisso entre a corrente aplicada e a eficiência de corrente.

5

Na Figura 3B pode-se observar também que o processo opera em condições de eficiência de corrente constante até determinada concentração de Cr(VI) ou outro metal em que passa então a diminuir drasticamente. Essa concentração foi denominada concentração de transição (C^*) e depende da corrente elétrica aplicada. Cabe ressaltar que para se atingir cada concentração de transição há também um tempo de transição (t^*) correspondente. Esses conceitos foram utilizados na formulação do procedimento de otimização.

15

Na Figura 3C é mostrado um gráfico do consumo energético (CE) em função da concentração de Cr(VI) em que se pode observar que no final do processo há um aumento do consumo decorrente justamente da diminuição da eficiência de corrente.

20

A seguir será descrito o procedimento de otimização do processo de redução eletroquímica de metais conforme a invenção.

25

Uma vez que a concentração de transição (C^*) corresponde à concentração em que o processo deixa de operar com 100 % de eficiência de corrente e considerando-se também o fato de que quanto menor for a corrente

aplicada, menor será a concentração de transição, o processo otimizado consiste em diminuir a corrente aplicada ao longo do processo de redução do Cr(VI) fazendo com que o processo opere com eficiências de corrente próximas a 100%.

5 Para isto, deve-se conhecer a concentração de transição em função da corrente aplicada. Para o caso da redução do Cr(VI) nas condições descritas anteriormente, ou seja, pH de 1,0 e velocidade de escoamento de 0,27 m/s, a relação da corrente com a concentração de transição é aquela mostrada
10 na Figura 4A, cuja equação é dada pela equação (1) abaixo:

$$C^* = 17,2 - 8,75.I + 2,89.I^2 \quad (1)$$

onde C^* está em ppm e I está em Ampère.

15

Para testar o método de otimização, foi construída uma curva operacional representada na Figura 4B. Para a construção desta curva operacional foi considerada, como margem de segurança, uma concentração de transição 10%
20 menor do que aquela calculada pela equação (1). Durante o experimento, uma determinada corrente era mantida constante até que se atingisse a concentração de transição correspondente. Quando essa concentração era atingida ajustava-se então uma nova corrente, seguindo-se o padrão
25 estabelecido na curva operacional da figura 4B. Note-se que em um processo real este procedimento de redução da corrente não seria feito manualmente, mas sim por um controlador eletrônico de processos.

A Figura 4C mostra a curva experimental da queda de concentração normalizada em função do tempo para o processo otimizado pelo controle de corrente aplicada. Através desta curva, para cada trecho de corrente aplicada foram
5 calculadas: a eficiência de corrente, o rendimento espaço-tempo e o consumo energético, mostrados na Tabela 1 abaixo.

A Tabela 1 lista dados de eficiência de corrente EC, rendimento espaço-tempo (Y_{e-t}) e consumo energético CE e
10 $\Delta U_{\text{média}}$ para cada trecho de corrente aplicada mostrada na Figura 4C.

$\Delta U_{\text{média}}$ é a média da queda de tensão elétrica no reator eletroquímico (6) durante o processo de tratamento. É o
15 valor utilizado para o cálculo do consumo energético do processo.

O rendimento espaço-tempo (Y_{e-t}) indica a massa de Cr(VI) reduzida por unidade de volume do reator por unidade
20 de tempo, sendo, portanto, uma variável útil para o dimensionamento do reator eletroquímico.

TABELA 1

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

O controle da corrente aplicada em função da
 5 concentração mostrou-se bastante eficiente na manutenção de
 alta EC e baixo CE, conforme mostrado na Tabela 1. Ao final
 do experimento não foi detectada a presença de nenhum
 Cr(VI).

10 Aplicando-se as condições de otimização propostas, é
 possível fazer o processo operar com eficiências de
 corrente superiores a 95% até a concentração de 5 ppm. O
 controle poderia ainda ser feito para concentrações menores
 que 5 ppm, porém isto não seria vantajoso uma vez que para
 15 concentrações baixas o tempo de processamento poderia
 aumentar demasiadamente ou então o uso de reatores maiores
 seria necessário.

Quanto à estabilidade do filme de polianilina, este se manteve estável durante todo o processo.

5 Numa aplicação industrial efetiva, a aplicação da equação (1) para o controle da corrente elétrica implicaria no uso de equipamentos de análise "on line" para determinação da concentração do íon metálico, o que poderia exigir o emprego de equipamentos sofisticados que poderiam
10 encarecer o processo.

Portanto, seria interessante encontrar uma alternativa ao uso da equação de otimização na forma mostrada na equação (1). É possível expressar a corrente ótima a ser
15 aplicada ao processo em função do tempo usando as correlações adequadas e considerando que o processo opera com 100% de eficiência de corrente.

Desta forma, para o Cr(VI), o equivalente à equação
20 (1), porém em função do tempo seria:

$$I = P_1 \cdot A_s + P_2 \cdot (A_s^2 / V) \cdot t + 0,000315 \cdot (A_s^3 / V^2) \cdot t^2 \quad (2)$$

$$P_1 = 28,23 + 0,3415 \cdot C_0 \quad (3)$$

25

$$P_2 = -0,212 - 6,72 \cdot 10^{-4} \cdot C_0 \quad (4)$$

onde A_s é a área superficial do CVR, V é o volume do efluente a ser tratado e C_0 a concentração inicial de Cr(VI).

5 A equação (2) é bastante completa, pois leva em consideração a área superficial do eletrodo, o volume do efluente a ser tratado e a concentração inicial de Cr(VI). O volume de efluente e a concentração inicial de Cr(VI) são variáveis de processo (conhecidas) e a área superficial do
10 eletrodo a ser utilizada dependerá do tempo desejado para que se faça o tratamento completo do efluente. Uma vez conhecidas estas variáveis, obtém-se então a equação da corrente a ser aplicada em função do tempo, assim, não há mais necessidade de se medir a concentração do íon
15 metálico. Essa equação valerá somente até a concentração limite de 10 ppm. Atingido o tempo necessário para que a concentração do íon metálico no efluente atinja 10 ppm, a corrente será então mantida constante, pois, como dito anteriormente, o controle da corrente para concentrações
20 abaixo de 10 ppm incorreria num tempo de processo muito longo ou então implicaria no uso de reatores maiores.

 O controle da corrente elétrica a ser fornecida para o reator em função do tempo, ou seja, a aplicação da equação
25 2 para o controle da corrente pode ser facilmente implementada em um retificador industrial, uma vez que todas as variáveis envolvidas são elétricas. O uso de um controlador eletrônico faria facilmente a diminuição da corrente elétrica fornecida em função do tempo de processo.

O procedimento de otimização descrito acima pode ser facilmente implementado para outros íons metálicos que possam ser eletrodepositados ou eletrorreduzidos, porém
5 deve-se obter os parâmetros necessários para cada íon metálico, ou seja, deve-se conhecer a concentração de transição em função da velocidade de escoamento e da corrente elétrica aplicada (como na figura 4A). Esses dados podem ser obtidos facilmente fazendo-se poucos testes
10 experimentais em escala de bancada. Uma observação importante é que, se o procedimento for aplicado para outros íons metálicos, pode não haver necessidade do filme de polianilina, pois a eletrorredução de outros íons sobre o CVR já é bastante eficiente, porém para o Cr(VI) o filme
15 de polianilina é altamente desejável por aumentar a velocidade de redução em três vezes.

A invenção será ilustrada a seguir por um Exemplo não limitativo.

20

EXEMPLO

É apresentada uma situação em que 10 m^3 de um efluente industrial contendo 100 ppm de Cr(VI) e pH 0,8 tenha que
25 ser tratado em, no máximo, 6 horas. Qual o tamanho do reator necessário para tratar esse efluente?

Entrando com os dados de concentração inicial nas equações 3 e 4, determina-se, respectivamente, o valor dos

parâmetros P_1 e P_2 da equação 2. A equação 2 fica em função do tempo e da área do eletrodo. Utilizando-se 5 eletrodos em paralelo de CVR comercial (1,27 cm x 15 cm x 15 cm) com área superficial de 1,87 m² (dados do fabricante) 5 recobertos com polianilina, o tempo total para o tratamento do efluente seria de 5,7 horas, a corrente elétrica máxima a ser utilizada seria de 575 A, a vazão seria de 9,3 m³/h e o consumo energético seria de 6,7 kWh para reduzir todo o Cr(VI). Evidentemente, estas condições só são obtidas 10 utilizando-se o controle otimizado da corrente elétrica aplicada, que, neste caso, seria representado pela seguinte equação (5):

$$I = 583 - 2,439.t + 0,0257.t^2 \quad (5)$$

15

O procedimento para tal seria simplesmente ajustar os parâmetros da equação (583; -2,439 e 0,0257) no controlador (o controlador é um equipamento de baixo custo) e ligar o retificador. O tempo de processo, ou seja, o tempo que o 20 retificador deverá ficar ligado será de 5,7 horas. Decorrido este tempo é só desligar o retificador e continuar o tratamento do Cr(III) por precipitação química.

Vantajosamente, no processo eletroquímico da invenção 25 em que a polianilina é usada como material eletródico ao final da redução do Cr(VI) ou outro metal não há necessidade da reciclagem do polímero. Este comportamento difere dos processos de redução eletroquímica do estado da técnica para Cr(VI) em condições de circuito aberto em que

o polímero condutor irá se oxidar; quando o polímero estiver totalmente oxidado ele perde a capacidade de doar elétrons para a redução do Cr(VI), ou seja, perde sua capacidade de reduzir o Cr(VI), e para que ele possa
5 continuar a ser utilizado ele deve então ser reciclado (ou seja, reduzido novamente, utilizando técnicas químicas ou eletroquímicas) para ser utilizado em um novo ciclo. O processo da invenção elimina esta necessidade de ciclos de recuperação do polímero, com grande vantagem econômica.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de redução eletroquímica de metais, caracterizado pelo fato de que compreende:

5

a) prover um reator eletroquímico (6) dotado de eletrodo (11) de carbono vítreo reticulado, o reator (6) operando com recirculação contínua do efluente pelo dito reator (6) e em valor de pH inferior àquele que causa a precipitação química do íon metálico, enquanto é garantida a condutividade do efluente em pelo menos $10 (\Omega.m)^{-1}$;

10

15

b) a partir de um reservatório (1), dirigir para o dito reator (6) um efluente contendo o íon metálico a ser reduzido;

20

c) aplicar corrente ao sistema reacional, operando em máxima eficiência de corrente EC e mínimo consumo energético CE enquanto o efluente contido no dito reservatório (1) circula pelo reator (6) e retorna ao reservatório (1);

25

d) manter dita circulação até que todo o íon metálico contido no dito efluente do dito reservatório (1) esteja em forma reduzida; e

onde a corrente ótima I a ser aplicada ao processo eletroquímico em função do tempo para 100% de eficiência de corrente é expressa pela equação

5
$$I = P_1.A_s + P_2.(A_s^2 / V).t + 0,000315.(A_s^3 / V^2).t^2$$

onde A_s é a área superficial do CVR, V é o volume do efluente a ser tratado, e os coeficientes P_1 e P_2 dependem da concentração inicial do íon metálico, pelo que, o sistema opera em regime de EC máxima e CE mínimo.

10

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o íon metálico a ser reduzido é o íon de qualquer metal que possa ser reduzido ou depositado eletroquimicamente.

15

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o íon metálico é cobre, chumbo, zinco, cádmio, níquel, cobalto, prata, mercúrio e estanho.

20

4. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o íon metálico é ouro e platina.

25 5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que, adicionalmente, o eletrodo (11) de CVR é recoberto com polímero PANi.

6. Processo de acordo com as reivindicações 1 e 5, caracterizado pelo fato de que dispensa reciclagem do polímero PANi utilizado para recobrir o eletrodo (11) de CVR.

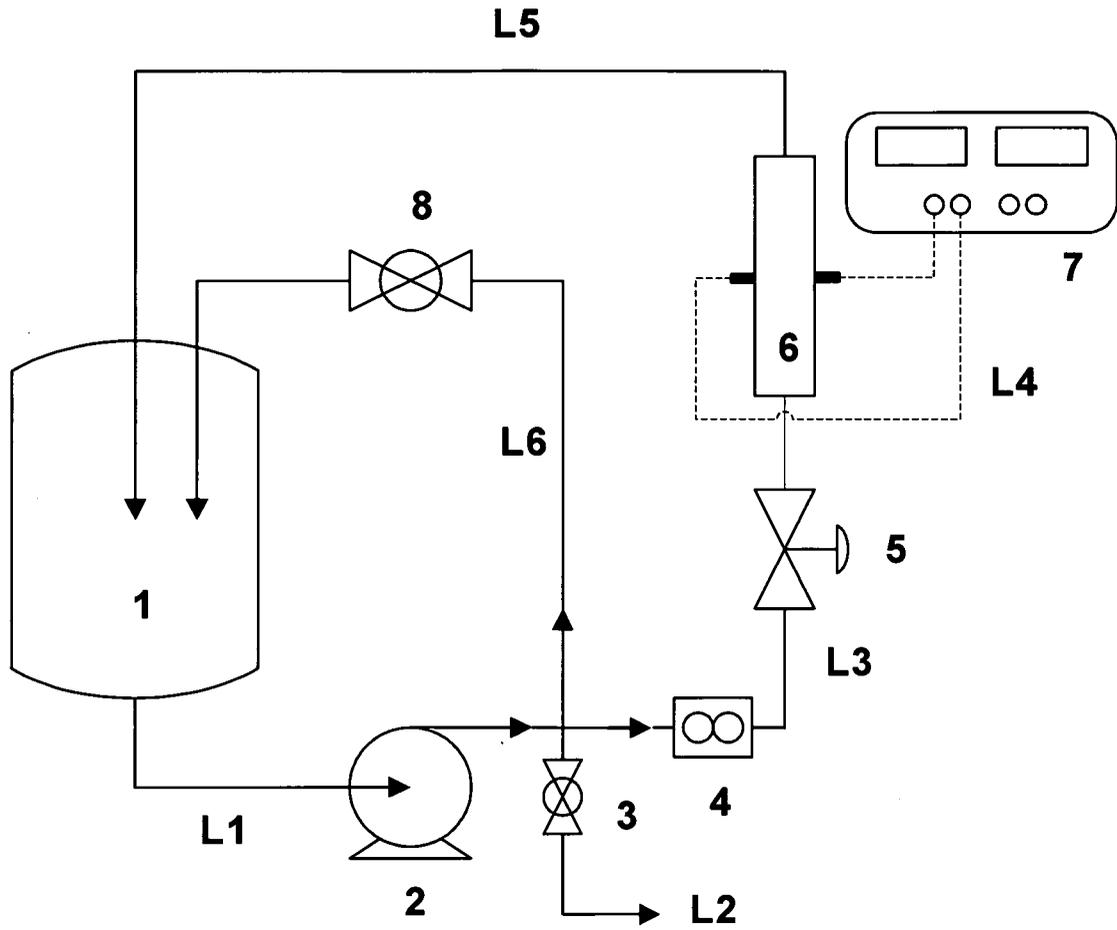


FIG. 1 A

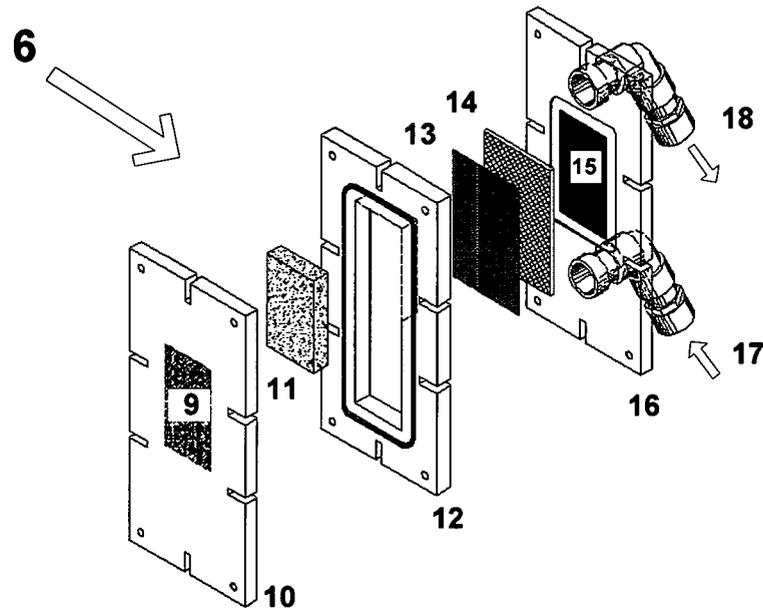


FIG. 1 B

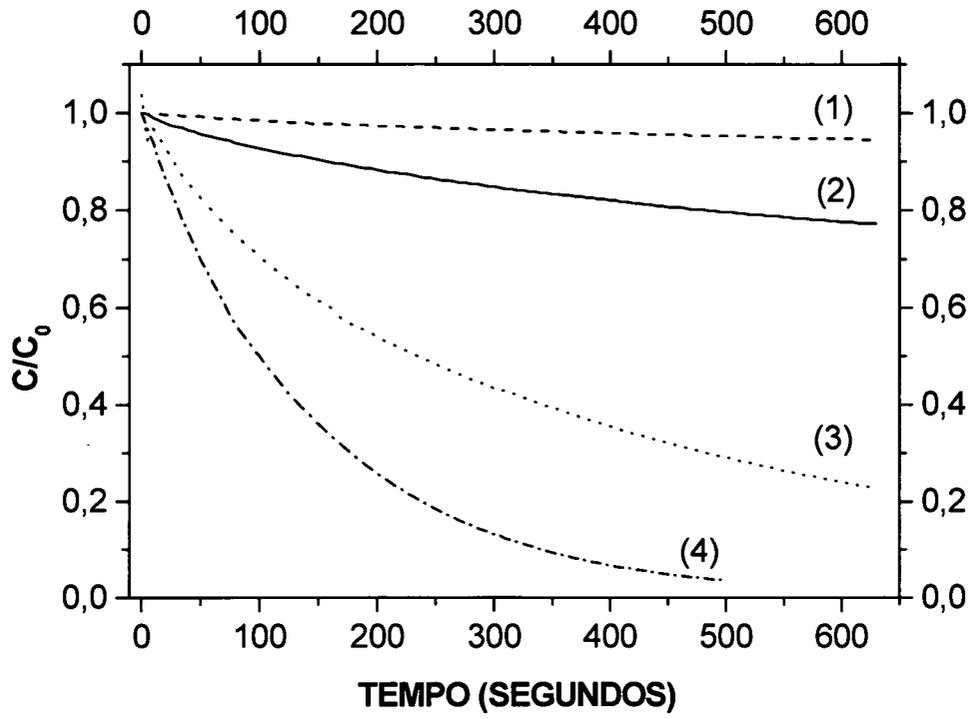


FIG. 2 A

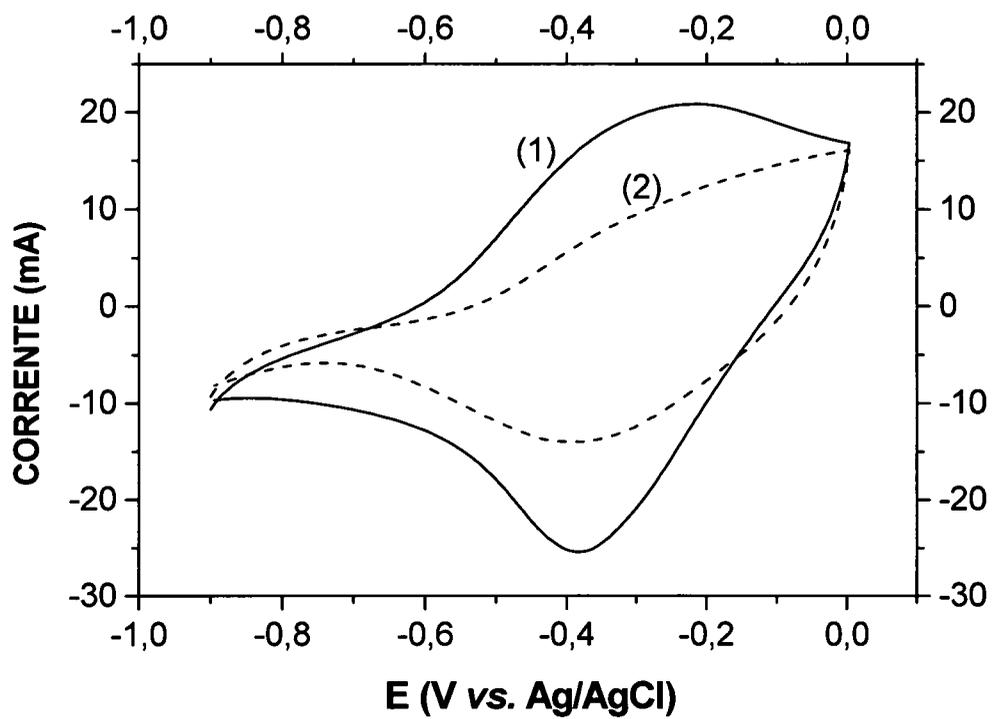


FIG. 2 B

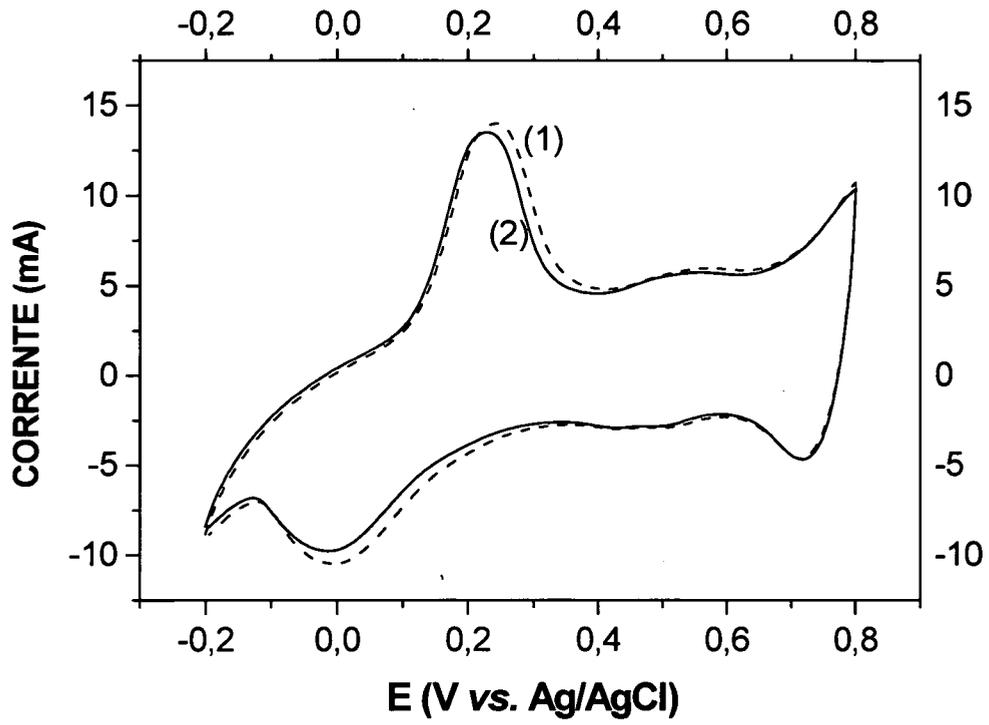


FIG. 2 C

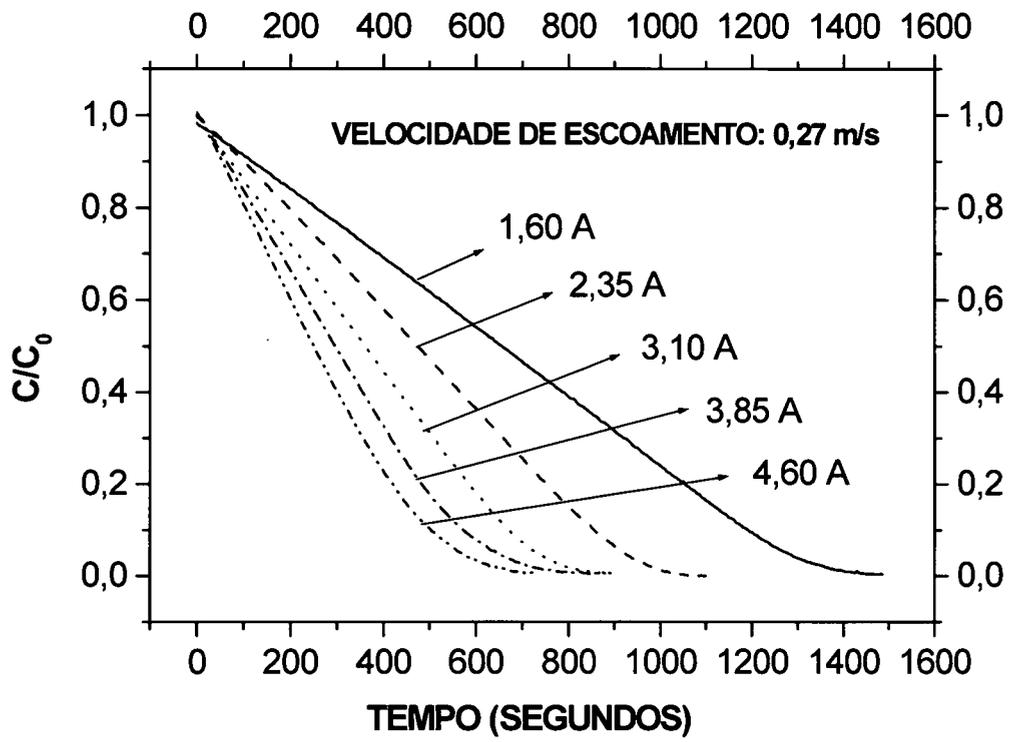


FIG. 3 A

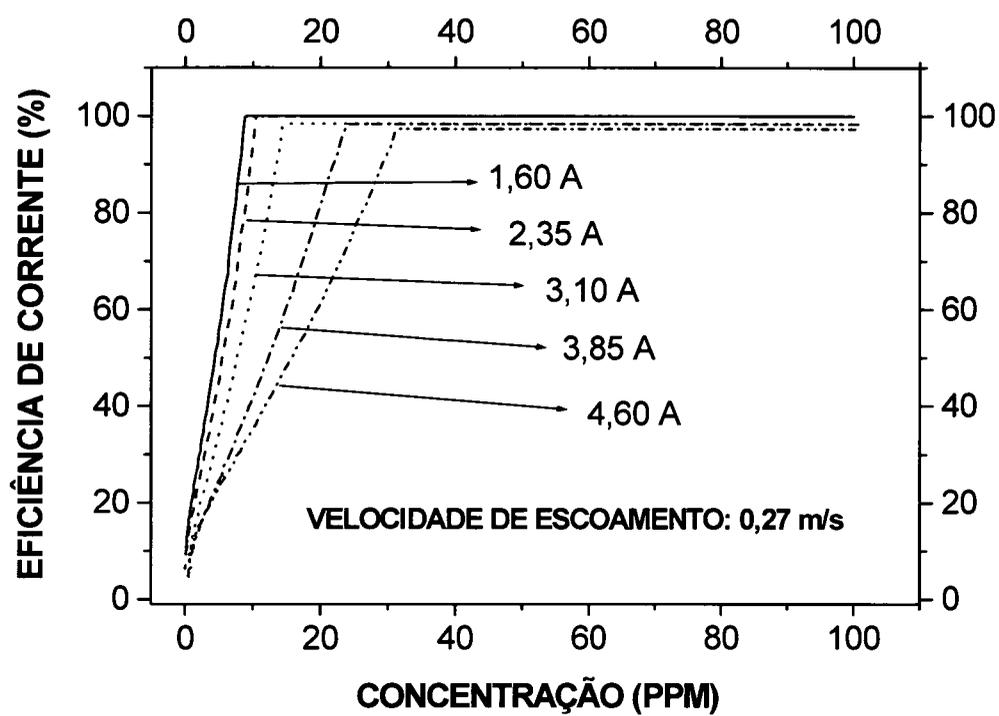


FIG. 3 B

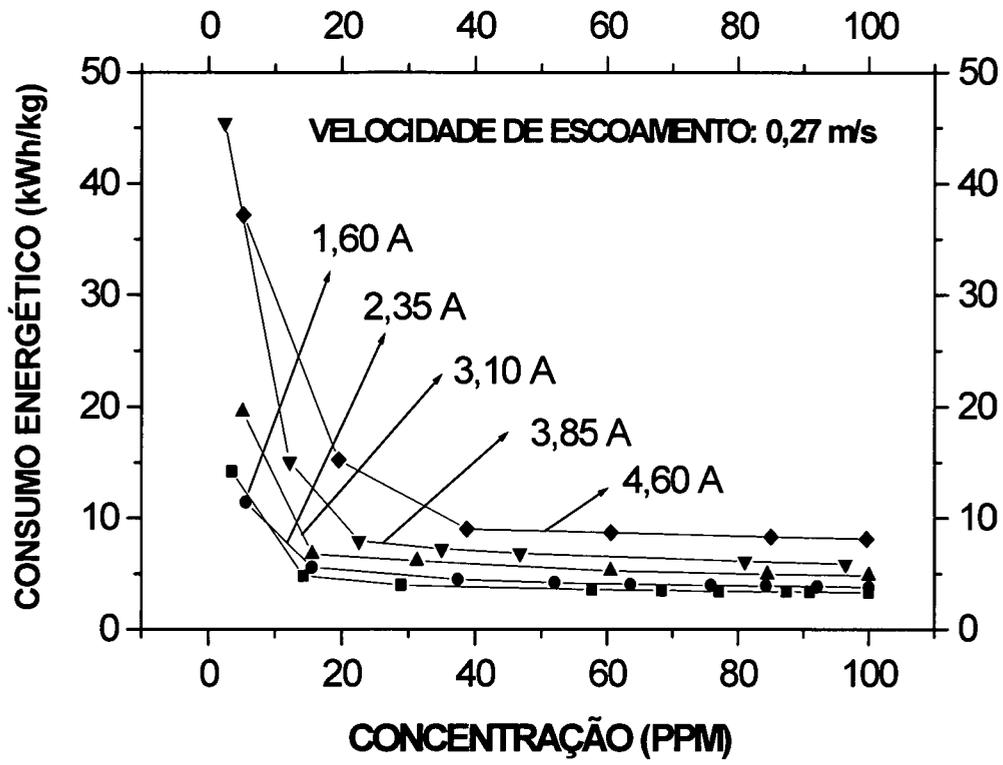


FIG. 3 C

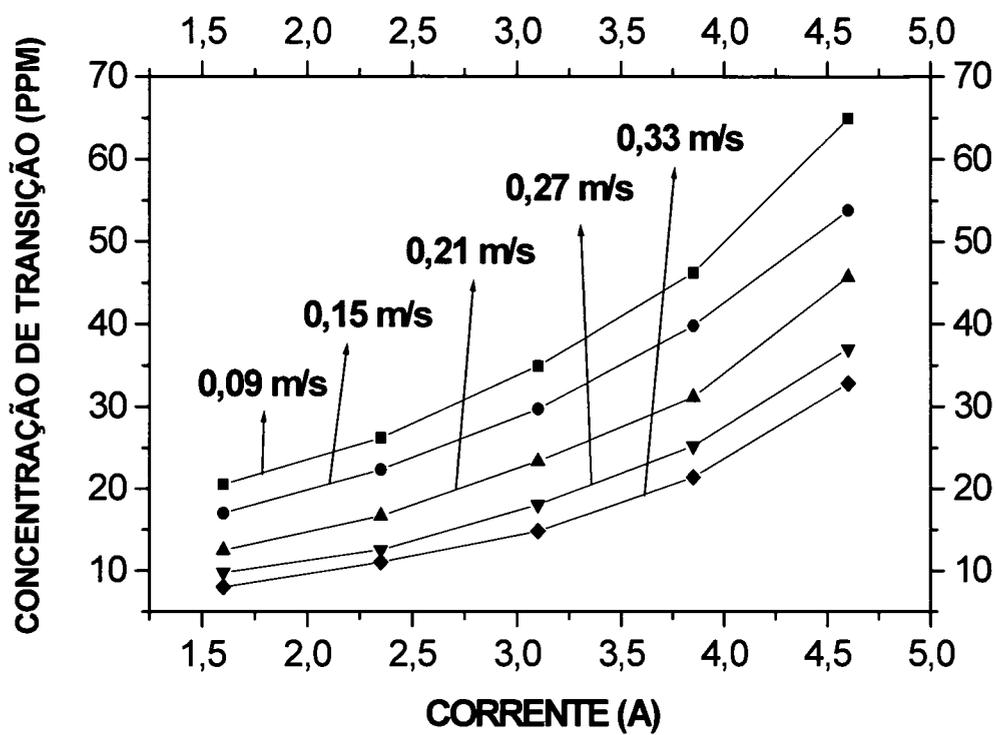


FIG. 4 A

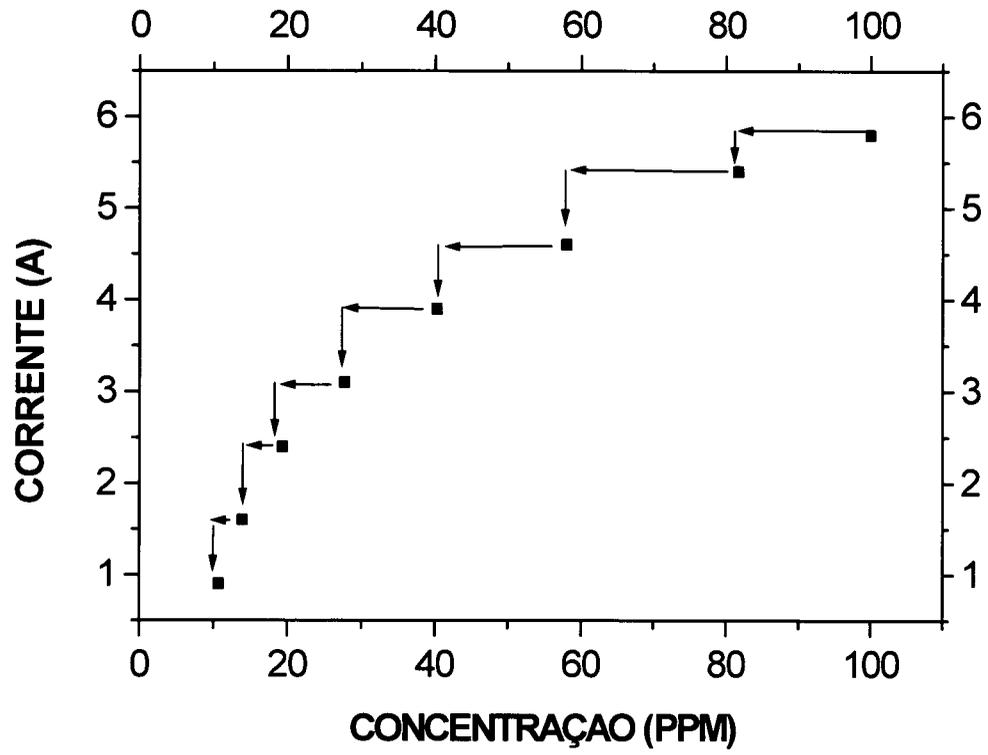


FIG. 4 B

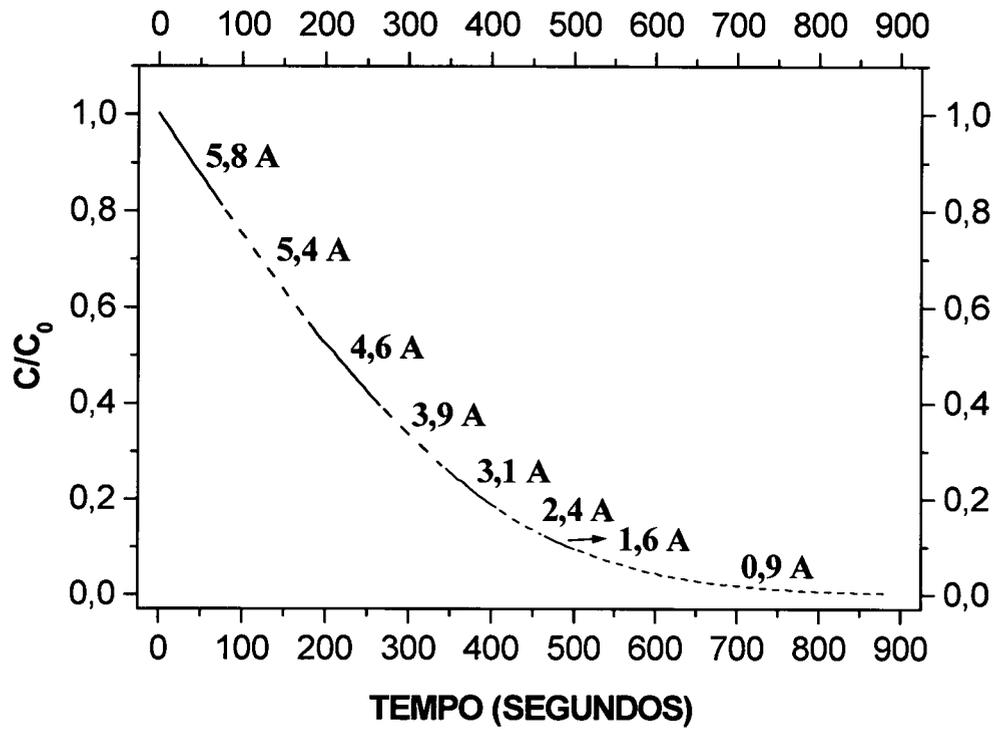


FIG. 4 C

RESUMO

PROCESSO DE REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DE METAIS

É descrito um processo de redução eletroquímica de metais com recirculação contínua do efluente pelo reator eletroquímico e em presença de um eletrodo CVR opcionalmente recoberto com PANi, dito processo compreendendo dirigir um efluente de um íon metálico contido em um reservatório (1) para um reator eletroquímico (6) dotado de um eletrodo CVR poroso (11), aplicar corrente e manter a circulação do efluente entre o reator (6) e o reservatório (1) até que todo o íon metálico esteja em sua forma reduzida. A corrente ótima I a ser aplicada ao processo eletroquímico em função do tempo para 100% de eficiência de corrente é expressa pela equação (2): $I = P_1.A_s + P_2.(A_s^2 / V).t + 0,000315.(A_s^3 / V^2).t^2$, pelo que, o sistema opera em regime de eficiência de corrente EC máxima e consumo energético CE mínimo. O processo é aplicável à redução de íons de qualquer metal que possa ser reduzido ou depositado eletroquimicamente, como Cr(VI), bem como a íons de metais como chumbo, zinco, cádmio, níquel, cobalto, prata, mercúrio, estanho, ouro, prata e platina.