

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Departamento de Engenharia Química

G
E
Q



Trabalho de Conclusão de Curso

**RECUPERAÇÃO DE CHUMBO PROVENIENTE DE
EFLUENTES INDUSTRIAS ATRAVÉS DA
ADSORÇÃO ELETROLÍTICA EM MEIO TAMPONADO
COM ELETRODOS DE GRAFITE E COBRE**

Gabriel Chaves Veras

Orientador: Jorge Cavalcanti

Recife/PE

Novembro/2022

GABRIEL CHAVES VERAS

**RECUPERAÇÃO DE CHUMBO PROVENIENTE DE EFLUENTES INDUSTRIAS
ATRAVÉS DA ADSORÇÃO ELETROLÍTICA EM MEIO TAMPONADO COM
ELETRODOS DE GRAFITE E COBRE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Coordenação do Curso de Graduação em Engenharia
Química da Universidade Federal de Pernambuco, como
requisito parcial à obtenção do grau de bacharel em
Engenheira Química.

Orientador: Prof. Jorge Vinícius Fernandes Lima
Cavalcanti

**RECIFE/PE
NOVEMBRO/2022**

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Veras, Gabriel Chaves.

**RECUPERAÇÃO DE CHUMBO PROVENIENTE DE EFLUENTES
INDUSTRIAIS ATRAVÉS DA ADSORÇÃO ELETROLÍTICA EM MEIO
TAMPONADO COM ELETRODOS DE GRAFITE E COBRE / Gabriel
Chaves Veras. - Recife, 2022.**

45 : il., tab.

Orientador(a): Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de
Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia Química -
Bacharelado, 2022.

1. Eletrodeposição. 2. Meio tamponado. 3. Recuperação. 4. Chumbo. 5.
Efluentes Industriais. I. Cavalcanti, Jorge Vinícius Fernandes Lima. (Orientação).
II. Título.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Pernambuco, por ter contribuído, desde o ensino médio, com a minha formação como pessoa e profissional;

Ao Departamento de Engenharia Química, por oferecer a oportunidade de uma educação de qualidade com excelentes profissionais e educadores;

Aos meus pais e irmã, Aloisio, Ursula e Bruna Veras, por tudo o que proveram e me auxiliaram em toda a minha jornada, pessoal, educacional e profissionalmente;

À minha namorada, Kátia, por todo o amor, companheirismo e suporte oferecidos diariamente;

Aos meus amigos do curso de engenharia química, em especial Antônio Madureira e Luiz Victor, pelas noites viradas estudando, carnavais pulados juntos e amizade construída neste período;

Aos professores doutores Antônio Demóstenes e Jorge Cavalcanti, por todo auxílio, confiança e paciência oferecidos no decorrer deste trabalho;

Ao professor doutor Rômulo Simões do Departamento de Energia Nuclear, que desde 2015 foi presente e fundamental para minha formação pessoal e profissional, atuando, mesmo que inconscientemente, como um grande mentor na minha trajetória;

Ao professor Emmanuel Dutra do Departamento de Energia Nuclear, por toda a paciência e empenho ao ensinar em sala de aula ou pesquisa;

À professora Maria de los Angeles, pelo carinho, paciência e dedicação para com seus alunos;

Aos meus colegas de trabalho da BASF, em especial Hilton Lourenço e Robson Figueroa, por toda confiança e paciência oferecidas desde a minha entrada como estagiário na empresa, como também por toda a base profissional construída e oportunidades apresentadas.

RESUMO

Com o significativo aumento populacional também seguido pelo crescente desenvolvimento da indústria e tecnologia do último século, a saúde e segurança de pessoas e meio ambiente sofre alto risco. A disposição de resíduos torna-se um assunto cada ano mais importante no contexto mundial, estando dentre estes os efluentes industriais. Resíduos de metais pesados como o chumbo devem ser tratados de maneira minuciosa tendo em vista seu alto grau de toxicidade aos seres humanos e grave impacto aos ecossistemas onde está inserido. Atualmente, diversas tecnologias já foram estudadas para tratamento de chumbo residual, sendo uma delas a eletrodeposição, tratamento considerado bastante promissor em virtude dos resultados de recuperação positivos obtidos na literatura. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo avaliar a influência dos parâmetros de processo diferença de potencial da fonte elétrica e volume mediante utilização de uma solução eletrolítica de $Pb(NO_3)_2$ tamponada. Os ensaios foram realizados em bancada, com utilização de cátodo de fio de cobre em espiral e ânodo de grafite e fontes elétricas de mercado adaptadas para este fim. O percentual de chumbo recuperado do processo ao final de 50 minutos para a fonte de tensão 18 V superou o patamar de 90%, um pouco acima do resultado encontrado para a fonte de 12 V, enquanto a variação de volume da solução não apresentou diferenças significativas. Ao comparar os resultados de eletrodeposição com demais trabalhos publicados, a solução tamponada apresentou resultados de percentual de recuperação de chumbo mais altos, principalmente para estágios iniciais da eletrodeposição. Este fato se deve ao não aumento da concentração de íons H^+ no sistema com o decorrer do processo, que competem no cátodo com os íons metálicos para sofrerem redução.

Palavras chaves: Chumbo; Efluentes Industriais; Eletrodeposição; Meio tamponado; Recuperação.

ABSTRACT

As the population significantly increase, also followed by the development of industry and technology over the last century, safety and health of people and environment is at risk. Waste disposal has become an increasingly important topic in the global context, being one of its main sources of industrial effluents. Heavy metal waste like plumber residues must be thoroughly studied due to its high toxicity to human beings and severe impact to ecosystems. Nowadays, many technologies were studied for plumber waste treatment, one of such the electrodeposition of the metal, a very promising method considering its positive results reported in literature. In this context, the present study aims to evaluate the influence of process parameters voltage of the electric source and volume through usage of a buffered $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ electrolyte solution. Simple lab experiments were performed with a spiral copper cathode and a graphite anode, powered by usual market electrical chargers adapted for the experiments. The plumber recovery percentage obtained in the process at the end of 50 minutes for the 18 V charger was over 90%, slightly above the results found for the 12 V charger, meanwhile no significant variation was observed when volume was altered. Electrodeposition results were also compared with other published papers and reports, and it was possible to verify that the buffered electrolyte solution yielded higher recovery results, especially in early stages of the electrodeposition process. This may be attributed to the non-increase of H^+ ions in the system, which compete in the cathode against metal ions to reduce.

Key words: Lead; Industrial effluents; Electrodeposition; Buffered solution; Recovery

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação do modelo proposto por Helmholtz	19
Figura 2	Variação do potencial elétrico na solução em função da distância à superfície do eletrodo.....	19
Figura 3	À esquerda, representação esquemática do modelo de Gouy-Chapman. À direita, variação do potencial elétrico na solução em função da distância à superfície do eletrodo	20
Figura 4	À esquerda, representação esquemática do modelo de Stern. À direita, variação do potencial elétrico na solução em função da distância à superfície do eletrodo.....	21
Figura 5	Fonte utilizada para execução dos ensaios de eletrodeposição	28
Figura 6	Exemplos de eletrodos utilizados no trabalho	29
Figura 7	Sistema montado para início do processo de eletrodeposição	30
Figura 8	Esquema ilustrativo de um espectrômetro de absorção atômica	32
Figura 9	Percentual de recuperação de chumbo em função do tempo para os ensaios 01 e 03.....	36
Figura 10	Concentração de chumbo em solução em função do tempo para os ensaios 01 e 03.....	36
Figura 11	Percentual de recuperação de chumbo em função do tempo para os ensaios 02 e 03.....	39
Figura 12	Concentração de chumbo em função do tempo para os ensaios 02 e 03	39
Figura 13	Resultados de análise ANOVA para parâmetros avaliados na recuperação de chumbo via eletrodeposição	40
Figura 14	Percentual de recuperação de chumbo em função do tempo para todos os ensaios realizados.....	41
Figura 15	Concentração de chumbo em função do tempo para todos os ensaios realizados.....	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Aplicações do chumbo	15
Tabela 2	Massa molar dos reagentes utilizados	26
Tabela 3	Parâmetros variados para cada ensaio experimental executado	27
Tabela 4	Aferições de tensão realizadas previamente aos ensaios realizados ..	34
Tabela 5	Concentração de chumbo na solução em função do tempo	35
Tabela 6	Redução de íons chumbo em chumbo metálico em função do tempo ..	35
Tabela 7	Resultados de recuperação percentual de chumbo em 30 e 50 minutos de processo.....	40

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

V	Volts
mg	Miligramma
mL	Mililitro
L	Litros
ton	Toneladas
H⁺	Íon hidrogênio
H₂O	Água
NO₃⁻	Íon nitrato
O₂	Gás oxigênio
OH⁻	Hidroxila
Pb	Chumbo
Pb(NO₃)₂	Nitrato de chumbo
Pb²⁺	Íon chumbo
pH	Potencial hidrogeniônico

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
1.1 OBJETIVO GERAL	11
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
2.1 CARACTERÍSTICAS DO CHUMBO	13
2.2 BREVE HISTÓRIA DO CHUMBO	13
2.3 EXTRAÇÃO, PRODUÇÃO E APLICAÇÕES.....	14
2.4 IMPACTOS A SAÚDE E MEIO AMBIENTE	15
2.5 ELETROLISE	16
2.6 LEI DE FARADAY	16
2.7 MODELOS DE DUPLA CAMADA ELÉTRICA.....	17
2.8 TECNOLOGIAS DE REMOÇÃO DE CHUMBO DE EFLUENTES AQUOSOS ...	22
3 MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1 MATERIAIS UTILIZADOS	25
3.1.1 Materiais.....	25
3.1.2 Reagentes	25
3.2 PREPARO DOS REAGENTES	26
3.2.1 Preparação da solução tampão	26
3.3 EXECUÇÃO DOS ENSAIOS EXPERIMENTAIS.....	27
3.3.1 Montagem do sistema.....	27
3.3.2 Coleta das amostras	30
3.4 ANÁLISE DE CHUMBO	31
3.5 PH DO MEIO.....	32
3.6 PERCENTUAL DE RECUPERAÇÃO DE CHUMBO.....	33
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1 ELETRODEPOSIÇÃO DO CHUMBO	34
4.2 VARIAÇÃO DA TENSÃO	36
4.3 VARIAÇÃO DO VOLUME DE SOLUÇÃO	38

4.4 INFLUÊNCIA DA SOLUÇÃO TAMPÃO.....	39
5 CONCLUSÃO	44
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	45

1 INTRODUÇÃO

Com o crescimento industrial exponencial vivido atualmente aliado ao crescimento populacional, a geração de efluentes destas indústrias também cresce, ocasionando em maiores descartes e aumento na demanda por processos de tratamento mais eficientes, de modo a reduzir ao máximo o impacto ambiental deste resíduo e os custos atrelados ao seu processamento.

Metais pesados como o chumbo, cádmio, manganês, níquel etc. permitiram o desenvolvimento de processos como galvanização, produção de baterias, de circuitos eletrônicos, ligas metálicas, dentre outros, atualmente indispensáveis para o mundo cenário mundial atual. Entretanto, esses componentes podem desestabilizar os ecossistemas por conta da sua bioacumulação nos organismos, prejudicando a todo o bioma devido a sua toxicidade e podendo levar à morte a grande parte dos organismos vivos (Pandey e Madhuri, 2014).

O chumbo é um material de alta relevância econômica mundial, e que aparece com papel fundamental na produção de baterias ou acumuladores. Segundo Pan *et al.* (2012), em 2010 a produção de chumbo refinado alcançou a marca de 9,3 milhões de toneladas, sendo 86% deste quantitativo utilizado no setor de acumuladores. Desta forma, a reciclagem do chumbo em baterias descartadas não apenas traz consigo um grande avanço na preservação ambiental, como também é essencial para a manutenção de todo o cenário industrial de baterias à base de chumbo.

Algumas tecnologias já foram estudadas para recuperar o chumbo contido em efluentes, sendo a mais comum a precipitação do metal em meio básico (geralmente em alta concentração de NaOH e alta temperatura) em forma de sais como $\text{Pb}(\text{OH})_3$ ou NaHPbO_2 ou a eletrodeposição do chumbo mediante passagem de corrente elétrica, em meio contendo PbSO_4 . Pan *et al.* (2012) apresentou um sistema de eletrólise um pouco diferente, inserindo no sistema uma membrana separando o cátodo do ânodo (que evitava que o HPbO_2 fosse oxidado à PbO_2) e um catalisador para aumentar a velocidade de reação.

Considerando as tecnologias em estudo para tratamento de efluentes industriais para eliminação de metais pesados, Azimi *et al.* (2017) as classifica em duas principais categorias: processos físico-químicos e eletroquímicos. A primeira abrange o processo de precipitação mediante reagente ácido ou básico para formar

um precipitado contendo o metal pesado, troca iônica da solução eletrolítica para outro meio iônico mediado por resina e adsorção do metal pesado na superfície de materiais adsorventes, como carvão ativado, nanotubos de carbono ou mesmo resíduos de madeira.

Processos eletroquímicos consistem em proporcionar reações de óxido-redução por meio de corrente elétrica no efluente contendo metais pesados. Esta tecnologia inicialmente requeria alto investimento e alta demanda energética, o que até então fazia com que o processo não fosse atrativo para operações em larga escala. Entretanto, a atratividade do modelo vem aumentando, visto que seu custo de implementação se torna cada vez mais próximo das demais tecnologias, mas esta apresenta melhor eficiência em equipamentos mais compactos (Azimi *et al.*, 2017). Dentre os processos em estudo, o autor desta a eletrocoagulação (formação de coágulos de metais e água), eletroflotação (flotação dos poluentes por meio de sua adsorção nos gases oxigênio e hidrogênio gerados no processo de eletrólise) e a eletrodeposição.

Eletrodeposição é um processo mais vantajoso que os demais de sua categoria em função de sua alta seletividade, do fato de não necessitar de novos processos para separar os metais de água ou outros reagentes e de ter um custo equivalente aos demais. A técnica necessita apenas de um sistema contendo o cátodo, o ânodo, o eletrólito e o gerador de corrente elétrica, e consiste na redução do metal poluente no cátodo do sistema, gerando oxigênio no ânodo. A eficiência geral do processo pode variar com a concentração de poluente no eletrólito, pH, temperatura do meio e a presença ou não de substâncias que estabilizam os complexos formados pelos metais e aumentam a eficiência do processo.

O meio contendo chumbo é em geral ácido, e mediante a remoção do chumbo da solução o sistema tende a acidificar conforme a concentração de chumbo tende a estabilizar. Não há estudos que avaliam a eletrólise do chumbo em meio tamponado, de modo a avaliar a influência do perfil de pH no processo de eletrodeposição do metal.

1.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a eletrodeposição do chumbo presente em solução aquosa tamponada para recuperação do metal proveniente de efluentes industriais.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Estudar a influência do volume de solução de nitrato de chumbo na eletrodeposição do chumbo em meio aquoso tamponado;

Analizar a influência da diferença de potencial aplicada na eletrodeposição do chumbo em meio aquoso tamponado.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 CARACTERÍSTICAS DO CHUMBO

O chumbo, símbolo Pb, é um metal cinzento, não elástico, mole, dúctil, maleável, trabalhável a frio e um razoável condutor de calor e eletricidade. Possui peso específico 11,37 kg/m³, baixo ponto de fusão (327 °C), massa molar de 207,2 g/mol e ponto de ebulição a 1.717°C, emitindo, antes desta temperatura, vapores tóxicos. Raramente encontrado no seu estado natural, o metal é usualmente extraído de minérios como galena, cerussita, anglesita, piromorfita, vanadinita, crocroíta e a wulfenita.

Devido a sua alta ductibilidade e maleabilidade, o chumbo pode ser facilmente trabalhado para produção de chapas ou tubos para diversas aplicações. Devido a sua susceptibilidade à oxidação, que gera uma película de material na superfície do substrato em questão, também pode ser utilizado como proteção contra corrosão atmosférica. Também é conhecido por sua aplicação como anteparo para proteção contra raios-X, graças a sua alta absorção de ondas de pequeno comprimento (DNPM, 2009).

2.2 BREVE HISTÓRIA DO CHUMBO

O chumbo foi um dos primeiros metais utilizados pelo homem. O artefato de chumbo mais antigo encontrado data de 3.800 a.C. e registros mostram que o material era extraído em diferentes localidades do planeta há milênios. Apesar de não haver indícios das técnicas de extração utilizadas, os fornos utilizados para queima dos minérios durante o processo de obtenção do chumbo são amplamente evidenciados na história.

A primeira civilização a explorar extensivamente os depósitos de chumbo foi o Império Romano no século V a.C., utilizando as reservas existentes na Península Ibérica para diversas aplicações, como a confecção de objetos (taças e utensílios), fabricação de tubulações, produtos de beleza e até na correção da acidez do vinho, através da adição de óxido de chumbo, que conferia à bebida um sabor adocicado (CRQ – IV, 2010).

2.3 EXTRAÇÃO, PRODUÇÃO E APLICAÇÕES

O chumbo pode ser extraído de minérios como galena, cerussita, anglesita, piromorfita, vanadinita, crocroíta e a wulfenita. A galena, entretanto, é o minério que contém o maior percentual de chumbo, com aproximadamente 86,6% de chumbo em sua composição. Este minério, entretanto, geralmente está associado a outros, como prata, zinco, cobre e ouro.

A Galena é um mineral facilmente reconhecível por apresentar clivagem perfeita, alto peso específico, baixa dureza, cor cinzenta e brilho metálico. A galena é encontrada usualmente em veios, associada aos minerais esfalerita, pirita, marcassita, calcopirita, cerusita, dolomita, calcita, quartzo e baritina, com hospedagem preferencial em seqüências vulcânicas e vulcanogênicas geneticamente relacionadas a sistemas vulcânicos epitermais (DNPM, 2009).

O chumbo pode ser utilizado na forma de metal puro ou associado a outros metais, com variadas composições químicas. Sua produção pode ser classificada em três etapas: a primeira é o beneficiamento do mineral para eliminação de impurezas e pré-concentração, a segunda e a terceira envolvem o aquecimento do mineral a altas temperaturas em presença de coque e material fundente (sinterização e fundição, respectivamente), transformando o sulfeto de chumbo em óxido de chumbo e posteriormente em chumbo metálico. O teor de pureza do processo de produção de chumbo metálico pode chegar a 99,999% (DNPM, 2009).

A produção mundial do metal através de sua extração decresceu em 75% entre 1980 e 2010, passando de 568 mil para 135 mil ton. No mesmo período, entretanto, a produção total, considerando a reciclagem do metal, aumentou 11%, passando de 3,4 milhões para 3,8 milhões de toneladas (CRQ – IV, 2010). É evidente a mudança de curso tomada pela indústria no período, que passou da produção primária – geralmente menos custosa para o setor – para a secundária, partindo de tecnologias de reciclagem do material e fortemente impactados pela implementação de descarte eficiente do chumbo. Este panorama tende a prevalecer cada vez mais em todos os setores da indústria e gera demanda de tecnologias mais eficientes e de menor custo para tratamento de resíduos.

O Brasil segue a mudança de paradigma enfrentada nas últimas décadas e, em 2007, pouco mais de 10% da produção de chumbo era primária (aproximadamente 16 mil toneladas). Toda a extração é proveniente da mina de Morro Agudo, em Paracatu-

MG. Já a produção secundária, no mesmo período, concentrava-se na reciclagem de baterias automotivas e industriais, onde aproximadamente 70% das baterias eram recicladas (CRQ – IV, 2010).

Em 2010, a produção mundial de chumbo metálico alcançou a marca de 9,3 milhões de toneladas, sendo 86% deste quantitativo utilizado no setor de acumuladores. Algumas das aplicações do chumbo podem ser encontradas na Tabela 1:

Tabela 1: Aplicações do chumbo.

Composto	Usos
Acetato de chumbo	Inseticida, impermeabilizante, verniz, pigmento
Brometo de chumbo	Aditivo de plástico, catalisador de fotopolimerização
Cromato de chumbo	Pigmento de tintas, borracha, plástico, cerâmica
Iodeto de chumbo	Ligas metálicas, tintas para impressão, fotografia
Nitrato de chumbo	Fixador em corantes, sensibilizador para fotografia, explosivos
Óxido de chumbo	Baterias e acumuladores, cerâmicas, esmaltes, tintas, vernizes
Sulfato de chumbo	Baterias e acumuladores

Fonte: CRQ - IV, 2010.

2.4 IMPACTOS A SAÚDE E MEIO AMBIENTE

A presença de metais pesados no meio ambiente e especificamente em grandes reservatórios de água é um grave problema devido a sua alta toxicidade, natureza não biodegradável e grande implicação à saúde de humanos, animais e plantas. Os maiores geradores de contaminação são a atividade de mineração e extração, agricultura de larga escala e efluentes industriais e domésticos. Dentre diversos íons de metais pesados que podem ser identificados nestes reservatórios de água, um dos que mais prevalecem nas pesquisas é o íon Pb^{+2} . Das atividades industriais que mais geram efluentes destacam-se a produção de baterias, fundição de chumbo, mineração, produção de chapas do metal, produção de munição e a indústria de vidros cerâmicos (Hasan *et al.*, 2009).

Os maiores problemas biológicos causados pela presença de chumbo na natureza são: síntese da hemo (precursor da hemoglobina), intoxicação por chumbo (do inglês plumbism) alterações nas ondas cerebrais, interferências em neurotransmissões, redução na atividade da vitamina D no organismo, danos na medula óssea, paralisia nas articulações dos pulsos, degeneração na prole, esterilidade, encefalopatia, danos nos rins dentre outros (Hasan *et al.*, 2009). Há

estudos que apontam a contaminação por chumbo como uma das possíveis causas da queda do Império Romano, devido ao alto grau de intoxicação da população e aos seus efeitos, que possivelmente ocasionaram a desorganização do império ao longo dos anos e os problemas de reprodução humana (CRQ – IV, 2010).

2.5 ELETROLISE

Uma reação eletroquímica é um processo químico heterogêneo - que envolve uma interface sólido/solução líquida - envolvendo a transferência de elétrons entre eletrodos, onde um recebe os elétrons e, portanto, reduz para sua forma neutra (cátodo) e outro fornece as cargas negativas para o sistema (ânodo). Um processo eletroquímico só é possível em uma célula que apresente ambas as reações catódica e anódica de forma a se manter um balanço de cargas, isto é, o número de mols de elétrons envolvidos no processo de redução deve ser o mesmo envolvido no processo de oxidação.

A quantidade de carga que flui entre eletrodos depende da diferença de potencial aplicada ao sistema e da condutividade da solução de acordo com a Equação 01:

$$C = k \frac{A}{l} \quad \text{Equação 01}$$

Onde:

C = Condutividade (Siemens)

k = Condutividade específica (Siemens/cm)

A = Área da seção dos eletrodos (cm²)

l = Distância entre eletrodos (cm)

2.6 LEI DE FARADAY

O processo de eletrodeposição do chumbo é não espontâneo e depende da energia aplicada ao sistema em forma de eletricidade, fornecendo, portanto, os elétrons que circularam do ânodo para o cátodo. É possível mensurar a carga fornecida e a quantidade de material eletrodepositado a partir da corrente elétrica aplicada no sistema em função do tempo por meio da Equação 02.

$$Q = \int Idt = nqF \quad \text{Equação 02}$$

Onde:

Q = Carga elétrica fornecida (Coulomb)

I = Corrente elétrica (Amperes)

t = Tempo (s)

q = Número de cargas envolvidas na reação

n = Número de mols de produto

F = Constante de Faraday (96500 C mol⁻¹).

A Equação 02 pode ser reescrita utilizando as Equações 03 e 04:

$$m = nM$$

Equação 03

$$E = \frac{M}{q}$$

Equação 04

Onde:

m = Massa de produto (g)

M = Massa molar (g/mol)

E = Equivalente-grama (massa molar do metal/NOX do metal)

Dando origem, portanto, à Equação 05, onde F é a Constante de Coulomb (96.500 C mol⁻¹):

$$m = \frac{EIt}{F}$$

Equação 05

2.7 MODELOS DE DUPLA CAMADA ELÉTRICA

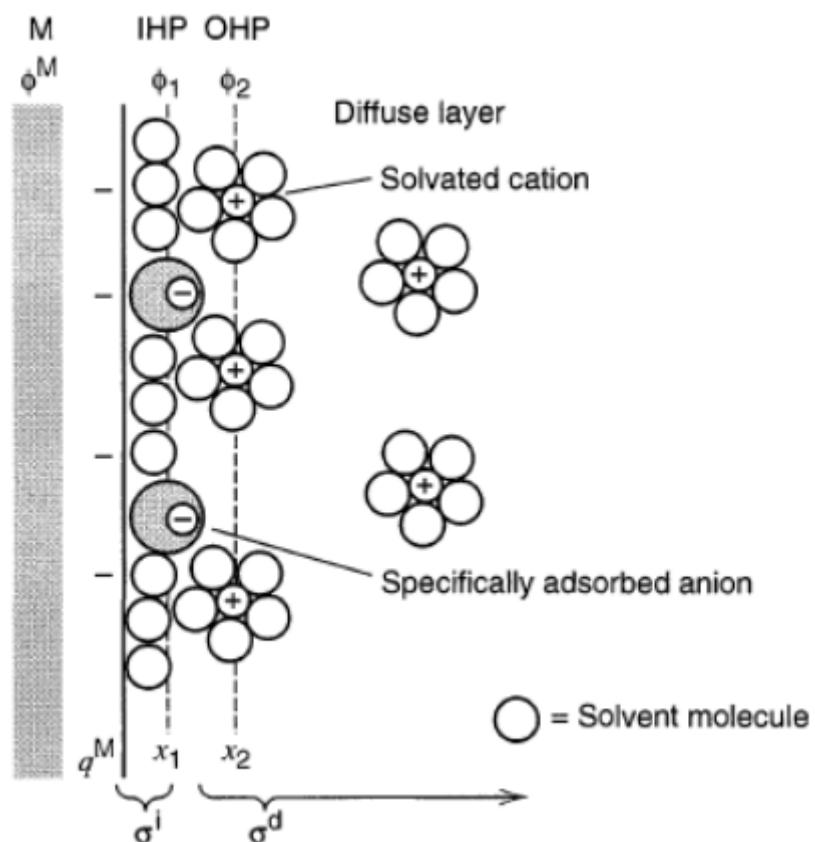
O modelo da dupla camada elétrica representa o que ocorre nas fronteiras de uma superfície carregada. Esta é formada sempre que materiais semicondutores ou condutores distintos são postos em contato, por exemplo, quando há um sistema em que um metal puro sólido está imerso em solução salina, formando assim um eletrodo. A dupla camada elétrica é originada da separação de cargas na interface (região de contato entre duas fases distintas), gerando assim uma diferença de potencial entre o metal e o eletrólito.

Após um certo tempo será atingido um equilíbrio entre estas as reações de óxido-redução do sistema de forma que a taxa de redução (reação catódica) se iguala à taxa de oxidação (reação anódica). Quando isto acontece, pode-se observar na superfície do metal o que está representado na Figura 01. Observa-se que a superfície do metal contém primariamente moléculas de água e ânions especificamente

adsorvidos (ou seja, atraídos por interações físico-químicas e não elétricas) e cátions metálicos presentes neste recorte estão cercados por moléculas de água (ou solvente). Desta forma, a região interfacial obtém um valor de potencial eletrostático diferente do interior da solução.

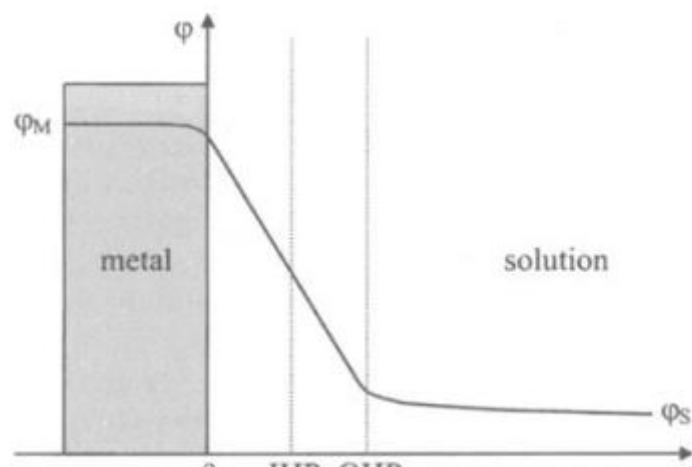
Helmhotz considerou o ordenamento de cargas positivas e negativas de forma rígida nos dois lados da interface, dando origem à designação de dupla camada elétrica. A linha tracejada à esquerda na Figura 01, traçada paralelamente à superfície do metal, representa o plano que corta a região central das cargas dos dipolos. Este plano é denominado de Plano Interno de Helmholtz, PIH (Inner Helmholtz Plane – IHP em inglês). A segunda linha traçada representa o plano que corta a região central das cargas dos cátions solvatados mais próximos da superfície do metal. Este plano é denominado de Plano Externo de Helmholtz, PEH (Outer Helmholtz Plane – OHP em inglês). A região compreendida entre o PEH e a superfície do metal é denominada de Camada de Helmholtz, ou Camada Compacta. Este modelo se assemelha bastante ao do capacitor de placas paralelas, onde o potencial varia linearmente entre as camadas. A região existente entre o PEH e o no interior central da solução (região em que a concentração de cátions solvatados passa a ser constante) é chamada de Camada Difusa. A Figura 02 representa o potencial elétrico em função da distância dos íons à superfície do eletrodo.

Figura 01: Representação do modelo proposto por Helmholtz



Fonte: <http://www.quimica.ufpr.br/mvidotti/cq049-aula06.pdf>

Figura 02: Variação do potencial elétrico na solução em função da distância à superfície do eletrodo

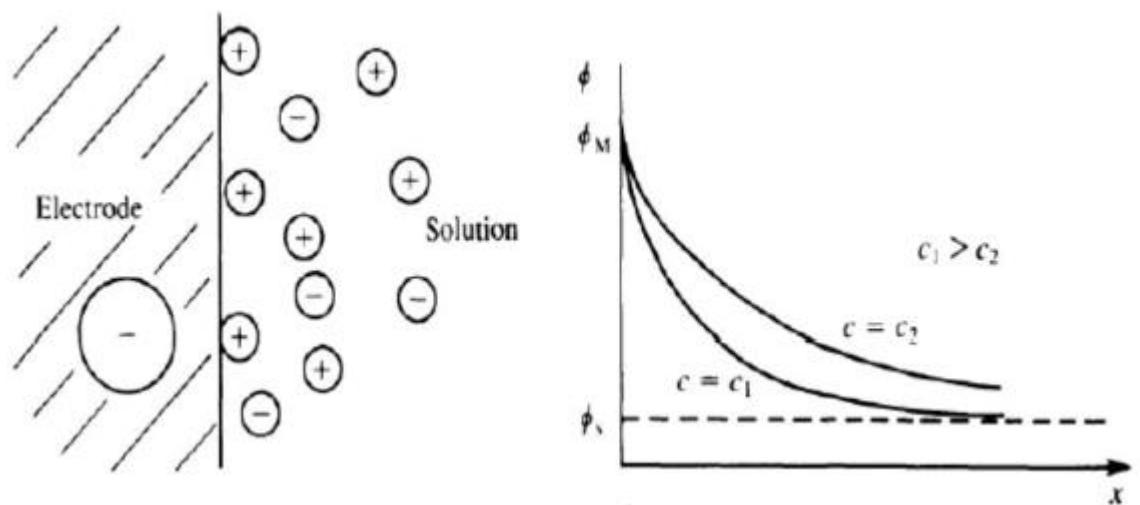


Fonte: Stojek, Z. (2005)

Gouy e Chapman, entre 1910 e 1913 propuseram um modelo no qual foi considerada a influência do eletrólito e do potencial aplicado na capacidade da dupla camada. Desta forma, a dupla camada não seria compacta, mas teria espessura variável, visto que íons podem se mover livremente.

Neste modelo, quanto maior a concentração do eletrólito maior será a quantidade de espécies carregadas que estarão imediatamente ao lado do eletrodo, de modo que a atração eletrostática se torna superior aos efeitos térmicos. Conforme se aumenta a distância do eletrodo dentro da solução, menor será a quantidade de íons – efeito denominado de camada de carga difusa. A Figura 03 ilustra o modelo.

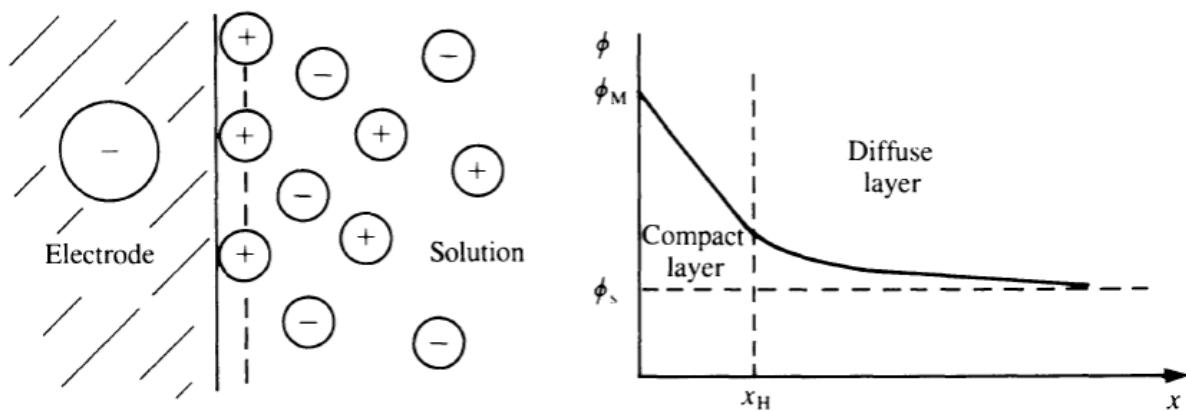
Figura 03: À esquerda, representação esquemática do modelo de Gouy-Chapman. À direita, variação do potencial elétrico na solução em função da distância à superfície do eletrodo



Fonte: <https://xdocz.com.br/doc/modelos-de-dupla-camda-eletroquimica-48gp05xlm982>

Stern, em 1924, estudou a dupla camada elétrica e propôs um modelo que combinava as teorias de Helmholtz e Gouy-Chapman. Neste, existe uma camada compacta próxima à superfície do eletrodo, cujo potencial varia linearmente com a distância até o valor x_H . Este modelo matematicamente é equivalente ao de dois capacitores em série. A Figura 04 apresenta uma representação esquemática do modelo e variação do potencial em função da distância ao eletrodo.

Figura 04: À esquerda, representação esquemática do modelo de Stern. À direita, variação do potencial elétrico na solução em função da distância à superfície do eletrodo.



Fonte: file:///C:/Users/Gabriel/Documents/Faculdade/TCC/quimica.ufpr.br_mvidotti_cq049-aula06.pdf

Grahame em 1947 estudou mais uma contribuição ao modelo de Stern e considerou a existência de íons especificamente adsorvidos na superfície do eletrodo, de modo que estas espécies carregadas não estão solvatadas e podem possuir carga igual ou oposta à do eletrodo. De qualquer forma, a ligação torna-se forte. Sendo assim, O PIH passa pelo centro destes íons, e o PEH pelos íons solvatados e não especificamente adsorvidos – após este plano há a camada difusa.

Modelos mais recentes levam em consideração a natureza física da região interfacial, como foi estudado por Bockris, Deranatham e Müller (1963). Em solventes dipolares deve existir uma interação entre o eletrodo e os dipolos. A importância desta interação é reforçada pelo fato de que a concentração de solvente é sempre muito maior que a de soluto, desta forma os cientistas propuseram em seu modelo a predominância de moléculas de solvente próximas da interface, sendo estas orientadas de acordo com a carga do eletrodo, onde formam uma camada junto com os íons especificamente adsorvidos.

Os autores também definem um plano “shear”, o qual limita a zona onde os íons estão rigidamente ligados ao eletrodo devido a sua carga, e onde após este a força cessa. O potencial neste plano foi denominado como potencial zeta (ζ).

2.8 TECNOLOGIAS DE REMOÇÃO DE CHUMBO DE EFLUENTES AQUOSOS

Azimi *et al.*, (2017) classifica em duas principais categorias as tecnologias em estudo para remoção de chumbo de efluentes industriais: eletroquímicos e físico-químicos. Os processos atualmente utilizados são: filtração por membrana, fotocatálise e por compostos advindos da nanotecnologia.

Dentre as técnicas já utilizadas, a filtração por membrana se destaca em diversos segmentos de indústrias pela alta eficiência de remoção de poluentes, não geração de outros poluentes no processo e por vezes menor custo se comparado com os demais métodos. Para tratamento de efluentes aquosos, a tecnologia também pode ser exaltada pela simplicidade de implementação. O sistema consiste basicamente na separação dos metais pesados do meio aquoso por diferença de tamanho de partícula, onde a membrana permite a passagem do solvente e retém o soluto (poluentes). O método consegue garantir acima de 99% de remoção de chumbo a depender das condições de concentração, temperatura, pressão e pH do meio (Azimi *et al.*, 2017).

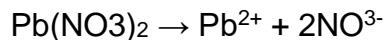
A fotocatálise consiste na utilização de semicondutores não tóxicos ativados por luz em comprimentos de onda específicos para adsorver íons dos metais pesados presentes na solução e reduzi-los, momento em que ocorre a deposição dos metais em sua superfície. Os semicondutores mais conhecidos são óxidos ou derivados de enxofre como TiO₂, ZnO, ZnO₂, CeO₂, WO₂, CdS, ZnS, WS₂, etc. Uma vez que os metais se depositam na superfície dos semicondutores estes podem ser recuperados por métodos mecânicos ou térmicos. Vantagens deste sistema incluem a ausência de compostos químicos poluentes no processo, projeto simples, baixo custo operacional alta estabilidade e alta eficiência de remoção dos metais, que no caso do chumbo pode chegar a 99,9% a depender das condições do meio (Azimi *et al.*, 2017).

Nanotecnologia, assim com em diversos ramos da indústria, vem chamando a atenção. Óxidos nano magnéticos (NMOs) podem ser utilizados e contam com grande superfície de contato e estabilidade. O mecanismo de atuação dos NMOs é uma simples adsorção, onde os íons migram da fase líquida do meio aquoso para a fase sólida do material adsorvente e podem, em seguida, ser extraídos por outros processos químicos (Azimi *et al.*, 2017).

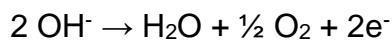
A eletrodeposição do chumbo, objeto de estudo do trabalho, consiste em reações de oxidação e redução em eletrodos, durante passagem de corrente elétrica

em diferença de potencial constante. Os principais fatores conhecidos que pode influenciar o método são: pH do meio, concentração inicial de metal, temperatura do sistema, presença ou não de agitação e diferença de potencial aplicada. As principais reações observadas são as seguintes:

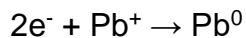
Ionizações do meio:



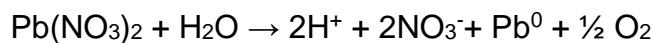
Ânodo:



Cátodo:



Reação global:



Abou-Shady *et al.*, (2012) realizou um experimento comparando os métodos de eletrodiálise (transferência de íons por membrana) e eletrólise (adsorção do metal no cátodo de um sistema onde passa corrente elétrica). Foi utilizada uma solução de nitrato de chumbo em água potável e ajustado o pH com solução de NaOH ou HNO3. As variáveis alteradas foram a corrente elétrica, concentração inicial de chumbo, temperatura do meio, pH e vazão de água. Para a eletrólise, verificou-se que uma maior recuperação do metal pode ser atingida em pH próximo de 4, quanto maior a diferença de potencial do meio maior também será a recuperação de chumbo, acima de 35 °C pouco muda acerca da eficiência do processo e, quanto maior a concentração inicial, melhores os resultados.

Pan *et al.*, 2012 também apresentou um trabalho onde avaliou a eletrólise de uma solução aquosa de PbSO4 em meio contendo uma membrana com o objetivo de evitar que HPbO2- seja oxidado em PbO2 no ânodo, desta forma aumentando a conversão da reação principal (redução do íon chumbo no cátodo). Seus resultados indicam uma eficiência de 99,9% na recuperação do chumbo metálico do sistema.

Os trabalhos desenvolvidos até o momento sobre a recuperação de chumbo metálico de efluentes industriais puderam amplamente avaliar fatores cruciais do processo como concentração de metais pesados na solução eletrolítica, diferença de potencial do meio, pH inicial da solução e temperatura. Entretanto, em virtude da formação de ácido ao longo do processo de deposição do chumbo no cátodo, o pH

varia com o tempo. Convém avaliar a influência desta queda no meio, como também se patamares de pH podem alterar os percentuais de recuperação de metais pesados, por meio da utilização de solução tampão na solução aquosa.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

3.1.1 Materiais

- Balança analítica da marca Marte
- Espátula
- Balão volumétrico de 2L
- Balão volumétrico de 300 e 400 mL
- Béqueres de 500 e 300 mL
- Suporte de isopor
- Pipeta de 10 mL
- Pera de sucção
- Tubos de ensaio
- Equipamento de absorção atômica
- Eletrodo de cobre
- Eletrodo de grafite
- Fonte de 18 V da marca FTG
- Fonte de 12 V da marca IT-Blue
- Multímetro da marca OEM
- Dois pares de garras jacaré
- Algodão
- Bastão de vidro

3.1.2 Reagentes

- Ácido acético
- Acetato de sódio
- Nitrato de chumbo
- Água destilada

3.2 PREPARO DOS REAGENTES

Inicialmente todos as soluções a serem utilizadas foram preparadas em laboratório. A massa de reagente utilizada foi calculada mediante aplicação da Equação 6.

$$m = \frac{VCM}{\eta} \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

m = massa de reagente

V = volume total da solução

C = concentração de reagente

M = massa molar de reagente

η = pureza do reagente

A Tabela 2 apresenta os valores de massa molar considerados para os reagentes manipulados no trabalho.

Tabela 2: Massa molar dos reagentes utilizados.

Reagente	Massa molar (g/mol)
Acetato de sódio	82,03
Ácido acético	60,05
Nitrato de chumbo II	331,20

3.2.1 Preparação da solução tampão

Inicialmente, foi pesado 16,406g de acetato de sódio em um bêquer de 300 mL em balança analítica. O conteúdo foi diluído em água destilada, homogeneizado com um bastão de vidro e transferido para um balão volumétrico de 2L. Em seguida, 12,070g de ácido acético foi pesado também em balança analítica em bêquer de 300mL, diluído em água destilada e transferido para o mesmo balão volumétrico de 2L. O conteúdo foi completado até a marca de 2L e reservado para a execução dos experimentos.

3.3 EXECUÇÃO DOS ENSAIOS EXPERIMENTAIS

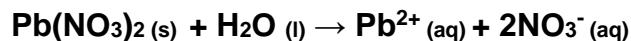
Foram realizados três ensaios experimentais, conforme apresenta a Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros variados para cada ensaio experimental executado.

Ensaio	Tensão (V)	Volume (mL)
1	18	300
2	12	400
3	12	300

A concentração utilizada em todos os ensaios executados foi de 1 g/L de nitrato de chumbo II. Desta forma, para os ensaios 1 e 3 foi pesado 0,3 g do sal, e para o ensaio 2 foi pesado 0,4 g dele. A pesagem ocorreu com o auxílio de um vidro de relógio em balança analítica, que em seguida era transferido para bêquer de 300 (ensaio 1 e 3) ou 500 mL (ensaio 2).

Aferiu-se o volume de água destilada em balão volumétrico de 300 (ensaio 1 e 3) ou 400 mL (ensaio 2) e este volume foi adicionado ao bêquer contendo o nitrato de chumbo previamente pesado. Ao diluir o sal em água destilada, a seguinte reação de dissociação ocorre no recipiente, liberando os íons que farão parte do processo de eletrodeposição por meio das reações de oxirredução:



Percebe-se que o chumbo se dissocia do sal formando cátions de chumbo II. Considerando que a massa de chumbo presente em um mol de nitrato de chumbo II corresponde a 65,26% da massa total, a concentração de chumbo inicial em todos os ensaios experimentais realizados foi de 652,6 mg/L. Este valor foi considerado para efeito de cálculo de rendimento final do processo de eletrodeposição.

3.3.1 Montagem do sistema

Para montar o sistema, duas fontes de tensão para carregamento de notebook foram modificadas, de modo que os cabos fase e neutro foram soldados em garras jacaré para serem posteriormente ligadas aos eletrodos de cobre e grafite. Desta forma, o circuito do estava pronto para permitir a passagem fluxo de corrente elétrica

e dar início à reação de eletrodeposição, sendo o eletrodo de grafite o ânodo, local onde ocorrerá as reações de oxidação, e o de cobre, cátodo, onde ocorrerá as reações de redução, sendo a principal a eletrodeposição do chumbo. Ambas as fontes tiveram sua diferença de potencial aferida com multímetro previamente à execução dos ensaios para evitar variações pontuais de tensão na tomada utilizada. A Figura 5 apresenta uma das fontes adaptadas para os experimentos.

Figura 5: Fonte utilizada para execução dos ensaios de eletrodeposição



Os eletrodos de cobre utilizados foram fios de cobre enrolados em espiral de diâmetro externo de aproximadamente 5 mm. O eletrodo de grafite utilizado foi da marca alemã Carbon, e ambos cátodo e ânodo tinham comprimento aproximado total de 90 mm. A Figura 6 apresenta exemplos dos eletrodos utilizados.

Figura 6: Exemplos de eletrodos utilizados no trabalho.



Os eletrodos foram fixados com o auxílio de um suporte de isopor para não existir variação na distância entre os mesmos ao longo do experimento. A Figura 7 apresenta o sistema montado para realização dos experimentos.

Figura 7: Sistema montado para início do processo de eletrodeposição.



3.3.2 Coleta das amostras

No decorrer dos experimentos verificou-se que logo nos primeiros minutos a eletrodeposição do chumbo no cátodo era bastante acentuada e se estabilizava ao longo do processo. Sendo assim, foi decidido que amostras seriam coletadas após 1, 3, 5, 8, 10, 15, 20, 30 e 50 minutos após início ligada a fonte de energia elétrica.

As amostras de 5 mL foram coletadas com o auxílio de pipeta graduada de 10 mL e para posteriormente serem transferidas para um tubo de ensaio, que logo em seguida era vedado com algodão para evitar perdas significativas por evaporação ou contaminação no ambiente. A fase da coleta foi repetida ao longo de todos os tempos e ensaios sempre de modo a recolher amostras do mesmo ponto geográfico do sistema para reduzir a ocorrência de erros sistemáticos e evitar que o precipitado contaminasse a amostra. Para que isso fosse possível, o suporte de isopor foi

recortado em local específico que permitisse coletar a amostra perturbando minimamente o sistema. Ressaltando que todo o experimento foi realizado em duplicata, com apresentação dos dados médios.

3.4 ANÁLISE DE CHUMBO

A análise das amostras foi obtida por meio de equipamento de absorção atômica capaz de determinar com precisão a concentração de íons de chumbo na amostra. O princípio fundamental da espectrometria de absorção atômica envolve a medida da absorção da intensidade da radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte primária, por átomos gasosos. Desta forma, é capaz de quantificar com precisão a concentração de elementos em uma amostra. Este equipamento permite a análise quantitativa de elementos metálicos em soluções líquidas, gasosas e sólidas. Os componentes básicos de um espectrômetro incluem fonte de radiação, sistema de atomização, conjunto monocromador, detector e processador (Krug et al., 2004).

A medição realizada pelo equipamento é aplicada à Lei de Lambert-Beer, que permite relacionar a concentração de átomos no estado fundamental com a absorção de radiação eletromagnética monocromática. A Equação 7 apresenta sua forma geral e a Equação 8 a simplificada, utilizada para faixas de concentração limitadas.

$$A = \log_{10} I_0/I_t = abC \quad \text{Equação 7}$$

$$A = \log_{10} I_0/I_t = kC \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

A = absorbância

I_0 = intensidade da radiação incidente emitida pela fonte de luz

I_t = intensidade da radiação transmitida (não absorvida)

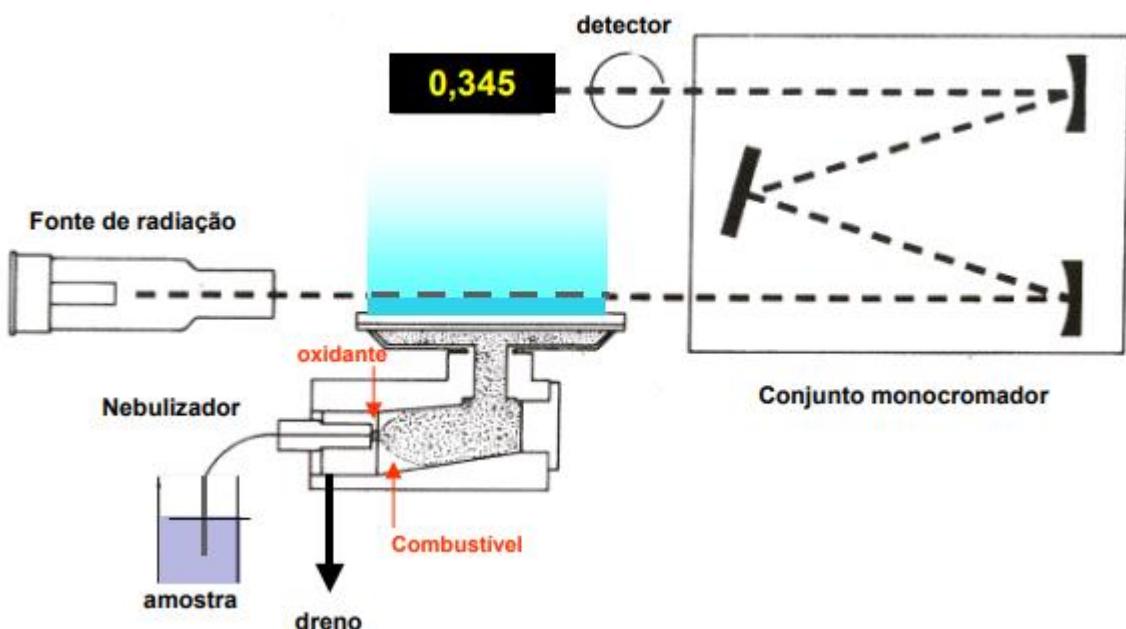
a = coeficiente de absorção do meio ou absorvidade

b = espessura do volume de observação ou volume de absorção

k = coeficiente utilizado para faixas de concentração limitadas

C = concentração de átomos no estado fundamental

Figura 8: Esquema ilustrativo de um espectrômetro de absorção atômica

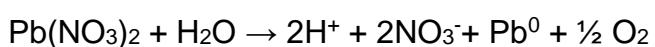


Fonte: Krug *et al.* (2004).

Tendo em vista a alta seletividade do método, possíveis impurezas na amostra não são contabilizadas, o que garante alta confiabilidade da metodologia para o fim proposto neste trabalho.

3.5 PH DO MEIO

Apesar de não fazer parte diretamente do escopo do trabalho, o pH do meio tamponado foi avaliado qualitativamente por meio de fitas indicadoras de pH. Uma fita foi analisada previamente ao ensaio e outra posteriormente, para então serem comparadas entre si. Estudos indicam que o pH do meio varia conforme a eletrodeposição do chumbo ocorre, fato que pode ser explicado pela produção de íons H^+ durante a eletrólise do nitrato de chumbo em meio aquoso, conforme equação global a seguir. (ZARZAR, 2021).



3.6 PERCENTUAL DE RECUPERAÇÃO DE CHUMBO

O percentual de recuperação de chumbo pode ser calculado por meio da Equação 9.

$$\%Recuperação = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad \text{Equação 9}$$

Onde:

C_0 = concentração inicial de chumbo no sistema.

C_t = concentração analisada no momento t .

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ELETRODEPOSIÇÃO DO CHUMBO

Durante a montagem do sistema foram avaliadas alternativas para o eletrodo de cobre: cobre maciço de 4 mm, fio de cobre em espiral e fio de cobre em diversas dobras. A decisão de utilização do fio de cobre em espiral se deveu principalmente por três motivos:

1. Custo elevado e pouca disponibilidade de cobre maciço
2. Facilidade de molde do eletrodo com diâmetro facilmente padronizável
3. Possível otimização de área de contato entre solução e eletrodo

As demais opções de eletrodo não foram avaliadas neste estudo.

O suporte de isopor utilizado foi construído a partir de folha de isopor de 20 mm perfurada, com diâmetro dos furos suficiente para passagem dos eletrodos e pipeta volumétrica manipulada para coleta das amostras e que permitissem boa fixação dos jacarés da fonte de eletricidade, garantindo assim que não houvesse movimentações no sistema durante decorrer da eletrodeposição. A distância entre os orifícios onde estavam dispostos os eletrodos foi de aproximadamente 55 mm.

Extremamente relevante neste trabalho, o pH das soluções tampão produzidas foi aferido, gerando resultados de 4,54 e 4,56. A diferença de 0,02 no pH não foi considerada, portanto, para efeito de análise de resultados obtidos, ambas as soluções tampão produzidas foram idênticas.

Previamente aos ensaios realizados, foi realizada a aferição da tensão das fontes de 12 V e 18 V em triplicata para evitar influências externas no início do processo. A Tabela 4 mostra os resultados obtidos com as aferições.

Tabela 4: Aferições de tensão realizadas previamente aos ensaios realizados.

Ensaio	1	2	3
Tensão nominal (V)	18	12	12
Tensão aferida (V)	18,21 18,13 18,18	12,06 12,15 11,96	11,82 12,12 12,03
Média (V)	18,17	12,06	11,99
Desvio padrão (V)	0,04	0,10	0,15

Durante início do processo de eletrodeposição já foi possível identificar visualmente a formação de chumbo metálico no cátodo de cobre, indicando alta velocidade de recuperação de chumbo mesmo no primeiro minuto de ensaio. Os resultados numéricos das práticas realizadas podem ser visualizados nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5: Concentração de chumbo na solução em função do tempo.

Concentração (mg/L)			
Tempo (min)	Ensaio 01	Ensaio 02	Ensaio 03
0	625,60	625,60	625,60
1	100,83	100,80	94,78
3	100,67	99,26	94,83
5	100,30	99,98	95,12
8	98,93	98,77	94,47
10	98,20	98,23	93,72
15	97,55	97,14	92,98
20	95,23	96,70	92,00
30	91,48	93,51	88,69
50	59,28	72,11	75,28

Tabela 6: Redução de íons chumbo em chumbo metálico em função do tempo.

Percentual de recuperação (%)			
Tempo (min)	Ensaio 01	Ensaio 02	Ensaio 03
0	0,00%	0,00%	0,00%
1	83,88%	83,89%	84,85%
3	83,91%	84,13%	84,84%
5	83,97%	84,02%	84,80%
8	84,19%	84,21%	84,90%
10	84,30%	84,30%	85,02%
15	84,41%	84,47%	85,14%
20	84,78%	84,54%	85,29%
30	85,38%	85,05%	85,82%
50	90,52%	88,47%	87,97%

É possível agrupar os experimentos realizados de três formas diferentes, de modo a comparar as influências das variáveis dentro destes grupos: ensaios 1 e 3

variaram apenas a tensão aplicada, ensaios 2 e 3 variaram apenas o volume da solução eletrolítica e todos os ensaios tiveram pH constante devido a aplicação da solução tampão como solvente, diferentemente dos trabalhos encontrados em literatura até o presente momento. As análises foram pautadas nestas três variáveis.

4.2 VARIAÇÃO DA TENSÃO

A tensão aplicada ao sistema influí diretamente no fluxo de elétrons que percorrem o sistema e são responsáveis pela redução dos íons Pb^{+2} no cátodo. As Figura 9 e 10 apresentam, respectivamente, o percentual de recuperação de chumbo e sua concentração na solução ao longo do tempo de processo.

Figura 9: Percentual de recuperação de chumbo em função do tempo para os ensaios 01 e 03.

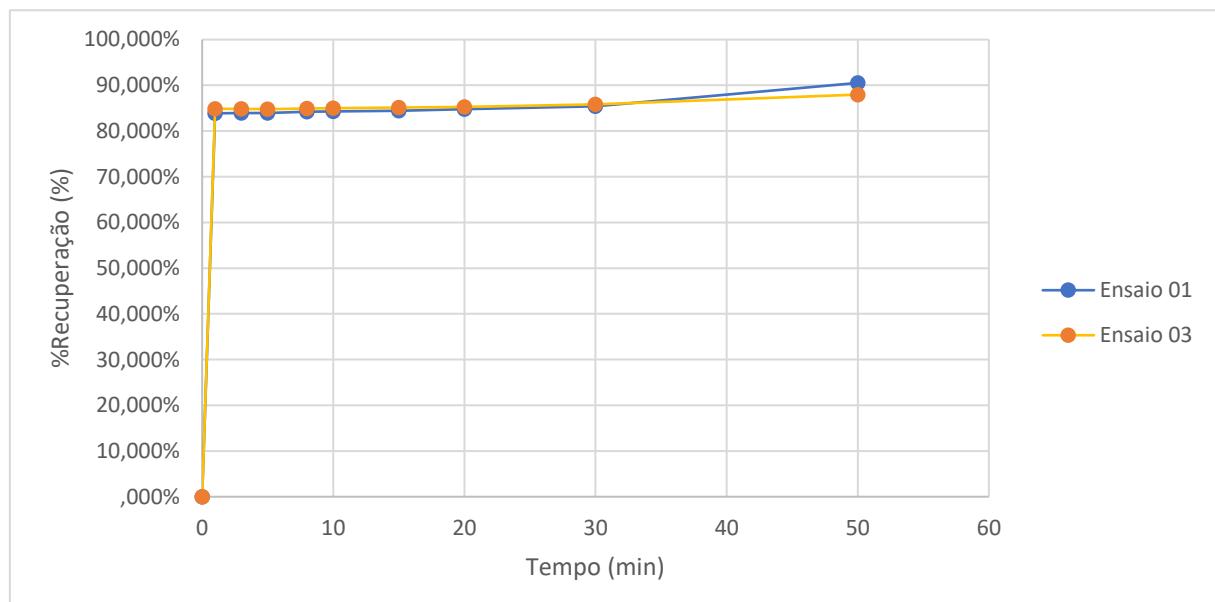
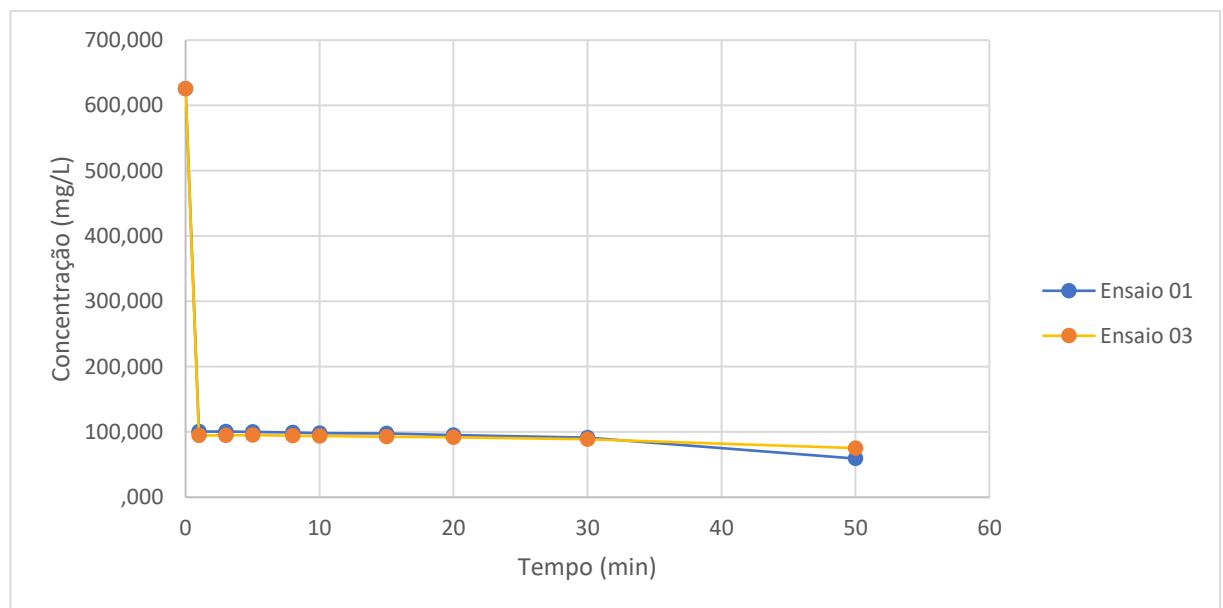


Figura 10: Concentração de chumbo em solução em função do tempo para os ensaios 01 e 03.



Liu *et al.*, (2012) avaliou a performance de sistema eletrolítico para a remoção de chumbo mediante tensões que variavam de 0,5 a 2,5 V, e os resultados para um tempo fixo de 30 minutos de processo para os valores limite testados foram de 35,7% e 96,0%, respectivamente.

Abou-Shady *et al.*, (2012) também avaliou o efeito da tensão durante processo de eletrodeposição de metais. Foi verificado que, após certo valor de voltagem, a eficiência do processo variava linearmente com a variação de tensão. A faixa utilizada para o estudo foi de 2,4 a 3,3 V.

Os resultados encontrados no presente estudo indicaram diferenças pouco significativas entre as duas tensões avaliadas. Comparando com os modelos testados em literatura, a tensão estudada está geralmente situada em faixas abaixo da aplicada, que foi de 12 V (ensaio 03) e 18 V (ensaio 01). A Figura 9 mostra que, dentre estas duas tensões, até 30 minutos de processo a taxa de recuperação de chumbo é muito similar, variando neste intervalo em uma faixa de 1%. Entretanto, o resultado após 50 minutos de processo para a tensão de 18 V apresenta uma melhora, finalizando aproximadamente 3 pontos percentuais acima.

O fato de o resultado final da eletrodeposição neste estudo indicar um maior percentual de remoção de chumbo da solução para o Ensaio 01 condiz com os resultados verificados na literatura. A proximidade das concentrações em função do

tempo para ambos os ensaios, entretanto, difere do que há em literatura. Podemos atribuir este fato a dois principais fatores que diferenciam este trabalho dos demais: Concentração inicial de chumbo e o meio no qual a solução foi preparada.

Como verificado por Abou-Shady *et al.*, (2012), a concentração inicial de íons metálicos no meio influencia diretamente a eficiência final do processo, tendo em vista uma maior presença destes na camada mais próxima da superfície do eletrodo. A concentração de 1 g/L de nitrato de chumbo abordada no presente trabalho é substancialmente maior que a utilizada no estudo de Liu et. al (2013), que foi de 12,76 mg/L, e definia com clareza diferenças significativas quando a tensão variava em soluções com esta baixa concentração.

Quanto ao meio da solução, não foram encontrados trabalhos que utilizaram meio tamponado para dissolução do sal de chumbo. Já foi amplamente identificado que o pH interfere diretamente nos resultados de recuperação de chumbo e outros metais por eletrodeposição, entretanto, o efeito deste parâmetro mantido fixo ao longo do processo quando se variava demais parâmetros do processo ainda são desconhecidos e requerem análises adicionais.

4.3 VARIAÇÃO DO VOLUME DE SOLUÇÃO

A variação de volume de solução foi estudada para avaliar possíveis influências na recuperação de chumbo. Os resultados podem ser verificados nas Figuras 11 e 12.

Figura 11: Percentual de recuperação de chumbo em função do tempo para os ensaios 02 e 03.

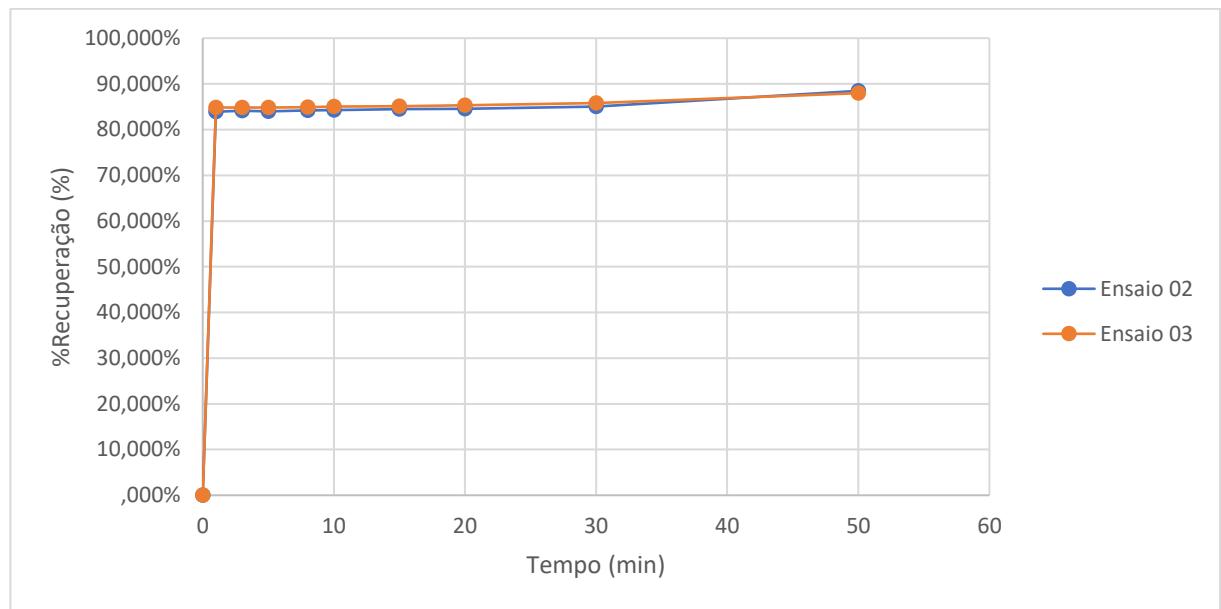
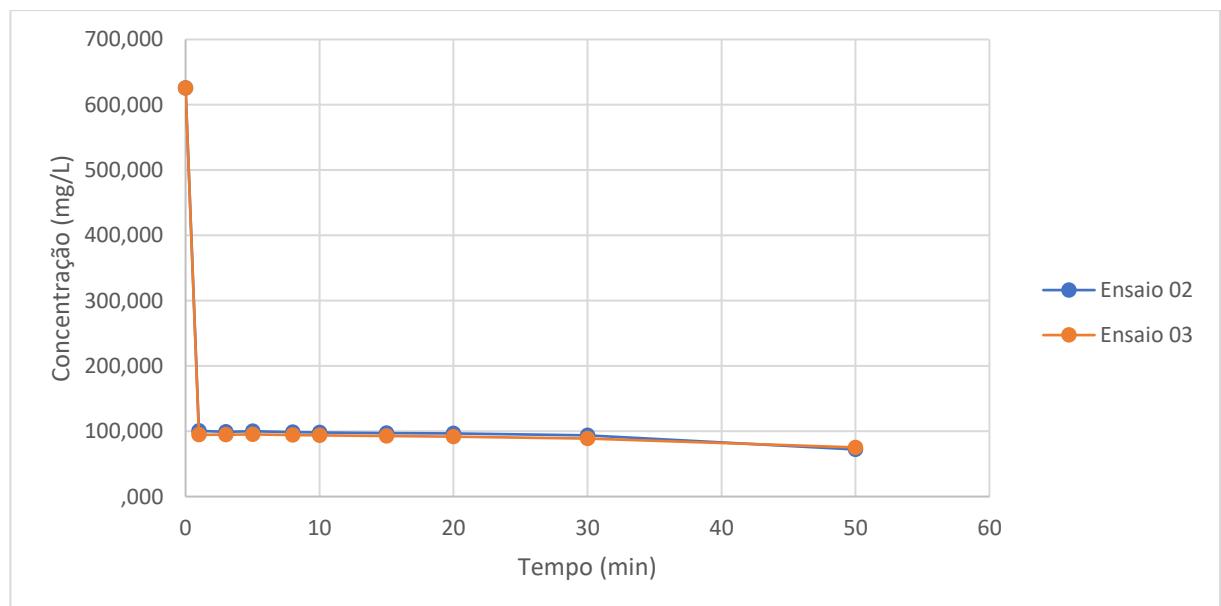


Figura 12: Concentração de chumbo em função do tempo para os ensaios 02 e 03.



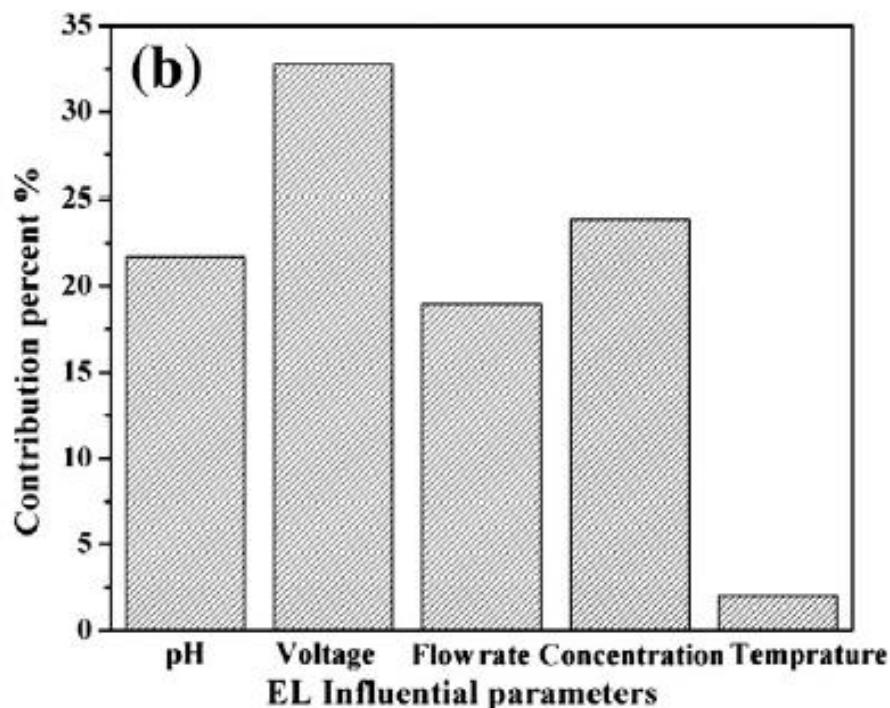
Os resultados dos experimentos realizados para entender a influência do volume inicial de solução mostram a grande similaridade dos ensaios. Aos 50 minutos de experimento, os percentuais de recuperação de chumbo dos ensaios 02 (400 mL) e 03 (300 mL) eram iguais a 88,47 e 87,97, respectivamente.

Não foram encontrados estudos que procurassem entender a influência do parâmetro volume na recuperação de metais via eletrodeposição. Entretanto, o resultado do experimento é esperado, tendo em vista que a concentração inicial não foi alterada, portanto a presença de íons na camada mais próxima do eletrodo não deveria sofrer alterações significativas.

4.4 INFLUÊNCIA DA SOLUÇÃO TAMPÃO

A influência do pH inicial da solução já foi amplamente discutido em literatura. A Figura 13 apresenta resultados de análise estatística ANOVA para parâmetros de processo avaliados por Abou-Shady *et al.*, (2012). De acordo com o artigo, o pH inicial pode influenciar em mais de 20% na recuperação de chumbo por eletrodeposição. Os experimentos comprovaram que, quanto menor o pH inicial adotado, menor será a recuperação final de chumbo.

Figura 13: Resultados de análise ANOVA para parâmetros avaliados na recuperação de chumbo via eletrodeposição.



Fonte: Abour-Shady *et al.* (2012)

Liu *et al.* (2013) obteve resultados similares, onde variou o pH inicial em 6 experimentos distintos, de 2,0 a 6,5, avaliando os resultados de recuperação de chumbo. Nesta ocasião, quanto maior o pH do ensaio, maior foi o percentual de remoção de chumbo nos primeiros 25 minutos de processo.

Os resultados de recuperação e concentração de chumbo para os experimentos realizados no presente trabalho são apresentados nas Figuras 14 e 15, e os resultados de recuperação percentual de chumbo em 30 e 50 minutos de processo na Tabela 7.

Tabela 7: Resultados de recuperação percentual de chumbo em 30 e 50 minutos de processo.

Tempo (min)	Ensaio 01	Ensaio 02	Ensaio 03
30	85,38%	85,05%	85,82%
50	90,52%	88,47%	87,97%

Figura 14: Percentual de recuperação de chumbo em função do tempo para todos os ensaios realizados.

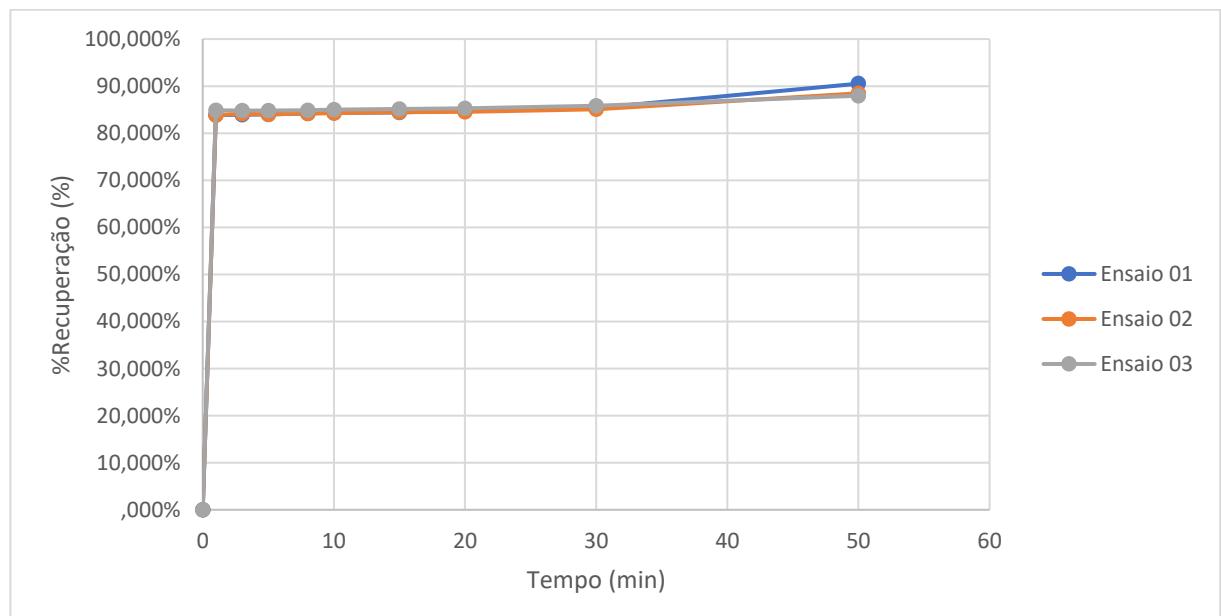
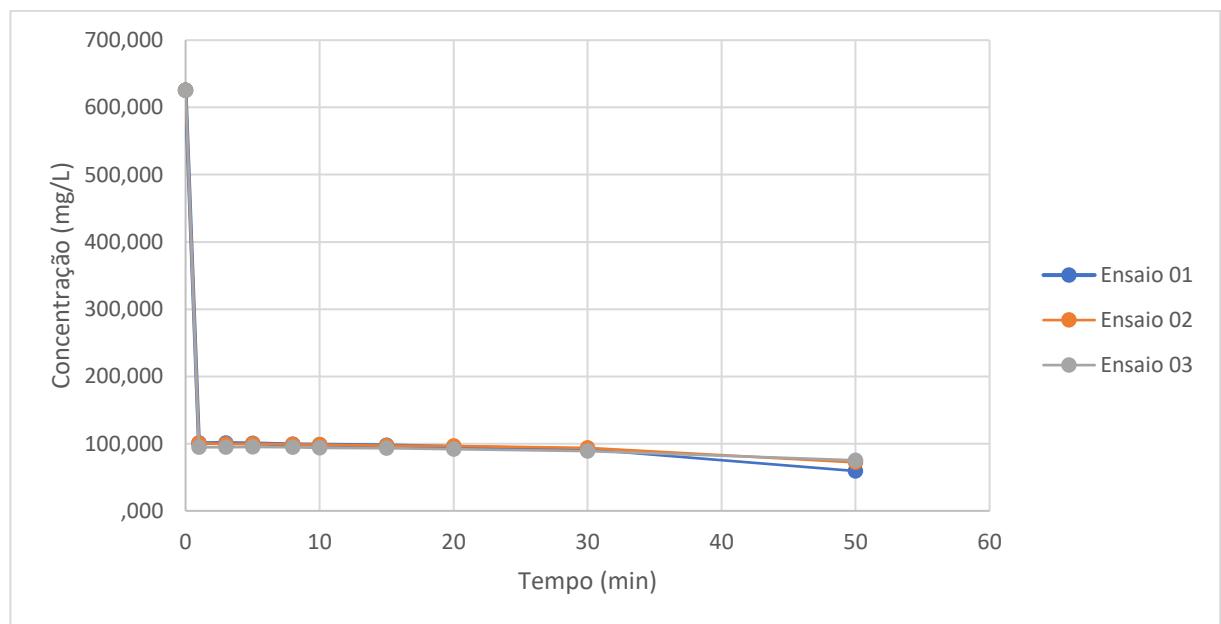
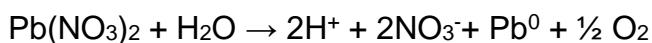


Figura 15: Concentração de chumbo em função do tempo para todos os ensaios realizados.



Zarzar (2021) realizou um estudo do perfil de pH do sistema durante o processo de eletrodeposição. Foi verificado que o pH iniciado com valor 4,76 logo no primeiro minuto foi reduzido a 2,45, e finalizou os 30 minutos de processo em 2,32. Este fato pode ser explicado pela geração de íons H^+ ao longo do processo, como está descrito na reação global do processo:



A influência negativa da redução do pH na recuperação de chumbo no processo de eletrodeposição se deve ao fato dos íons H^+ competirem com cátions metálicos no cátodo, de modo a reduzir a eficiência do processo (Abou-Shady *et al.*, 2012). A relação entre pH e a concentração de íons H^+ é dada conforme Equação 10.

$$pH = -\log [H^+] \quad \text{Equação 10}$$

Onde:

$[H^+]$ = concentração de íons H^+ em mols/L

Atrelando este fato ao que já foi discutido previamente, onde o pH influencia no processo de eletrodeposição, é de se esperar que, ao manter este parâmetro constante ao longo do experimento, é possível maximizar os resultados da eletrodeposição. Se compararmos os resultados do trabalho de Zarzar (2021) com o presente estudo, é possível identificar que os resultados obtidos confirmam esta

hipótese. O experimento foi realizado com 12 V e 200 mL de volume de solução. O resultado de percentual de chumbo recuperado para o ensaio em temperatura ambiente e sem agitação (assim como o presente estudo) foi de 79,04%. Como pode ser verificado na Tabela 7, os experimentos realizados reproduziram resultados na faixa de 85,05% a 85,82%.

5 CONCLUSÃO

Ao avaliar os experimentos executados, foi possível obter resultados de recuperação de chumbo na casa dos 90% com 50 minutos de processo. Este resultado condiz com o que foi verificado em literatura para intervalos de tempo similares, conforme discutido ao longo do trabalho. Desta forma, os resultados podem ser considerados satisfatórios e comprovam a eficiência e viabilidade do processo para remoção de chumbo de efluentes industriais. Os resultados podem ser qualitativamente extrapolados para remoção de outros metais pesados, como foi também avaliado por Abou-Shady *et al.* (2012).

Foi possível avaliar que quanto maior a tensão aplicada ao sistema eletrolítico maior será o resultado de recuperação de chumbo após determinado intervalo de tempo. Entretanto, os resultados comparativos entre os ensaios 01 e 03 não indicaram diferenças tão significativas quanto pode ser identificado em literatura. Este fato pode ser decorrente dos parâmetros fixos utilizados, principalmente a alta concentração inicial de chumbo e a solução eletrolítica tamponada.

Não foram identificadas influências significativas acerca do volume da solução no percentual de chumbo recuperado. Este fato era esperado, tendo em vista que o parâmetro não influiu no conceito teórico de dupla camada elétrica e, portanto, na eficiência global do processo.

Foi avaliado no presente trabalho a influência de utilização de meio tamponado na solução eletrolítica. Em comparação com os resultados de Zarzar (2021), é possível verificar um incremento na recuperação de chumbo da solução ao final de 30 minutos de processo. Este resultado era esperado, tendo em vista que o pH do meio comprovadamente é reduzido à medida que o processo ocorre e este parâmetro influencia a eletrodeposição do metal.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR, Mônica Regina Marques Palermo de; NOVAES, Amanda Cardoso; GUARINO, Alcides Wagner Serpa. **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos**. Química nova, v. 25, n. 6B, p. 1145-1154, 2002.
- ALLEN, J. Bard; LARRY, R. Faulkner. **Electrochemical methods fundamentals and applications**. John Wiley & Sons, 2001.
- Atkins, P.; de Paula, J.; Friedman, R. **Physical Chemistry Quanta, Matter, and Change**, 2nd Ed., Oxford, 2014
- ATKINS, Peter; JONES, Loretta; LAVERMAN, Leroy. **Princípios de Química:- Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. Bookman Editora, 2018.
- AZIMI, Arezoo *et al.* **Removal of heavy metals from industrial wastewaters: a review**. ChemBioEng Reviews, v. 4, n. 1, p. 37-59, 2017.
- B. Damaskin, O. Petri. **FUNDAMENTOS DA ELETROQUÍMICA TEÓRICA**, Mir Moscovo, 1986.
- BARBOSA JR, F. Tanus-Santos JE, Gerlach RF, Parsons PJ. 2005. **A critical review of biomarkers used for monitoring human exposure to lead: advantages, limitations, and future needs**. Environ Health Perspect, v. 113, n. 12, p. 1669-1674.
- BOSSO, Sergio Tagliaferri; ENZWEILER, Jacinta. **Ensaios para determinar a (bio) disponibilidade de chumbo em solos contaminados**: revisão. Química Nova, v. 31, n. 2, p. 394-400, 2008.
- CHEN, Xueming; CHEN, Guohua; YUE, Po Lock. **Novel electrode system for electroflootation of wastewater**. Environmental science & technology, v. 36, n. 4, p. 778-783, 2002.
- DE ABREU SANTOS, Isaque Coutinho; MONTEIRO, Luciane Pimentel Costa; MAINIER, Fernando Benedicto. **Tratamento de efluentes aquosos contendo cádmio, chumbo e cobre, a partir da técnica de eletrodeposição**. Revista Augustus, v. 20, n. 40, p. 143-154, 2016.
- CASTRO, Andrea Maria Cardoso de. **Ligas de Fe-Cu produzidas por eletrodeposição**. 2007.
- GILFILLAN, Seabury Colum. Lead poisoning and the fall of Rome. **Journal of Occupational and Environmental Medicine**, v. 7, n. 2, p. 53-60, 1965.
- HERNBERG, Sven. Lead poisoning in a historical perspective. **American journal of industrial medicine**, v. 38, n. 3, p. 244-254, 2000.
- KRUG, Francisco José; NÓBREGA, Joaquim Araújo; OLIVEIRA, Pedro Vitoriano de. **Especrometria de Absorção Atômica**: parte 1. fundamentos e atomização com chama. Parte 1. Fundamentos e atomização com chama. 2006. Disponível em: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4292094/mod_resource/content/1/Apostila%20AAS-parte%201.pdf. Acesso em: 20 out. 2022.
- LIDE, D. R. (Ed.). CRC handbook of Chemistry and Physics. Boca Raton: CRC Press, 2005.

- LIU, Yaoxing *et al.* The study of lead removal from aqueous solution using an electrochemical method with a stainless steel net electrode coated with single wall carbon nanotubes. **Chemical Engineering Journal**. China, p. 81-88. dez. 2012.
- MALLIK, A.; RAY, B. C. Evolution of principle and practice of electrodeposited thin film: a review on effect of temperature and sonication. **International Journal of Electrochemistry**, v. 2011, 2011.
- MELO, Régis Lopes. **Eletrodeposição, caracterização e estudos de corrosão de camadas de Ni-Mo-P**. 2009.
- NEEDLEMAN, Herbert L. History of lead poisoning in the world. In: **International conference on lead poisoning prevention and treatment, Bangalore**. 1999.
- OOMEN, A. G. *et al.* In vitro intestinal lead uptake and transport in relation to speciation. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 44, n. 1, p. 0116-0124, 2003.
- PANDEY, Govind; MADHURI, S. Heavy metals causing toxicity in animals and fishes. **Research Journal of Animal, Veterinary and Fishery Sciences**, v. 2, n. 2, p. 17-23, 2014.
- PAULA, Francisco. Deposição electroquímica. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v. 22, n. 3-4, p. 87-93, 2010.
- RUBY, M. V^{II} *et al.* Advances in evaluating the oral bioavailability of inorganics in soil for use in human health risk assessment. **Environmental Science & Technology**, v. 33, n. 21, p. 3697-3705, 1999.
- THORNTON, I.; RAUTIU, R.; BRUSH, S. Lead: the facts. London: IC Consultants, 2001.
- TONINI, George André; RUOTOLLO, Luís Augusto Martins. Heavy metal removal from simulated wastewater using electrochemical technology: optimization of copper electrodeposition in a membraneless fluidized bed electrode. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 19, n. 2, p. 403-415, 2017.
- WANG, Chih-Ta; CHOU, Wei-Lung; KUO, Yi-Ming. Removal of COD from laundry wastewater by electrocoagulation/electroflotation. **Journal of hazardous materials**, v. 164, n. 1, p. 81-86, 2009.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION *et al.* Preventing disease through healthy environments: exposure to lead: a major public health concern. World Health Organization, 2019.
- ZAMBOULIS, Dimitrios *et al.* Metal ion separation and recovery from environmental sources using various flotation and sorption techniques. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 86, n. 3, p. 335-344, 2011.
- ZARZAR, Pedro Cunha. **Remoção e recuperação de chumbo de efluentes industriais através da eletrodeposição por eletrodos de grafite e de cobre**. 2021. 47 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2021.