



**UNIVERSIDADE DE ÉVORA**

**ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Eletrodeposição catódica como método de  
remediação de lixiviados de aterros sanitários**

**Eunice Isabel Cacilhas Mestrinho**

Orientação: Professora Doutora Maria Elmina  
Gouveia Barreira Lopes

**Mestrado em Análises Químicas Ambientais**

Dissertação

Évora, 2013



**UNIVERSIDADE DE ÉVORA**

**ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Eletrodeposição catódica como método de  
remediação de lixiviados de aterros sanitários**

**Eunice Isabel Cacilhas Mestrinho**

Orientação: Professora Doutora Maria Elmina  
Gouveia Barreira Lopes

**Mestrado em Análises Químicas Ambientais**

Dissertação

Évora, 2013



*“Excelência não é uma exceção,  
é uma atitude permanente”*

*Colin Powel*



*Aos meus pais*

## *Agradecimentos*

---

Muitas foram as pessoas que, de alguma forma, contribuíram para que este trabalho se concretizasse e para que hoje esteja a escrever estas linhas. Gostaria de expressar os meus sinceros agradecimentos, em particular, às que se seguem:

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à minha orientadora, a Professora Doutora Maria Elmina Lopes, por ter aceite orientar esta tese, pelo seu apoio, motivação, conhecimentos científicos e dedicação na realização deste trabalho.

À Professora Doutora Maria Isabel Silva Pereira do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa pela disponibilidade e conhecimentos científicos prestados em alguns momentos oportunos.

À Professora Doutora Ana Carreira Lopes do Departamento de Química da Universidade da Beira Interior pela disponibilidade e por ter facultado as amostras de lixiviados.

Ao Professor Doutor Jorge Ginja Teixeira por me ajudar sempre no mundo da eletroquímica transmitindo os seus conhecimentos científicos.

À Professora Doutora Ana Paula Pinto pelo apoio, atenção e esclarecimento de dúvidas nas diferentes fases do trabalho.

A todos os Professores das cadeiras que frequentei, pelo conhecimento, formação e espírito crítico que me transmitiram.

Aos funcionários do Departamento de Química da Universidade de Évora, em especial à D. Manuela, D. Lena e D. Esperança pela ajuda prestada no laboratório.

À Alfredina gostaria de agradecer a amizade, ajuda e companhia, nas muitas horas no laboratório durante a parte experimental deste trabalho. Sozinha, teria sido muito mais difícil!

Aos meus amigos (eles sabem quem são) por terem partilhado comigo os bons momentos e, principalmente, por me terem apoiado nas horas mais difíceis.

À minha família agradeço o apoio e motivação constantes. Em especial, obrigada mãe, pai e mano, por saber que posso sempre contar convosco e, sobretudo, por terem estado presentes nos momentos mais difíceis e acreditarem sempre que eu era capaz.

Ao Duarte, obrigada por seres tudo o que és para mim!

Agradeço o suporte financeiro cedido, no âmbito do projeto PTDC/AAC\_AMB/103112/2008, pela Fundação para a Ciência e Tecnologia – FCT e pelo FEDER através do Programa Operacional de Fatores de Competitividade – COMPETE.

## *Índice Geral*

---

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>I</b>
<b>ÍNDICE GERAL</b> .....	<b>III</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....	<b>VI</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>VII</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b> .....	<b>XII</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>XIV</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>XV</b>
<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>2</b>
<b>1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>6</b>
1.1. Ocorrência e impacto ambiental dos metais pesados dos lixiviados de aterros sanitários .....	6
1.2. Caracterização e problemas ambientais associados ao cádmio .....	11
1.2.1. Propriedades físico-químicas do cádmio .....	11
1.2.1.1. Diagrama de Pourbaix para o cádmio.....	12
1.2.2. Ocorrência e principais fontes de cádmio.....	13
1.2.3. Efeitos adversos na saúde humana e no ambiente .....	15
1.3. Processos de remoção de metais pesados em lixiviados .....	17
1.3.1. Eletrodeposição – uma tecnologia alternativa ao tratamento de efluentes contaminados .....	18
1.4. Recuperação de cádmio por eletrodeposição.....	23
<b>2. TÉCNICAS/MÉTODOS APLICADOS</b> .....	<b>28</b>
2.1. Técnicas eletroquímicas .....	28
2.1.1. Voltametria cíclica e linear.....	29
2.1.2. Cronoamperometria .....	31

2.2.	Métodos de caracterização estrutural e morfológica dos depósitos .....	33
2.2.1.	Difração de Raios X .....	33
2.2.2.	Microscopia Eletrônica de Varrimento.....	35
<b>3.</b>	<b>METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>39</b>
3.1.	Equipamento.....	39
3.1.1.	Célula Eletroquímica .....	39
3.1.2.	Eléttodos.....	40
3.1.3.	Difração Raios X .....	41
3.1.4.	Microscopia Eletrônica de Varrimento.....	41
3.1.5.	Equipamento auxiliar.....	41
3.2.	Materiais e Reagentes.....	42
3.3.	Ensaio prévios com soluções simples de iões metálicos (Cd, Cu, Mn e Zn).....	43
3.4.	Ensaio de remoção do ião metálico cádmio.....	44
3.4.1.	Preparação de soluções sintéticas de cádmio .....	44
3.4.2.	Preparação das amostras de lixiviado.....	45
3.4.3.	Condições experimentais dos estudos eletroquímicos (voltametrias e cronoamperometrias).....	45
3.4.4.	Análise dos depósitos sobre os eléctrodos – Caracterização estrutural (DRX), morfológica (SEM) e química (EDS).....	47
<b>4.</b>	<b>APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....</b>	<b>49</b>
4.1.	Estudo da eletrodeposição de metais pesados a partir de soluções simples dos seus iões.....	49
4.2.	Estudo preliminar do comportamento eletroquímico do ião metálico cádmio em aço inoxidável.....	52
4.2.1.	Efeito da concentração e pH.....	52
4.3.	Estudos de voltametria cíclica para o cádmio .....	54
4.3.1.	Efeito do limite catódico.....	55
4.3.1.1.	Estudo dos diferentes eletrólitos.....	55
4.3.1.2.	Estudo da mistura dos três eletrólitos .....	59
4.3.1.3.	Estudo da deposição de Cd a partir de uma amostra de lixiviado dopada .....	61
4.3.1.4.	Determinação das cargas em função do limite catódico.....	63
4.3.2.	Estudo do efeito da velocidade de varrimento.....	65

4.3.2.1. Coeficientes de difusão.....	71
4.3.2.2. Avaliação da reversibilidade .....	73
4.4. Estudos de cronoamperometria .....	77
4.4.1. Estudo das soluções simples dos diferentes eletrólitos .....	78
4.4.2. Estudo da mistura dos três eletrólitos e da amostra de lixiviado dopada .....	85
4.4.3. Determinação das cargas em função do potencial aplicado .....	91
4.5. Análise dos depósitos por SEM/EDS e DRX.....	95
<b>5. CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS .....</b>	<b>102</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>105</b>
<b>7. ANEXOS .....</b>	<b>112</b>

## *Índice de Tabelas*

---

Tabela 1.1. Concentrações médias ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de metais pesados em lixiviados e respectivos limites máximos permitidos por lei em água potável.....	9
Tabela 1.2. Principais propriedades físico-químicas do cádmio e seus principais compostos (adaptado de Cardoso e Chasin, 2001).....	11
Tabela 3.1. Características e fabricante dos principais reagentes utilizados.....	42
Tabela 3.2. Parâmetros de caracterização físico-química da amostra de lixiviado utilizada nos ensaios.....	43
Tabela 3.3. Condições experimentais utilizadas na voltametria cíclica.....	46
Tabela 3.4. Condições experimentais utilizadas na cronoamperometria.....	46
Tabela 4.1. Valores de potencial referentes ao pico catódico e pico anódico observados em cada limite catódico aplicado em cada sistema e pH em estudo.....	57
Tabela 4.2. Valores de potencial referentes ao pico catódico e pico anódico observados em cada limite catódico aplicado no meio cloreto 0.1M e mistura dos três eletrólitos..	60
Tabela 4.3. Valores de potencial referentes ao pico catódico e anódico observados em cada limite catódico para a amostra real dopada com $\text{CdSO}_4$ 0.001M.....	62
Tabela 4.4. Coeficientes de difusão (D) referentes ao pico catódico e anódico de Cd nos três meios e pH's em estudo.....	72
Tabela 4.5. Coeficientes de difusão (D) referentes ao pico catódico e anódico de Cd em meio $\text{Cl}^-$ 0.1M, na mistura e na amostra de lixiviado dopada.....	73

## Índice de Figuras

---

Figura 1.1. Esquema de um aterro sanitário (Levis, 2011).....	7
Figura 1.2. Diagrama de Pourbaix para o sistema Cd-H <sub>2</sub> O, a 25°C (adaptado de Pourbaix, 1974) .....	13
Figura 1.3. Aplicações de cádmio (adaptado de International Cadmium Association, 2003).....	14
Figura 1.4. Efeitos do cádmio nos diversos órgãos (adaptado de Godt <i>et al.</i> , 2006).....	16
Figura 1.5. Esquema da dupla camada elétrica (adaptado de Bockris e Reddy, 1970)..	21
Figura 2.1. Representação esquemática de um varrimento de potencial em voltametria cíclica. Para a voltametria linear considerar só um segmento (Andrade <i>et al.</i> , 2011). ..	30
Figura 2.2. Voltamograma cíclico de uma reação de oxidação redução para um sistema reversível (Andrade <i>et al.</i> , 2011).....	30
Figura 2.3. (a) Esquema do difratômetro de raios X. (b) Padrão de difração de raios X de um sólido cristalino de zinco capturado em filme fotográfico (Averill e Eldredge, 2013).....	34
Figura 2.4. Esquema da aplicação da Lei de Bragg (Averill e Eldredge, 2013). .....	34
Figura 2.5. Componentes do microscópio eletrônico de varrimento (adaptado de Goldstein <i>et al.</i> , 2003) .....	36
Figura 3.1. Potencióstato/Galvanóstato AUTOLAB PGSTAT 128N.....	39
Figura 3.2. Célula eletroquímica e sistema de três eletrodos. ....	40
Figura 3.3. Conjunto de eletrodo de referência e ponte salina, desmontado e montado.	40
Figura 3.4. À esquerda, eletrodo auxiliar (chapa de platina) e à direita, eletrodo de trabalho (chapa de aço inoxidável).....	41
Figura 3.5. Perfil-tipo do potencial aplicado nas cronoamperometrias de curta duração. ....	47
Figura 4.1. Voltamogramas cíclicos obtidos em grafite com CdSO <sub>4</sub> .8/3H <sub>2</sub> O 0.001M + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.035M (—), CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O 0.01M + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.035M (—), ZnCl <sub>2</sub> 0.01M + NaCl 0.035M (—) MnSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O 0.01M + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.035M (—). pH = 3.5. Velocidade de varrimento = 10 mV s <sup>-1</sup> .....	49
Figura 4.2. Voltamogramas lineares em aço inoxidável a pH = 2 com CdSO <sub>4</sub> 0.01M + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.035M (—), CdSO <sub>4</sub> 0.001M + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.035M (—) e CdSO <sub>4</sub> 0.0001M + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.035M (—). Velocidade de varrimento = 10 mVs <sup>-1</sup> .....	53

Figura 4.3. Voltamogramas lineares em aço inoxidável a pH = 5.5 com CdSO <sub>4</sub> 0.01M + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.035M (—), CdSO <sub>4</sub> 0.001M + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.035M (—) e CdSO <sub>4</sub> 0.0001M + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.035M (—). .....	53
Figura 4.4. Voltamogramas cíclicos no elétrodo de aço inoxidável com CdSO <sub>4</sub> 0.001M + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.05M que mostram o efeito do limite catódico aos dois pH's testados: a) pH 3.5 e b) 5.5. Velocidade de varrimento = 10 mV s <sup>-1</sup> . .....	56
Figura 4.5. Voltamogramas cíclicos no elétrodo de aço inoxidável com CdSO <sub>4</sub> 0.001M + NaCl 0.05M que mostram o efeito do limite catódico aos dois pH's testados: a) pH 3.5 e b) 5.5. Velocidade de varrimento = 10 mV s <sup>-1</sup> . .....	56
Figura 4.6. Voltamogramas cíclicos no elétrodo de aço inoxidável com CdSO <sub>4</sub> 0.001M + NaNO <sub>3</sub> 0.05M que mostram o efeito do limite catódico aos dois pH's testados: a) pH 3.5 e b) 5.5. Velocidade de varrimento = 10 mV s <sup>-1</sup> . .....	56
Figura 4.7. Voltamogramas cíclicos no elétrodo de aço inoxidável com CdSO <sub>4</sub> 0.001M + NaCl 0.1M que mostram o efeito do limite catódico aos dois pH's testados: a) pH 3.5 e b) pH 5.5. Velocidade de varrimento = 10 mV s <sup>-1</sup> . .....	59
Figura 4.8. Voltamogramas cíclicos no elétrodo de aço inoxidável com CdSO <sub>4</sub> 0.001M + NaCl 0.1M + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.005M + NaNO <sub>3</sub> 0.002M, que mostram o efeito do limite catódico aos dois pH's testados: a) pH 3.5 e b) pH 5.5. Velocidade de varrimento = 10 mV s <sup>-1</sup> . .....	59
Figura 4.9. Voltamogramas cíclicos obtidos para a deposição de cádmio 0.001M na mistura a diferentes pH's: (—) 3.5 e (—) 5.5. ....	61
Figura 4.10. Voltamogramas cíclicos obtidos no elétrodo de aço inoxidável para a amostra de lixiviado não dopada que mostram o efeito do limite catódico. Velocidade de varrimento = 10 mVs <sup>-1</sup> . ....	61
Figura 4.11. Voltamogramas cíclicos obtidos para a amostra de lixiviado dopada com CdSO <sub>4</sub> 0.001M que mostram os efeitos do limite catódico. (a) pH 3.5 e (b) pH 5.5. Velocidade de varrimento = 10 mVs <sup>-1</sup> . ....	62
Figura 4.12. Representação gráfica de Q <sub>A</sub> /Q <sub>C</sub> em função do limite catódico para cada meio em estudo (pH 3.5). ....	64
Figura 4.13. Representação gráfica de Q <sub>A</sub> /Q <sub>C</sub> em função do limite catódico para cada meio em estudo (pH 5.5). ....	65
Figura 4.14. Voltamogramas cíclicos no elétrodo de aço inoxidável com CdSO <sub>4</sub> 0.001M + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.05M que mostram o efeito da velocidade aos dois pH's testados: a) pH 3.5 e b) 5.5. ....	66

Figura 4.15. Variação entre a densidade de corrente ( $j$ ) e a velocidade ( $v^{1/2}$ ) no meio sulfato a pH 3.5 e 5.5 para os picos catódico (a) e anódico (b). .....	66
Figura 4.16. Voltamogramas cíclicos no elétrodo de aço inoxidável com $\text{CdSO}_4$ 0.001M + $\text{NaCl}$ 0.05M que mostram o efeito da velocidade aos dois pH's testados: a) pH 3.5 e b) 5.5. ....	67
Figura 4.17. Variação entre a densidade de corrente ( $j$ ) e a velocidade ( $v^{1/2}$ ) no meio cloreto a pH 3.5 e 5.5 para os picos catódico (a) e anódico (b). ....	67
Figura 4.18. Voltamogramas cíclicos no elétrodo de aço inoxidável com $\text{CdSO}_4$ 0.001M + $\text{NaNO}_3$ 0.05M que mostram o efeito da velocidade aos dois pH's testados: a) pH 3.5 e b) 5.5. ....	67
Figura 4.19. Voltamogramas cíclicos no elétrodo de aço inoxidável com $\text{CdSO}_4$ 0.001M + $\text{NaCl}$ 0.1M que mostram o efeito da velocidade aos dois pH's testados: a) pH 3.5 e b) 5.5. ....	68
Figura 4.20. Variação entre a densidade de corrente ( $j$ ) e a velocidade ( $v^{1/2}$ ) em meio cloreto 0.1M a pH 3.5 e 5.5 para os picos catódico (a) e anódico (b). ....	69
Figura 4.21. Voltamogramas cíclicos no elétrodo de aço inoxidável com $\text{CdSO}_4$ 0.001M na mistura que mostram o efeito da velocidade aos dois pH's testados: a) pH 3.5 e b) 5.5. ....	69
Figura 4.22. Variação entre a densidade de corrente ( $j$ ) e a velocidade ( $v^{1/2}$ ) na mistura a pH 3.5 e 5.5 para os picos catódico (a) e anódico (b). ....	70
Figura 4.23. Voltamogramas cíclicos obtidos para a amostra de lixiviado dopada com $\text{CdSO}_4$ 0.001M que mostram o efeito da velocidade aos dois pH's: (a) 3.5 e (b) 5.5. ....	70
Figura 4.24. Variação entre a densidade de corrente ( $j$ ) e a velocidade ( $v^{1/2}$ ) na amostra de lixiviado dopada com $\text{CdSO}_4$ 0.001M a pH 3.5 e pH 5.5, para o pico catódico (a) e pico anódico (b). ....	71
Figura 4.25. Representação gráfica de $E_{pa}-E_{pc}$ em função da velocidade de varrimento para os vários meios. (a) pH 3.5 e (b) pH 5.5. ....	74
Figura 4.26. Representação gráfica de $E_{pc}-E_{pc}/2$ em função da velocidade de varrimento para os vários meios. (a) pH 3.5 e (b) pH 5.5. ....	75
Figura 4.27. (a) Transientes de intensidade de corrente no elétrodo de aço inoxidável da solução de $\text{CdSO}_4$ 0.001M + $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0.05M (pH 3.5) a diferentes potenciais, (b) voltametrias lineares anódicas ( $10 \text{ mVs}^{-1}$ ) e (c) comparação entre o resultado obtido e os modelos propostos por Sharifker and Hills. ....	78

Figura 4.28. (a) Transientes de intensidade de corrente no eléctrodo de aço inoxidável da solução de $\text{CdSO}_4$ 0.001M + $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0.05M (pH 5.5) a diferentes potenciais, (b) voltametrias lineares anódicas ( $10 \text{ mVs}^{-1}$ ) e (c) comparação entre o resultado obtido e os modelos propostos por Sharifker and Hills. ....	80
Figura 4.29. (a) Transientes de intensidade de corrente no eléctrodo de aço inoxidável da solução de $\text{CdSO}_4$ 0.001M + $\text{NaCl}$ 0.05M (pH 3.5) a diferentes potenciais (b) voltametrias lineares anódicas ( $10 \text{ mVs}^{-1}$ ) e (c) comparação entre o resultado obtido e os modelos propostos por Sharifker and Hills. ....	81
Figura 4.30. (a) Transientes de intensidade de corrente no eléctrodo de aço inoxidável da solução de $\text{CdSO}_4$ 0.001M + $\text{NaCl}$ 0.05M (pH 5.5) a diferentes potenciais (b) voltametrias lineares anódicas ( $10 \text{ mVs}^{-1}$ ) e (c) comparação entre o resultado obtido e os modelos propostos por Sharifker and Hills. ....	82
Figura 4.31. (a) Transientes de intensidade de corrente no eléctrodo de aço inoxidável da solução de $\text{CdSO}_4$ 0.001M + $\text{NaNO}_3$ 0.05M (pH 3.5) a diferentes potenciais, (b) voltametrias lineares anódicas ( $10 \text{ mVs}^{-1}$ ) e (c) comparação entre o resultado obtido e os modelos propostos por Sharifker and Hills. ....	83
Figura 4.32. (a) Transientes de intensidade de corrente no eléctrodo de aço inoxidável da solução de $\text{CdSO}_4$ 0.001M + $\text{NaNO}_3$ 0.05M (pH 5.5) a diferentes potenciais, (b) voltametrias lineares anódicas ( $10 \text{ mVs}^{-1}$ ) e (c) comparação entre o resultado obtido e os modelos propostos por Sharifker and Hills. ....	84
Figura 4.33. (a) Transientes de intensidade de corrente no eléctrodo de aço inoxidável da solução de $\text{CdSO}_4$ 0.001M + $\text{NaCl}$ 0.1M (pH 3.5) a diferentes potenciais, (b) voltametrias lineares anódicas ( $10 \text{ mVs}^{-1}$ ) e (c) comparação entre o resultado obtido e os modelos propostos por Sharifker and Hills. ....	86
Figura 4.34. (a) Transientes de intensidade de corrente no eléctrodo de aço inoxidável da solução de $\text{CdSO}_4$ 0.001M + $\text{NaCl}$ 0.1M (pH 5.5) a diferentes potenciais, (b) voltametrias lineares anódicas ( $10 \text{ mVs}^{-1}$ ) e (c) comparação entre o resultado obtido e os modelos propostos por Sharifker and Hills. ....	87
Figura 4.35. (a) Transientes de intensidade de corrente no eléctrodo de aço inoxidável da mistura dos três eletrólitos (pH 3.5) a diferentes potenciais, (b) voltametrias lineares anódicas ( $10 \text{ mVs}^{-1}$ ) e (c) comparação entre o resultado obtido e os modelos propostos por Sharifker and Hills. ....	88
Figura 4.36. (a) Transientes de intensidade de corrente no eléctrodo de aço inoxidável da mistura dos três eletrólitos (pH 3.5) a diferentes potenciais, (b) voltametrias lineares	

anódicas ( $10 \text{ mVs}^{-1}$ ) e (c) comparação entre o resultado obtido e os modelos propostos por Sharifker and Hills. ....	89
Figura 4.37. (a) Transientes de intensidade de corrente no eletrodo de aço inoxidável da amostra real dopada (pH 3.5) a diferentes potenciais e (b) voltametrias lineares anódicas ( $10 \text{ mVs}^{-1}$ ). ....	90
Figura 4.38. (a) Transientes de intensidade de corrente no eletrodo de aço inoxidável da amostra real dopada (pH 5.5) a diferentes potenciais, (b) voltametrias lineares anódicas ( $10 \text{ mVs}^{-1}$ ) e (c) comparação entre o resultado obtido e os modelos propostos por Sharifker and Hills. ....	91
Figura 4.39. Relação entre a carga da voltametria linear anódica e respectiva carga da cronoamperometria ( $Q_V/Q_{Cr}$ ) e o potencial aplicado em todos os sistemas (pH 3.5). ...	92
Figura 4.40. Relação entre a carga da voltametria linear anódica e respectiva carga da cronoamperometria ( $Q_V/Q_{Cr}$ ) e o potencial aplicado em todos os sistemas (pH 5.5). ...	93
Figura 4.41. Imagens obtidas por SEM/EDS da superfície do eletrodo de aço inoxidável após deposição de $\text{CdSO}_4$ 0.001M ao potencial de -0.95V, durante 5 minutos e a pH 5.5 e respectivos espectros obtidos por EDS: (A) meio sulfato, 0.05M, (B) meio cloreto, 0.05M e (C) meio nitrato, 0.05M. ....	96
Figura 4.42. Imagens obtidas por SEM/EDS da superfície do eletrodo de aço inoxidável após deposição de $\text{CdSO}_4$ 0.001M ao potencial de -0.90V durante 1 hora a pH 3.5 e pH 5.5, respectivamente, no meio cloreto 0.1M (A1 e A2) e na mistura (B1 e B2) e por baixo, respectivos espectros EDS. ....	98
Figura 4.43. Imagens obtidas por SEM/EDS da superfície do eletrodo de aço inoxidável após deposição de $\text{CdSO}_4$ 0.001M ao potencial de -0.90V durante 1 hora na amostra de lixiviado dopada. pH 3.5 (A) e pH 5.5 (B). ....	99
Figura 4.44. Difratoograma de raios X do depósito obtido para a amostra de lixiviado dopada sobre o eletrodo de aço inoxidável ( $E_{aplic} = -0.90\text{V}$ ). ....	100

## *Lista de Abreviaturas e Símbolos*

---

- $A$  – constante de velocidade de nucleação
- $A$  – Área
- AS – Aterro Sanitário
- $C$  - concentração
- $C_{dl}$  – Capacidade da dupla camada elétrica
- CV – Voltametria cíclica (*Cyclic voltammetry*)
- $D$  – Coeficiente de difusão
- $E$  – Potencial de eletrodo
- $E^0$  - Potencial formal
- $E^0_{ref}$  – Potencial formal do eletrodo de referência
- EPA – Agência de Proteção Ambiental (*Environment protection agency*)
- $E_{(inv)}$  – Potencial de inversão
- $E_{pa}$  – Potencial de pico anódico
- $E_{pc}$  – Potencial de pico catódico
- $F$  – Constante de Faraday
- $i/I$  – Intensidade de corrente
- $i_{pa}$  – Intensidade de corrente do pico anódico
- $i_{pc}$  – Intensidade de corrente do pico catódico
- $i_{max}/I_{max}$  – Intensidade de corrente máxima
- LSV – Voltametria de Varrimento Linear (*Linear sweep voltammetry*)
- $m$  – Massa da substância
- $M$  – Massa Molar
- Me – Metal
- $n$  – número de elétrons que participa na reação
- $N$  – Número de núcleos
- $No$  – Densidade de sítios ativos
- OMS – Organização Mundial de Saúde
- $Q$  – Carga
- $Q_A$  – Carga associada ao processo anódico
- $Q_C$  – Carga associada ao processo catódico

- $Q_{Cr}$  – Carga associada à cronoamperometria
- $Q_{dl}$  – Carga da dupla camada elétrica
- $q_e$  - Carga no eletrodo
- $q_s$  – Carga dos íons próximos da solução
- $Q_V$  – Carga associada à voltametria
- RSU – Resíduos Sólidos Urbanos
- SEM/EDS – Microscopia eletrônica de varrimento (*Scanning electronic microscopy*) acoplada a Espectroscopia de Dispersão de Energia (*Energy dispersion spectroscopy*)
- $t$  – Tempo
- $t_{max}$  – Tempo máximo
- $v$  – velocidade de varrimento

## *Resumo*

---

Neste trabalho, foi estudada a eletrodeposição de cádmio a partir de soluções aquosas com a concentração de 0.001M do metal, tendo em vista a sua remoção por via eletroquímica usando como eletrodo de trabalho o aço inoxidável.

Os depósitos formados foram estudados por técnicas de voltametria linear e cíclica, difração de raio X, microscopia eletrônica de varrimento e análise por EDS. A cronoamperometria foi a técnica usada para avaliar a cinética do processo de deposição. Avaliou-se a natureza do eletrólito tendo sido estudados os meios cloreto, sulfato e nitrato e a mistura destes, o pH e o potencial aplicado.

O processo de eletrodeposição de cádmio mostrou ser complexo, sendo influenciado diferentemente pelos meios, indicando a ocorrência de processos simultâneos como espécies adsorvidas, a evolução do hidrogênio e a redução do nitrato.

O estudo de uma amostra de lixiviado dopada com a mesma concentração em cádmio permitiu constatar que o processo de eletrodeposição do metal é fortemente inibido pelo nitrato e carga orgânica presente.

*CATHODIC ELECTRODEPOSITION AS A METHOD FOR REMEDIATION  
LANDFILL LEACHATE*

*Abstract*

---

In this work, the electrodeposition of cadmium from aqueous solutions with a concentration of 0.001M of the metal was studied, in order to its removal by electrochemical process using stainless steel as working electrode.

Deposits formed were studied by linear and cyclic voltammetry techniques, X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy and EDS analysis. Chronoamperometry was used to evaluate kinetic data of the deposition process.

The nature of the electrolyte, the pH and the potential applied were evaluated. It has been studied the media chloride, sulfate and nitrate and mixture of these.

The process of electrodeposition of cadmium proved complex and is influenced differently by the media, indicating the occurrence of the simultaneous processes as adsorbed species, the evolution of hydrogen and the reduction of nitrate.

The study of a sample of leached doped with the same concentration of cadmium have revealed that the process of electrodeposition of metal is strongly inhibited by nitrates and organic matter.

---

## *INTRODUÇÃO*

---

## Introdução

---

Na última década verificou-se um rápido aumento de produção de resíduos sólidos urbanos (RSU) como consequência do aumento de população, desenvolvimento industrial e comercial em muitos países. Os aterros sanitários constituem o destino final para estes resíduos continuando a ser aceitável o seu uso devido, essencialmente, a vantagens económicas (Renou et al., 2008). Contudo, um dos problemas associados aos aterros sanitários é a formação de lixiviados, os quais são gerados pela percolação das águas das chuvas através das camadas dos resíduos. A combinação de processos físicos, químicos e microbiológicos transfere os poluentes dos resíduos para a água percolada. Os lixiviados formados têm assim, uma estrutura complexa, amplamente variada e com elevada carga poluente (Ilhan *et al.*, 2008). Usualmente contêm vários metais pesados, matéria orgânica e inorgânica tal como amónia, sulfato e cationes metálicos (Kamarudzaman *et al.*, 2011) e, por isso, são considerados uma fonte de contaminação da área envolvente (solo, águas subterrâneas e superficiais e ecossistemas adjacentes) (Fu e Wang, 2011).

Os metais são usados numa variedade de aplicações e estão presentes nos aterros sanitários municipais e industriais (Champagne e Li, 2009). As principais fontes de metais pesados nos aterros são a disposição de resíduos industriais, cinzas de incineração, resíduos de minas e substâncias perigosas domésticas como as pilhas, baterias, tintas e corantes (Mohan e Gandhimathi, 2009; Suna Erses e Onay, 2003). Os metais mais encontrados em lixiviados incluem: manganês, zinco, crómio, chumbo, cobre e cádmio (Aziz *et al.*, 2004; Hunce *et al.*, 2012; Ogundiran *et al.*, 2012).

Ao contrário dos contaminantes orgânicos, os metais pesados não são biodegradáveis e tendem a acumular nos organismos vivos e alguns deles são conhecidos por serem tóxicos e carcinogénicos. Por outro lado, alguns destes metais têm interesse económico e por isso, torna-se importante encontrar formas de os remover (Fu e Wang, 2011).

Face a uma regulamentação mais rigorosa, atualmente os metais pesados são poluentes prioritários e um dos problemas ambientais mais graves. Por isso, estes metais tóxicos devem ser controlados e removidos dos vários compartimentos ambientais de forma a proteger o ser humano e o ambiente em geral (Fu e Wang, 2011). Muitos métodos têm sido sugeridos para a remoção de metais pesados em águas residuais

contaminadas como a adsorção (Lazaridis *et al.*, 2005), biosorção (Senthilkumar *et al.*, 2010), troca iônica (Inglezakis *et al.*, 2003), precipitação química (Kurniawan *et al.*, 2006) e métodos eletroquímicos: eletrodeposição (Bolger e Szlag, 2002), eletrodialise (Marder *et al.*, 2004), eletrodeionização (Lu *et al.*, 2010) e eletrocoagulação (Dermentzis *et al.*, 2011).

Do ponto de vista ambiental e de preservação de recursos é expectável para os métodos de tratamento, a reciclagem e a reutilização dos metais pesados das águas contaminadas (Dermentzis *et al.*, 2011).

As técnicas eletroquímicas têm recebido grande atenção recentemente, devido a inúmeras vantagens como a compatibilidade ambiental, versatilidade e segurança. Estes métodos competem com outras tecnologias convencionais como a evaporação, precipitação, troca iônica e extração por solventes usadas em várias indústrias. Contudo, os métodos eletroquímicos são os únicos capazes de recuperar o metal para posterior reciclagem (Basha *et al.*, 2011).

Relativamente à eletrodeposição de metais pesados, esta envolve a redução dos íons metálicos por processos físico-químicos e pode ser utilizada como um passo preliminar para tratamentos biológicos ou para efetuar um tratamento completo na remoção de metal num lixiviado (Çeçen e Gursoy, 2000). Trata-se de uma tecnologia “limpa” para o ambiente sem a presença de resíduos permanentes (Issabayeva *et al.*, 2006) e mostra ser um método aplicável para a separação e recuperação de vários metais sob condições apropriadas (Oztekin e Yazicigil, 2006).

A eletrodeposição permite o tratamento de grandes quantidades de efluentes (ex: lixiviados) que contenham metais pesados com concentrações muito baixas (Issabayeva *et al.*, 2006). Este tratamento obtém-se pela imersão dos eléctrodos de um material condutor num eletrólito, formando-se assim íons metálicos que vão migrar para o cátodo através da aplicação de uma diferença de potencial, o que provoca o aparecimento de um depósito de metal, que pode ser recuperado diretamente (Guillaume *et al.*, 2008).

Atualmente colocam-se alguns problemas de eficiência na utilização da eletrodeposição como método de remoção de metais pesados de lixiviados, tendo em conta principalmente o custo da energia elétrica e a baixa eficiência da utilização da corrente elétrica devido ao grande número de interferentes presentes nos lixiviados e à possibilidade de ocorrência de processos eletroquímicos paralelos durante a eletrodeposição. Desta forma, neste trabalho pretende-se aprofundar o estudo da remoção de metais pesados de lixiviados de aterros sanitários através da eletrodeposição

catódica. Nesse sentido serão estudadas as condições de eletrodeposição do cádmio a partir de soluções simples e comparar com soluções mais complexas e com soluções reais de lixiviados, identificando alguns dos constrangimentos deste processo.

---

## *1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA*

---

## 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1. Ocorrência e impacto ambiental dos metais pesados dos lixiviados de aterros sanitários

De acordo com o Decreto-Lei nº 152/2002, de 23 de Maio, o “aterro” é definido como uma instalação para a deposição de resíduos de forma controlada, acima ou abaixo da superfície natural, garantindo a efetiva prevenção do abandono de resíduos e da sua deposição descontrolada, bem como a escolha de locais, uso de metodologias e técnicas de deposição apropriadas com as exigências de preservação e de melhoria da qualidade do ambiente.

Um aterro sanitário (AS) é um componente necessário em qualquer sistema de gestão de resíduos sólidos urbanos. É uma obra de engenharia, selecionada, desenhada e gerida por forma a atingir os seguintes objetivos fundamentais (Santos, 2008):

- Redução a níveis mínimos dos incómodos e dos riscos para a saúde pública (dos trabalhadores e da população residente na zona envolvente), provocados por cheiros, fogos, tráfego, barulho, vetores de doença, estética, entre outros;
- Minimização dos problemas de poluição da água, do ar, do solo, da paisagem;
- Utilização completa do terreno disponível, através de uma boa compactação;
- Gestão do empreendimento orientada para a futura utilização do local;
- Redução dos níveis de percepção de riscos.

Um aterro sanitário é, assim, um local para a deposição de resíduos sólidos urbanos (RSU) sendo a forma mais antiga de tratamento destes. O principal objetivo é estabilizar os resíduos através das vias metabólicas naturais (Yalcuk e Ugurlu, 2009).

Alguns métodos alternativos, tais como a reciclagem, compostagem e incineração são hoje muito incentivados. Atualmente, os aterros são instalações modernas, projetadas a fim de eliminar ou minimizar o impacto negativo dos RSU sobre o ambiente circundante (Wiszniewski *et al.*, 2006).

Na Figura 1.1 é apresentado o esquema de um aterro sanitário.

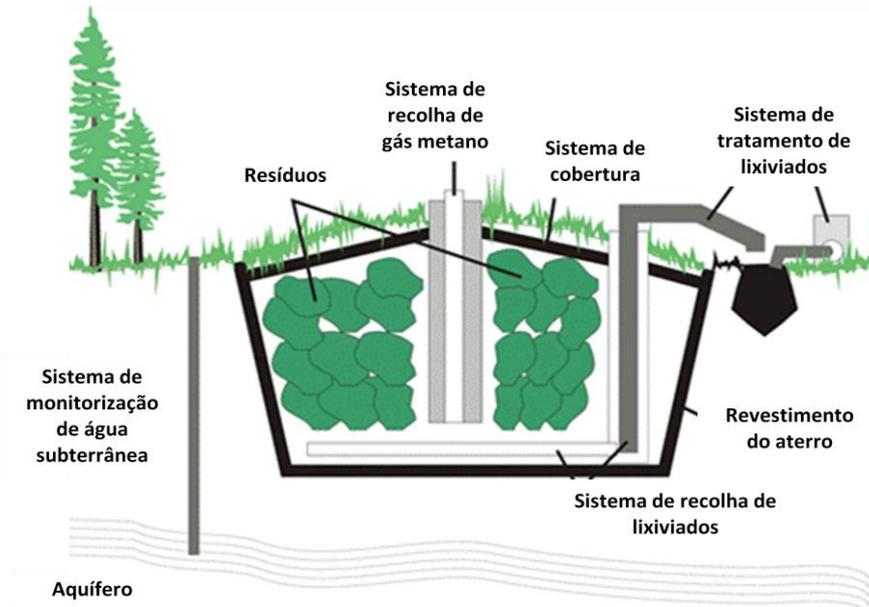


Figura 1.1. Esquema de um aterro sanitário (Levis, 2011).

A deposição em aterros de RSU é ainda uma questão muito importante do sistema de gestão de resíduos na Europa e no resto do mundo, pois, apesar do desenvolvimento tecnológico, este tipo de eliminação de resíduos tem associados vários impactos ambientais, sendo de destacar os impactos relacionados com a produção de lixiviados devido ao potencial de poluição do solo, das águas subterrâneas e superficiais por parte destes efluentes para além de representar mais custos para a gestão dos resíduos (Cabeza *et al.*, 2007).

Problemas de saúde e de poluição ambiental são algumas vezes relatados quando existe uma gestão inadequada dos lixiviados. É por isso imprescindível proceder à contenção, recolha, tratamento adequado e controlo dos lixiviados, não só na ótica da prevenção e controlo da poluição, mas também do ponto de vista da sustentabilidade económica dos sistemas de gestão de resíduos (Kamarudzaman *et al.*, 2011).

No entanto, a formação de lixiviados contaminados continua a ser uma consequência inevitável da eliminação de resíduos, quer na prática existente quer em aterros futuros (Wiszniewski *et al.*, 2006).

Os lixiviados ou águas lixiviantes resultam principalmente da percolação da água da chuva através da massa de resíduos, acompanhada de extração de materiais dissolvidos e em suspensão. Os lixiviados são conhecidos como uma mistura de alta concentração de contaminantes orgânicos (biodegradáveis, mas também refratários à biodegradação) e inorgânicos, incluindo ácidos húmicos, azoto amoniacal, metais

pesados, xenobióticos e sais inorgânicos, que precisam de ser removidos devido à sua toxicidade e consequente efeito negativo sobre o meio ambiente (Wiszniewski *et al.*, 2006).

Segundo Kjeldsen (Kjeldsen *et al.*, 2002) existem vários fatores que influenciam a composição dos lixiviados de um AS como:

- Características dos resíduos – composição, granulometria, humidade, idade do resíduo e pré-tratamento;
- Condições ambientais – geologia, regime pluviométrico, temperatura e clima;
- Características do aterro – aspetos construtivos das células, balanço hídrico, grau de compactação dos resíduos, propriedades do terreno, co-disposição de resíduos líquidos e recirculação;
- Processos internos – hidrólises, adsorção, biodegradação, dissolução, diluição, redução, troca iónica, tempo de contacto, partição, geração e transporte de gás.

Como já foi referido, entre os constituintes dos lixiviados encontram-se os metais pesados cujas massas atómicas se situam entre 63.5 e 200.6 e apresentam uma densidade específica superior a  $5 \text{ g cm}^{-3}$  (Srivastava e Majumder, 2008).

Estes contaminantes ambientais são estáveis e persistentes uma vez que não podem ser degradados ou destruídos e existem na crosta terrestre em baixas concentrações sendo designados também como metais traço ou elementos traço.

As principais fontes de metais pesados dividem-se em antropogénicas (exploração mineira, combustão de carvão, refinarias de petróleo, efluentes municipais e industriais e fertilizantes) e naturais (atividade vulcânica, erosão, lixiviação do solo e fogos) (Fu e Wang, 2011).

Alguns metais pesados têm sido extensivamente estudados nas últimas décadas como: Cd, Hg, Zn, Cu, Ni, Cr, Pb, Co, V, Ti, Fe, Mn, Ag e Sn dos quais o Cd, Hg e Pb têm recebido especial atenção devido às suas propriedades tóxicas e efeitos nocivos ao ambiente e aos organismos vivos não apresentando nenhuma função bioquímica conhecida.

Os metais pesados contidos nos resíduos têm sido dispostos durante anos em lixeiras e aterros sanitários. Muitos estudos têm fornecido dados sobre as quantidades de metais pesados em lixiviados (Aucott *et al.*, 2006). Os metais geralmente encontrados nestas amostras variam em concentrações na gama de  $\mu\text{g L}^{-1}$  a  $\text{mg L}^{-1}$  (Oman e Junestedt, 2008). As concentrações encontradas de Cd, Zn, Cu, Pb e Cr foram iguais ou

inferiores (na maior parte dos casos) aos limites máximos regulamentados para a água potável (National Primary Drinking Water Regulations, USA), os quais são típicos nos aterros em geral (EPA, 2009; Kjeldsen *et al.*, 2002).

Na Tabela 1.1 são apresentados valores médios/intervalos de valores de concentração de alguns metais pesados encontrados em lixiviados, bem como, os respectivos limites máximos permitidos em água potável segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América.

**Tabela 1.1. Concentrações médias ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de metais pesados em lixiviados e respectivos limites máximos permitidos por lei em água potável.**

<b>Metal</b>	<b>Intervalos de concentração em lixiviados (<math>\text{mg L}^{-1}</math>)</b>	<b>Referência</b>	<b>Limite máximo de concentração em água potável (EPA) (<math>\text{mg L}^{-1}</math>)</b>
<b>Cd</b>	(0.002-0.008)	(Kjeldsen <i>et al.</i> , 2002)	0.005
	0.003	(Aucott <i>et al.</i> , 2006)	
	( $\leq 0.003$ )	(Oman e Junestedt, 2008)	
<b>Cu</b>	0.07	(Kjeldsen <i>et al.</i> , 2002)	1.3
	(0.006-0.08)	(Oman e Junestedt, 2008)	
	0.26	(Renou <i>et al.</i> , 2008)	
<b>Cr</b>	(0.033-0.085)	(Kjeldsen <i>et al.</i> , 2002)	0.1
	0.015	(Aucott <i>et al.</i> , 2006)	
	(0.001-0.045)	(Oman e Junestedt, 2008)	
<b>Fe</b>	26	(Renou <i>et al.</i> , 2008)	0.3
	(0.16-42.7)	(Oman e Junestedt, 2008)	
<b>Mn</b>	0.17	(Renou <i>et al.</i> , 2008)	0.05
	(0.165-5.2)	(Oman e Junestedt, 2008)	
<b>Pb</b>	(0.016-0.067)	(Kjeldsen <i>et al.</i> , 2002)	0.015
	( $\leq 0.0154$ )	(Oman e Junestedt, 2008)	
<b>Ni</b>	(0.01-0.08)	(Kjeldsen <i>et al.</i> , 2002)	--
	(0.01-0.09)	(Oman e Junestedt, 2008)	
<b>Zn</b>	(0.003-0.011)	(Kjeldsen <i>et al.</i> , 2002)	5.0
	0.195	(Aucott <i>et al.</i> , 2006)	
	(0.013-0.342)	(Oman e Junestedt, 2008)	

Dado que os lixiviados são constituídos pela água da chuva que infiltra entre os resíduos em decomposição é relevante avaliar a solubilidade dos metais, tendo em atenção que o pH do aterro e a capacidade adsortiva são características que influenciam fortemente a mobilidade e solubilidade dos metais presentes (Aucott *et al.*, 2006).

Quanto ao pH, este quando é mais baixo (condições ácidas) tende a aumentar a solubilidade dos metais, bem como, dos vários compostos presentes nos lixiviados (Aucott *et al.*, 2006; Kjeldsen *et al.*, 2002).

Por outro lado, a mobilidade destes metais pesados é também influenciada pela capacidade de complexação da matéria orgânica lixiviada do aterro sanitário e pelo conteúdo em matéria coloidal do lixiviado. É um facto que a matéria orgânica presente no lixiviado liga fortemente aos metais pesados e que a matéria coloidal tem grande afinidade com estes afetando, por isso, a concentração bem como o comportamento dos metais pesados num aquífero (Mouli *et al.*, 2004).

Normalmente, nos aterros sanitários encontram-se dois aniões típicos, os sulfatos e os carbonatos, que apresentam baixa solubilidade, podendo formar precipitados com o Cd, Ni, Cu e Pb. Contudo, a solubilidade dos carbonatos é superior à dos sulfatos de metal, sendo este um anião importante na atenuação e controlo de metais pesados em lixiviados. Ocasionalmente, os hidróxidos e fosfatos também precipitam os metais (Kjeldsen *et al.*, 2002).

Tem sido reportado que as baixas concentrações dos metais pesados encontradas em lixiviados ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) devem-se à imobilização através da adsorção e precipitação, sendo estes mecanismos atenuantes das variações de concentrações de metais nestas amostras (Bozkurt *et al.*, 1999; Kjeldsen *et al.*, 2002; Oman e Junestedt, 2008).

Contudo, rios, canais, estuários e outros corpos de água têm sido constantemente contaminados devido às descargas indiscriminadas de efluentes municipais e industriais (Mouli *et al.*, 2004).

Desta forma, torna-se necessário encontrar métodos cada vez mais eficientes para controlar os metais pesados nomeadamente em lixiviados de aterros sanitários, devido às suas características potencialmente tóxicas e bio acumulativas nos organismos.

## 1.2. Caracterização e problemas ambientais associados ao cádmio

### 1.2.1. Propriedades físico-químicas do cádmio

O cádmio (metal que pertence ao grupo 12 da Tabela Periódica) foi descrito pela primeira vez por Friedrich Stromeyer (Göttingen, Alemanha) em 1817, sendo que a sua produção comercial só se tornou importante no início do século 20 (Godt *et al.*, 2006).

Este metal pode apresentar-se na cor prata-esbranquiçado, azulado ou metálico lustroso. Não reage com bases, porém reage com os ácidos clorídrico e sulfúrico a quente, produzindo gás hidrogénio altamente inflamável. Além disso, reage com ácidos diluídos (Cardoso e Chasin, 2001).

A Tabela 1.2 resume as principais propriedades físico-químicas do cádmio e seus principais compostos.

**Tabela 1.2. Principais propriedades físico-químicas do cádmio e seus principais compostos (adaptado de Cardoso e Chasin, 2001).**

Propriedade físico-química	Cádmio metálico	Óxido de cádmio	Cloreto de cádmio	Sulfureto de cádmio	Carbonato de cádmio	Sulfato de cádmio
<b>Fórmula molecular</b>	Cd	CdO	CdCl <sub>2</sub> ; CdCl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	CdS	CdCO <sub>3</sub>	CdSO <sub>4</sub>
<b>Massa Molecular</b>	112.411	128.41	183.32	144.47	172.42	208.47
<b>Cor</b>	Prata esbranquiçada	Castanho escuro	Incolor	Amarelo ou laranja brilhante	Branco	Incolor
<b>Ponto de fusão (°C)</b>	320.9	ND	568	1750	>500 (decompõe-se)	1000
<b>Ponto de ebulição (°C)</b>	767	Sublima a 1559	960	Sublima em azoto a 980	ND	ND
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	8.7 (a 25°C)	Cristais: 8.15 Pó amorfo: 6.95	3.33 (a 20°C)	Estrutura hexagonal: 4.82 Estrutura cúbica: 4.5	4.26 (a 4°C)	4.69

Continuação da Tabela 1.2						
Solubilidade em H <sub>2</sub> O	Insolúvel	Insolúvel	Solúvel	Solúvel a 1.3 mg L <sup>-1</sup> a 18°C	Insolúvel	Solúvel
Solubilidade em outros líquidos	Solúvel em ácidos e em soluções de nitrato de amónio e ácido sulfúrico quente	Solúvel em ácidos diluídos e fracamente em sais de amónio	Solúvel em acetona e fracamente solúvel em metanol e etanol	Solúvel em ácidos minerais concentrados ou diluídos a quente	Solúvel em ácidos diluídos e solução de amoníaco concentrado	Insolúvel em álcool e acetona.
Pressão de vapor	1 mmHg a 394°C	1 mmHg a 1000°C	10 mmHg a 656°C	ND	ND	ND

\*ND – não definido

Até aos dias de hoje, ainda não foi demonstrado nenhuma função nutricional ou bioquímica de cádmio em microrganismos, plantas ou animais (Godt *et al.*, 2006; Huang *et al.*, 2013). Por outro lado, a presença deste metal em organismos vivos é prejudicial em qualquer concentração constituindo um risco biológico elevado.

#### 1.2.1.1. Diagrama de Pourbaix para o cádmio

Informações termodinâmicas quanto à estabilidade das espécies metálicas em função do potencial e do pH do meio podem ser obtidas através da análise dos diagramas de Pourbaix, desenvolvidos por Marcel Pourbaix.

O diagrama apresenta linhas que delimitam as várias regiões de estabilidade que traduzem os equilíbrios químicos e eletroquímicos que podem existir entre o metal e os seus iões em solução aquosa, não fornecendo portanto dados cinéticos das reações envolvidas (Pourbaix, 1974).

A Figura 1.2 apresenta o diagrama de Pourbaix (E vs. pH) do elemento Cd em solução aquosa, a 25°C.

É possível observar que o potencial inicial depende da concentração dos iões Cd<sup>2+</sup> em solução. Assim, nos diagramas elaborados por M. Pourbaix, em vez de uma só linha correspondente ao equilíbrio Cd<sup>2+</sup>/Cd, surgem várias linhas paralelas, cada uma das quais traduz uma concentração dos iões Cd<sup>2+</sup> (variando entre 10<sup>-6</sup> M e 1 M).

Este diagrama mostra que o cádmio se dissolve em pH ácido e neutro formando o ião Cd<sup>2+</sup>, o qual se transforma em hidróxido branco Cd(OH)<sub>2</sub> com o aumento do pH. O hidróxido deve formar-se preferencialmente em valores de pH entre 10 e 13. A região

de estabilidade deste hidróxido é relativamente estreita. O hidróxido de cádmio dissolve-se em soluções com elevado pH resultando no ião incolor  $\text{HCdO}_2^-$  que é a forma predominante de cádmio num pH acima de 11,1 e é aproximadamente neste pH que  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  tem a sua menor solubilidade. Em soluções básicas muito concentradas formam-se hidroxocadmiatos, tais como o  $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{OH})_4]$  (Bard, 1973).

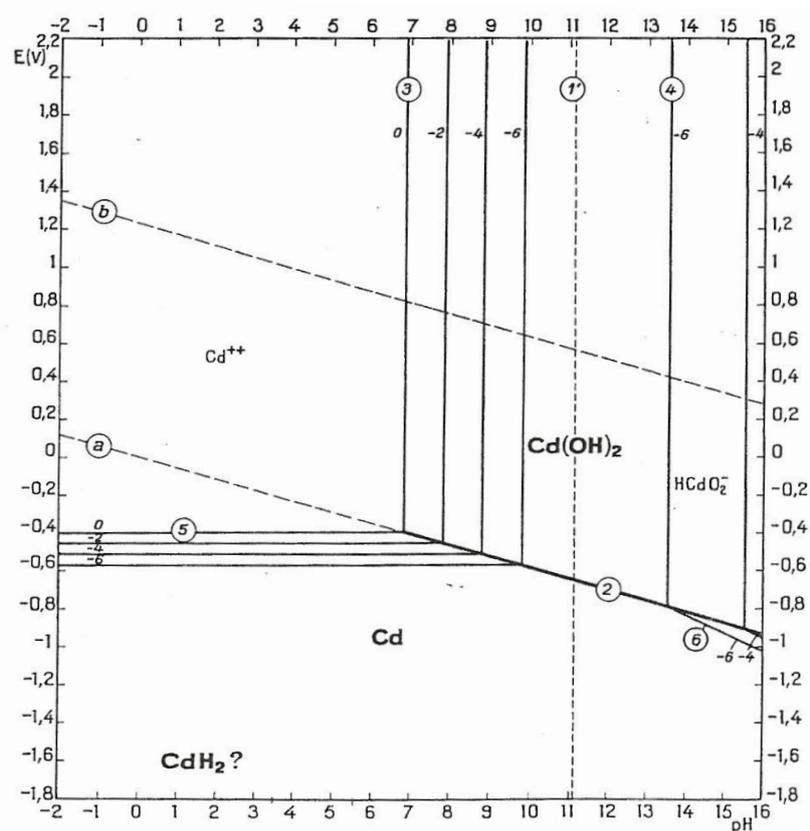


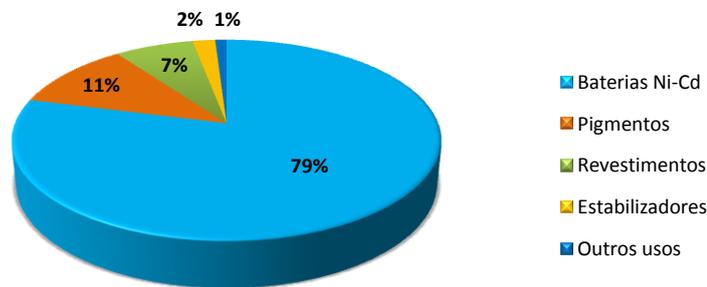
Figura 1.2. Diagrama de Pourbaix para o sistema Cd-H<sub>2</sub>O, a 25°C (adaptado de Pourbaix, 1974)

### 1.2.2. Ocorrência e principais fontes de cádmio

O cádmio ocorre naturalmente no ambiente pela erosão de rochas e solos e através de incêndios e atividade vulcânica. A concentração média de cádmio na crosta terrestre é de  $0.1 \text{ mg kg}^{-1}$ . Não se encontra na natureza no seu estado puro, mas sim associado ao zinco, cobre e chumbo em proporções que variam de 1:100 a 1:1000. Por estas razões está presente no ar, água e solos sendo transportado através da cadeia alimentar (Rao *et al.*, 2010).

Este metal apresenta características notáveis como uma grande resistência à corrosão, baixo ponto de fusão e uma excelente condutibilidade elétrica. Além disso, os compostos contendo cádmio têm excelente resistência a outras substâncias químicas e a altas temperaturas. Os pigmentos que contêm cádmio produzem cores intensas como o amarelo, laranja e vermelho.

Por estas razões este metal é largamente usado em processos industriais, por exemplo: como agente anticorrosivo, como estabilizador em produtos de PVC, como pigmento de cor e no fabrico de baterias de Ni-Cd (Godt *et al.*, 2006), sendo esta última, a grande percentagem de consumo de cádmio (Figura 1.3).



**Figura 1.3. Aplicações de cádmio (adaptado de International Cadmium Association, 2003).**

Além disso, também os fertilizantes fosfatados apresentam grandes quantidades de cádmio sendo uma fonte direta de contaminação de solos.

Embora alguns produtos contendo cádmio possam ser reciclados, uma grande parte da poluição gerada por cádmio é causada por incineração de resíduos contendo este metal (Godt *et al.*, 2006).

Por todo o mundo o cádmio tem contaminado águas residuais e efluentes e é bem conhecido o caso da doença *Itai-Itai* devido à contaminação do rio Jintsu no Japão (Rao *et al.*, 2010). Na Escandinávia por exemplo, a concentração de cádmio em solos agrícolas aumenta 0.2% por ano. A emissão total global de cádmio chega a 7000 t/ por ano (Godt *et al.*, 2006).

Vários órgãos reguladores têm definido os limites máximos para a descarga de metais pesados tóxicos nos sistemas aquáticos. No entanto, os iões metálicos são sucessivamente adicionados aos cursos de águas encontrando-se, por isso, a uma

concentração muito mais elevada do que os limites impostos pelas atividades industriais levando, assim, a riscos severos à saúde e ao ambiente. A fim de resolver a poluição de metais pesados no meio ambiente é importante encontrar soluções aplicáveis. Assim, o tratamento ou a purificação de água e de efluentes contaminados é uma das principais áreas de investigação (Rao *et al.*, 2010). De acordo com a recomendação da Organização Mundial de Saúde (OMS) o limite máximo admissível de cádmio para a água potável é  $0.005 \text{ mg L}^{-1}$ .

### 1.2.3. Efeitos adversos na saúde humana e no ambiente

O cádmio é um metal extremamente tóxico e bio-acumulativo e foi classificado pela Agência de Proteção do Ambiente americana como um possível carcinogênico humano (Sulaymon *et al.*, 2011).

As principais vias de exposição de cádmio a que o ser humano está sujeito são a alimentação, a água, bem como o fumo do tabaco e poluição do ar (Jihen *et al.*, 2008).

Segundo recomendações da Organização Mundial de Saúde (OMS) o limite máximo de cádmio ingerido por humanos é de 0.4 a 0.5 mg semana<sup>-1</sup> (Huang *et al.*, 2013).

Este elemento apresenta um fator de bio-concentração muito elevado ( $BCF > 1000$ ), em parte, porque a eliminação do organismo ocorre muito lentamente. A absorção do cádmio é efetuada pelos mecanismos de transporte do cálcio e ferro, nos quais o cádmio é confundido com o metal essencial. A absorção do cádmio é, assim, reforçada em situações de deficiência de ferro (Thompson *et al.*, 2005).

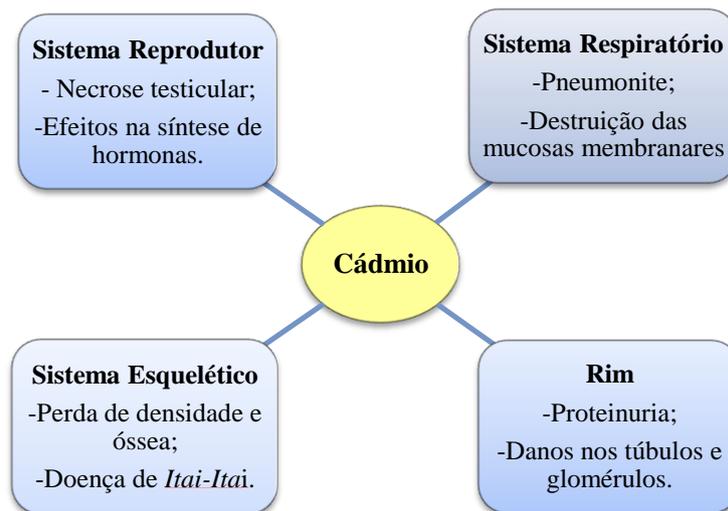
Após a absorção, o cádmio liga-se fortemente aos grupos sulfidrilo (-SH) das enzimas, inibindo as suas funções biológicas e ficando armazenado em órgãos preferenciais como o rim e o fígado, chegando a atingir níveis muito elevados nestes locais (Jihen *et al.*, 2008; Thompson *et al.*, 2005).

Basicamente existem três possíveis vias de absorção de cádmio: gastrointestinal, pulmonar e dérmica e, vários são os órgãos que podem ser afetados. Uma vez absorvido pelo organismo, permanece por vários anos até ser eventualmente excretado (Sulaymon *et al.*, 2011).

Nos humanos, um longo tempo de exposição é frequentemente associado a disfunções renais, pois o rim é o órgão principal de acumulação deste metal. Aqui, o

tempo de meia-vida é aproximadamente 10 anos e, uma longa exposição pode conduzir a necrose celular nos túbulos. O aparelho respiratório é afetado pela inalação de ar contaminado com cádmio provocando dificuldades em respirar, edema pulmonar, destruição das membranas das mucosas e pneumonite. Também o sistema esquelético é afetado sofrendo de perda de densidade óssea e doença de *Itai-Itai* (baixo grau de mineralização óssea, alta taxa de fraturas, aumento da taxa de osteoporose e dor óssea intensa associada). Esta epidemia foi registada nos anos 40 no Japão quando os habitantes comeram arroz que tinha crescido em campos irrigados com águas fortemente contaminadas com cádmio. Uma vez alcançado o sistema reprodutor pode provocar necrose testicular e efeitos na produção de hormonas (Godt *et al.*, 2006).

Na Figura 1.4 é apresentado um esquema dos efeitos do cádmio nos diversos órgãos.



**Figura 1.4. Efeitos do cádmio nos diversos órgãos (adaptado de Godt *et al.*, 2006).**

Em contacto com as plantas o metal cádmio tem um efeito adverso sobre o crescimento, morfologia (clorose, redução da biomassa, inibição da crescimento da raiz e por fim a morte) e também sobre os processos de fotossíntese provocando inibição enzimática, desequilíbrio na absorção de água e alterações na permeabilidade da membrana (Yilmaz e Parlak, 2011).

### 1.3. Processos de remoção de metais pesados em lixiviados

A poluição dos recursos hídricos tem aumentado devido ao crescimento industrial e à urbanização. Atualmente, por todo o mundo a produção e uso de compostos químicos tem aumentado muito e alguns destes compostos não são biodegradáveis, tal como os metais pesados aqui referidos. Portanto, um dos maiores objetivos é remover estes compostos das águas contaminadas, incluindo dos lixiviados, até níveis aceitáveis antes da descarga no meio ambiente de forma a proteger o ser humano e o ambiente em geral (Dermentzis *et al.*, 2011; Fu e Wang, 2011; Rajkumar e Palanivelu, 2004)

Muitos métodos têm sido usados para a remoção de íões metálicos incluindo a adsorção (Lazaridis *et al.*, 2005), biosorção (Senthilkumar *et al.*, 2010), troca iónica (Inglezakis *et al.*, 2003), precipitação química (Kurniawan *et al.*, 2006) e métodos eletroquímicos: eletrodeposição (Bolger e Szlag, 2002), eletrodiálise (Marder *et al.*, 2004), eletrodeionização (Lu *et al.*, 2010) e eletrocoagulação (Dermentzis *et al.*, 2011).

A osmose reversa e a troca iónica conseguem remover efetivamente os íões metálicos, mas o seu uso é limitado devido a algumas desvantagens como os custos iniciais e operacionais e também o intervalo de pH ser limitado para a resina na técnica de troca iónica. A biosorção também é um método que consegue reduzir os íões metálicos a baixas concentrações, contudo, a desorção dos metais dos microrganismos não é um processo fácil.

Outro tipo de métodos de remoção de metais tóxicos de efluentes contaminados são as técnicas de adsorção, usadas pelo baixo custo, utilização de resíduos industriais, biológicos e domésticos como adsorventes e capacidade de remover os íões num largo intervalo de pH (Rao *et al.*, 2010).

Atualmente, a precipitação química é o método mais comum e económico utilizado no tratamento de efluentes contaminados com metais pesados, contudo, no final do processo alguns destes metais encontram-se ainda em concentrações superiores a  $5 \text{ mg L}^{-1}$  (Kurniawan *et al.*, 2006) a qual é inaceitável para a descarga no ambiente. A fim de remover os metais pesados abaixo do nível de concentração de ppb, estas águas têm que ser adicionalmente tratadas efetuando uma segunda precipitação ou uma série de colunas de troca iónica. Estes processos levam à formação de grandes quantidades de lamas contendo os metais pesados na forma de hidróxidos ou sulfuretos sendo

extremamente perigosas e, por isso, devem ser eliminados com instalações especiais constituindo custos elevados para as indústrias. Este tipo de tratamentos leva a uma perda significativa de toneladas de metal por ano e contribui para graves problemas ambientais (Chellammal *et al.*, 2010; Dermentzis *et al.*, 2011).

Desta forma, existe uma necessidade de desenvolver processos de remoção dos metais pesados de efluentes contaminados que sejam eficientes e económicos (Basha *et al.*, 2011).

A tecnologia eletroquímica oferece ferramentas ideais no que diz respeito a problemas ambientais. O reagente maioritário usado é o eletrão, o qual é um reagente limpo não sendo necessário adicionar reagentes extras ((Issabayeva *et al.*, 2006; Rajkumar e Palanivelu, 2004)

Antigamente, as tecnologias eletroquímicas envolviam um relativo investimento de capital e um grande fornecimento de energia. Contudo, com as rigorosas normas ambientais impostas e desenvolvimentos recentes, que permitiram aumentar a eficiência no tratamento eletroquímico e a redução dos custos energéticos, estas tecnologias tornaram-se processos promissores (Ilhan *et al.*, 2008) voltando a ganhar importância pelo mundo durante as últimas duas décadas (Wang *et al.*, 2007).

### 1.3.1. Eletrodeposição – uma tecnologia alternativa ao tratamento de efluentes contaminados

A eletrodeposição é um método eletroquímico que permite a recuperação do metal e é largamente usado em efluentes industriais tais como em indústrias de revestimento de metal (Dutra *et al.*, 2008), no tratamento de águas residuais contendo cianetos (Bakır Öütveren *et al.*, 1999; Szpyrkowicz *et al.*, 2005b), fenóis (Alves *et al.*, 2004; Comninellis e Pulgarin, 1993; Ma *et al.*, 2009; Xiong *et al.*, 2003), em águas residuais de produção de corantes (Catanho *et al.*, 2006; Rajkumar e Kim, 2006), curtumes (Costa *et al.*, 2008; Szpyrkowicz *et al.*, 2005a) e outros (Barrera-Díaz *et al.*, 2003) (Malpass *et al.*, 2006).

A deposição eletroquímica envolve a redução de iões em eletrólitos aquosos, orgânicos e sais fundidos. A redução de um metal é representada pela seguinte reação:



Existem quatro aspetos fundamentais que estão relacionados com a reação apresentada anteriormente, e que devem ser alvo de bastante atenção em qualquer estudo de eletrodeposição: (a) interface eletrodo – solução como o local do processo de deposição, (b) cinética e mecanismos do processo de deposição, (c) processos de nucleação e crescimento da rede metálica e (d) estrutura e propriedades do depósito (Bard e Faulkner, 2001).

Numa célula eletroquímica, ocorre o transporte de iões até à superfície dos eletrodos onde ocorrem as reações. A corrente,  $I$ , gerada nesse processo, é proporcional à concentração da espécie que reagir, sendo então, a corrente, uma forma de medir a extensão de reação na célula. Por sua vez, a carga envolvida num processo eletroquímico pode ser expressa por  $Q = It$ , sendo  $t$  o tempo de duração do ensaio.

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

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

Na eletrodeposição de metais deseja-se uma eficiência elevada, isto é, que toda a corrente que flua na célula eletroquímica seja referente à reação anterior. Pela aplicação da Lei de Faraday (Equação 1.2) é possível prever a carga necessária, para se obter um equivalente eletroquímico, e o tempo durante o qual se realiza a deposição, esperando que toda a corrente aplicada seja utilizada para a eletrodeposição do metal de interesse.

$$m = \frac{ItM}{nF} \quad (1.2)$$

Mas estas determinações são apenas teóricas, pois na prática ocorrem reações secundárias que alteram os resultados obtidos, nomeadamente devido à possibilidade da água ser oxidada ou reduzida, podendo ocorrer em simultâneo a libertação de oxigénio (ânodo) e/ou hidrogénio (cátodo) respetivamente.

O fenómeno da possível formação de hidrogénio apresentado na equação seguinte deve receber particular atenção.



Devido à presença de iões  $H^+$  em solução e da proximidade dos potenciais padrão de redução para os metais e para o hidrogénio, a participação do último ocorre na maioria das vezes. Também pode ocorrer reações entre o metal e o hidrogénio formando-se hidretos de metal. Quando há formação de hidrogénio, a deposição é imperfeita uma vez que o filme contém falhas e pode contribuir para a porosidade do mesmo (Abbott *et al.*, 2006; Mendoza-Huizar *et al.*, 2002).

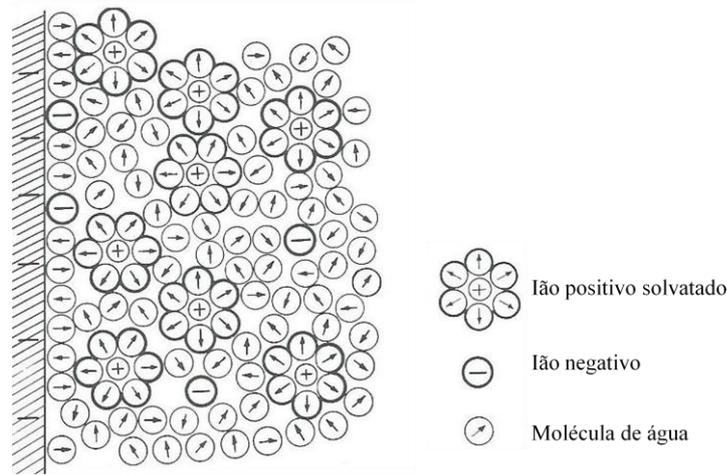
A alteração de pH que se produz devido à reação descrita na Equação 1.3 pode ainda provocar a presença de hidróxidos e óxidos do metal na superfície do eletrodo (Gunawardena *et al.*, 1985).

- **Dupla camada elétrica**

Quando se fala em eletrodeposição é necessário compreender o comportamento da parte da região interfacial eletrodo – solução que é conhecida como a região da dupla camada eletrolítica (Oliveira-Brett e Brett, 1996).

Na realidade, na vizinhança imediata do eletrodo, a estrutura da solução é bem diferente devido, não só, à presença da superfície do eletrodo, mas também à distribuição de carga e o eletrodo é perturbado pela presença do eletrólito e essa perturbação estende-se para o seu interior. O conjunto das duas zonas, do eletrodo e da solução, onde as propriedades são distintas das respectivas fases homogéneas denomina-se por interfase e como nela ocorre um rearranjo na distribuição de cargas, esta é conhecida como dupla camada elétrica (Bard e Faulkner, 2001).

A dupla camada elétrica é a matriz complexa de iões e dipolos existente em qualquer interfase de material. Em eletroquímica, esta camada reflete as zonas iónicas formadas em solução de forma a compensar o excesso de carga no eletrodo ( $q_e$ ). Assim, um eletrodo carregado positivamente atrai uma camada de iões negativos (e vice-versa). Uma vez que a interfase deve ser neutra  $q_e + q_s = 0$  (onde  $q_s$  é a carga dos iões próximos da solução) é formada uma camada de iões de sinal contrário ao do eletrodo, como ilustrado na Figura 1.5 (Bockris e Reddy, 1970; Wang, 2006).



**Figura 1.5. Esquema da dupla camada elétrica (adaptado de Bockris e Reddy, 1970)**

Nos processos eletroquímicos, a intensidade de corrente total deve-se não só aos processos faradaicos, mas também a processos capacitivos. Estes últimos são originados pela acumulação de carga da dupla camada elétrica. A capacidade da dupla camada elétrica ( $C_{dl}$ ) depende da carga elétrica acumulada e do valor de potencial aplicado (Equação 1.4) (Bard e Faulkner, 2001).

$$C_{dl} = \frac{q}{E} \quad (1.4)$$

Qualquer separação de carga elétrica origina o aparecimento de uma diferença de potencial (d.d.p.) entre as duas fases denominada diferença de potencial interfacial. Para perturbar o equilíbrio eletrostático deste tipo de interfases, é necessário redistribuir cargas na interfase e a corrente será a corrente capacitiva. A constante de proporcionalidade entre o potencial aplicado e a carga devida às espécies ordenadas na região interfacial na solução é a capacidade da dupla camada elétrica (Bard e Faulkner, 2001).

- **Nucleação e crescimento**

O mecanismo de eletrodeposição envolve como, primeira etapa, a redução dum cátion na superfície do substrato, através de um potencial ou corrente aplicados, para formar um *adátomo* e a sua migração na superfície para um sítio energeticamente favorável. Outros átomos de eletrodepósito agregam-se inicialmente, formando o núcleo de uma nova fase. O núcleo cresce paralela e/ou perpendicularmente à superfície sendo seguido de vários outros núcleos a crescer à superfície. Quando toda a superfície do

elétrodo estiver coberta com pelo menos uma monocamada, a deposição é feita sobre o mesmo metal e não sobre o elétrodo. Desta forma, a formação das primeiras camadas determina a estrutura e adesão do eletrodepósito.

Na literatura é assumido que o modelo de nucleação e crescimento 3D de Scharifker e Hills (Scharifker e Hills, 1983) é o mais adequado à descrição e caracterização da eletrodeposição do cádmio (Montiel, 2000). Nesse sentido é este o modelo que assumimos para comparar os processos de nucleação e crescimento dos depósitos de cádmio nos diferentes eletrólitos.

O modelo de Scharifker e Hills é um aperfeiçoamento de um modelo anteriormente descrito de nucleação e crescimento em três dimensões e que parte do pressuposto que o passo determinante da deposição de metais a partir de soluções aquosas é o de transferência de massa dos iões a eletrodepositar (controlo por difusão). O crescimento dos núcleos é descrito por difusão semi-esférica local. A dada altura as esferas de difusão dos núcleos sobrepõem-se e a difusão passa a ser descrita por uma lei linear, até uma superfície que é toda a área do elétrodo. A Equação 1.5 resulta deste modelo e é apresentada em seguida (Scharifker e Hills, 1983).

$$I(t) = \frac{zFD^{1/2}C}{\pi^{1/3}t^{1/2}} \left[ 1 - \exp \left( -N_0\pi\kappa D \left[ t - \frac{1 - \exp(-At)}{A} \right] \right) \right] \quad (1.5)$$

onde  $N_0$  é o número de locais ativos para a nucleação na superfície,  $A$  é a constante de velocidade de nucleação,  $D$  é o coeficiente de difusão,  $C$  é a concentração,  $t$  é o tempo,  $z$  é o número equivalente e  $F$  é a constante de Faraday.

O modelo considera ainda os casos limite de nucleação instantânea e progressiva. No pressuposto de que a formação de núcleos segue uma cinética de 1ª ordem, ou seja:

$$N = N_0 [1 - \exp(-At)] \quad (1.6)$$

podem ser considerados dois casos limite da cinética de formação dos núcleos de cristalização:

- Quando  $At \gg 1$ , ou seja, a cinética é muito rápida, a Equação 1.6 pode ser aproximada por  $N \approx N_0$ , trata-se da chamada nucleação instantânea, ou seja, os núcleos formam-se praticamente todos nos momentos iniciais e depois dá-se o crescimento;

- Quando  $At \ll 1$ , temos que  $N \approx N_0At$  e, portanto, o número de núcleos varia com o tempo, trata-se de uma nucleação progressiva.

Sharifker propõe que se represente curvas normalizadas dos transientes de corrente em função do tempo (cronoamperometria). Estas curvas normalizadas passam por determinar os valores de  $I_{\max}$  (corrente máxima do transiente) e o valor de  $t_{\max}$  (instante em que ocorre esse  $I_{\max}$ ) e por realizar uma transformação de variável, substituindo  $I$  por  $I/I_{\max}$  e  $t$  por  $t/t_{\max}$ .

Assim, de forma a determinar o tipo de nucleação e crescimento, instantâneo (Equação 1.7) ou progressivo (Equação 1.8), compara-se os transientes experimentais obtidos por cronoamperometria com as curvas do modelo descritas pelas equações (Scharifker e Hills, 1983):

$$\frac{I^2}{I_{\max}^2} = \frac{1.9542}{(t/t_{\max})} \left\{ 1 - \exp \left[ -1.2564 \left( \frac{t}{t_{\max}} \right) \right] \right\}^2 \quad (1.7)$$

$$\frac{I^2}{I_{\max}^2} = \frac{1.2254}{(t/t_{\max})} \left\{ 1 - \exp \left[ -2.3367 \left( \frac{t}{t_{\max}} \right)^2 \right] \right\}^2 \quad (1.8)$$

#### 1.4. Recuperação de cádmio por eletrodeposição

Como já foi referido, o cádmio é considerado um dos metais mais tóxicos provocando uma grande variedade de efeitos adversos, além de que apresenta interesse económico dado as suas inúmeras aplicações. Desta forma, têm sido feitos alguns estudos no sentido da recuperação deste metal por eletrodeposição. Contudo, os estudos com vista à remoção do cádmio de efluentes contaminados são escassos e a partir de lixiviados de aterros sanitários são praticamente inexistentes.

Os estudos mais antigos centraram-se na eletroquímica da deposição de cádmio em amálgama de mercúrio ou de mercúrio/cádmio. Muitos dos estudos focaram-se em aspetos cinéticos, propondo modelos de eletrodeposição em elétrodos sólidos, como por exemplo no estudo de Montiel et al. (Montiel *et al.*, 2000).

Os estudos de eletrodeposição do cádmio têm indicado que se trata de um processo complexo devido à coexistência de processos de adsorção e nucleação. As espécies eletroativas adsorvidas têm surgido como iões  $Cd^{2+}$  que apresentam um papel importante no mecanismo de redução do cádmio (Dolati *et al.*, 2005; Montiel *et al.*,

2000). Alguns autores como Dolati et al. estudaram a eletrodeposição de Cd na presença de agentes orgânicos em soluções de sulfato efetuando um estudo cinético e demonstraram, claramente, que este é um processo controlado por difusão. Na presença de três agentes orgânicos simultaneamente em solução o potencial de redução do Cd é desviado para valores de potenciais mais negativos revelando uma nucleação instantânea com um mecanismo de crescimento típico de modelo tridimensional (3D), enquanto sem as espécies orgânicas mostrou ser um mecanismo de nucleação progressiva (Dolati *et al.*, 2005).

Numa perspectiva mais prática e ambiental surge o estudo efetuado por Doulakas et al. no qual investigaram a recuperação de Cu, Pb, Cd e Zn a partir de uma solução sintética por eletrodeposição seletiva em forte meio cloreto. Concluíram que otimizando os parâmetros pH e potencial de deposição consegue-se obter depósitos de cada um dos metais com elevada pureza (cerca de 99 mol%) (Doulakas *et al.*, 2000).

Também Ascensão et al. efetuaram um estudo semelhante ao referido anteriormente com soluções aquosas contendo cada um dos metais (Cu, Cd, Pb e Zn) ou todos em simultâneo. Realizaram quatro cronoamperometrias consecutivas da mistura dos metais em questão aplicando os potenciais escolhidos previamente e obtiveram as seguintes taxas de remoção: Cu<sup>2+</sup> 99%; Pb<sup>2+</sup> 68%; Cd<sup>2+</sup> 92% e Zn<sup>2+</sup> 10% (Ascensão *et al.*, 2011).

Os processos eletrolíticos têm sido continuamente estudados dado que a maior dificuldade foi sempre a reduzida eficiência a baixas concentrações dos íons metálicos, devido à baixa taxa de transferência de massa entre estes e a superfície do eletrodo. Neste sentido, surgiram modificações nos equipamentos nomeadamente nos cátodos de forma a aumentar a área superficial (maior porosidade) para garantir maior recuperação e efetuando a deposição com a solução em constante fluxo (Elsherief, 2003).

As baterias Ni-Cd representam um importante problema de poluição por serem um resíduo perigoso para o ambiente devido à presença de Cd e, nesse sentido, têm sido estudadas condições de eletrodeposição e recuperação dos dois íons metálicos. Ștefănuț et al., por exemplo, investigaram a recuperação de Cd e Ni a partir de baterias. As soluções lixiviantes foram sujeitas a eletrodeposição de forma a selecionar uma gama de potenciais e velocidades nos quais obtiveram um melhor rendimento (Ștefănuț *et al.*, 2008).

Yang et al. foram mais longe testando várias concentrações de ácidos como agentes lixiviantes e ajustaram com agentes orgânicos complexantes de forma a garantir uma boa eficiência de recuperação dos metais pesados (Yang, 2003).

Estudo semelhante é o estudo de Mayén-Mondragón et al., embora pretendessem a separação dos dois íons metálicos e por isso focaram a eletrodeposição de Cd em elétrodos de cádmio. No seu procedimento experimental contemplaram alguns aniões em solução entre eles o nitrato o qual se mostrou impróprio para a recuperação de Cd dado que os nitratos se reduzem no mesmo intervalo de potenciais. Enquanto os meios sulfato e cloreto favorecem a deposição. Os autores analisaram a influência dos aniões e também do pH obtendo recuperações superiores a 90% para o cádmio com alta seletividade (Mayén-Mondragón *et al.*, 2008).

Outro estudo publicado para a remoção do cádmio, mas em soluções mais complexas, por eletrodeposição, usaram tecnologias mais avançadas como, por exemplo, o uso de reatores contendo a solução em recirculação e também o uso de vários elétrodos de trabalho obtendo assim, resultados satisfatórios (Sulaymon *et al.*, 2011). Outros autores concluíram que a eletrodeposição se mostrou um método eficiente na remoção de cádmio de esferas de alumina (óxido de alumínio) previamente lixiviadas as quais são usadas em operações de manutenção na Força Aérea Americana (Yang e Kravets, 2002).

Os estudos de eletrodeposição do cádmio têm sido dirigidos para duas vertentes: por um lado para a otimização da sua eletrodeposição como revestimento, para aplicação industrial, por outro para a eletrodeposição como método de recuperação do metal de soluções de efluentes industriais onde se encontra em elevadas concentrações. A recuperação do cádmio a partir de efluentes ou de lixiviados pressupõe, pelo contrário, soluções de baixa concentração.

Com o objetivo de compreender alguns dos fatores que têm que ser otimizados e corrigidos com vista à utilização eficiente da eletrodeposição na remoção de metais pesados de lixiviados de aterros sanitários, foram estudados parâmetros que influenciam a eletrodeposição de cádmio a partir de soluções de baixa concentração em cádmio ( $10^{-3}$  M). Foi estudado nomeadamente o efeito dos aniões cloreto, sulfato e nitrato e o efeito do pH, bem como, o efeito do (sobre)potencial aplicado nos processos de eletrodeposição.

Como forma de aproximação às condições reais, foram efetuados ensaios de remoção do cádmio de uma solução contendo uma mistura dos aniões estudados individualmente e de amostras reais de lixiviados por eletrodeposição catódica.

---

## *2. TÉCNICAS/MÉTODOS APLICADOS*

---

## 2. TÉCNICAS/MÉTODOS APLICADOS

Neste capítulo são apresentadas as técnicas e métodos utilizados na realização do presente trabalho.

Para determinar os potenciais a aplicar nas eletrodeposições de cádmio utilizaram-se as técnicas de voltametria linear e cíclica. As eletrodeposições foram realizadas por eletrólise a potencial constante usando a técnica de cronoamperometria.

Os depósitos obtidos foram analisados e caracterizados por Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varrimento acoplada à Espectroscopia de Dispersão de Energia (SEM/EDS).

### 2.1. Técnicas eletroquímicas

As técnicas eletroquímicas estão relacionadas com a interação entre a química e a eletricidade, nomeadamente na medição e imposição de quantidades elétricas, como intensidade de corrente, potencial ou carga e a sua ligação com parâmetros químicos. O uso de medições elétricas para propósitos analíticos, tem amplas aplicações, incluindo monitorização ambiental, controlo de qualidade industrial ou análises biomédicas. Os processos eletroquímicos tomam lugar na interface eletrodo – eletrólito, e a distinção entre as várias técnicas eletroquímicas reflete o tipo de sinal elétrico usado na análise (Bard e Faulkner, 2001).

De todos os métodos disponíveis para estudar os processos de eletrodo, os métodos de varrimento de potencial são provavelmente os mais usados (Oliveira-Brett e Brett, 1996). Neste trabalho utilizaram-se duas técnicas voltamétricas que se baseiam no varrimento linear (escada) de potencial, nomeadamente a voltametria cíclica (CV) e a voltametria de varrimento linear (LSV) para determinar e caracterizar os potenciais de redução dos metais.

A cronoamperometria foi reconhecida como a técnica mais apropriada para seguir os mecanismos de crescimento e dos núcleos inicialmente formados durante os processos onde a nucleação é um passo inicial necessário na eletrodeposição de metais. Nesse sentido foi utilizada esta técnica de potencial controlado a fim de obter

informação cinética sobre os processos de nucleação e os mecanismos de crescimento de cádmio em aço inoxidável.

A seguir, descrevem-se as técnicas sucintamente.

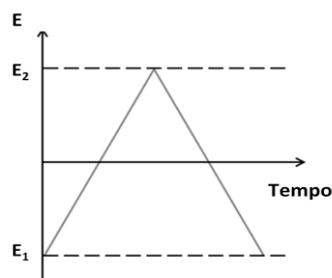
### 2.1.1. Voltametria cíclica e linear

A voltametria cíclica e linear são métodos que consistem na aplicação ao eletrodo de trabalho de um potencial variando continuamente com o tempo, o que conduz a ocorrência de reações de oxidação ou de redução de espécies eletricamente ativas (Oliveira-Brett e Brett, 1996). Estas técnicas têm a vantagem de fornecer, rapidamente, informação importante acerca da termodinâmica dos processos de oxidação-redução e da cinética das reações heterogêneas de transferência eletrônica, de reações acopladas a processos eletroquímicos ou processos de adsorção e de correntes capacitivas devidas à carga da dupla camada.

Além disso, através destas técnicas é possível determinar os seguintes parâmetros: coeficientes de difusão, número de elétrons transferidos na oxidação ou redução, reversibilidade ou irreversibilidade de um processo redox, mecanismos de reações eletroquímicas, delimitação da zona polarizável e potenciais formais.

A diferente tendência das várias espécies químicas para se oxidarem ou reduzirem pode ser representada quantitativamente. Para se comparar as tendências relativas de diversas espécies químicas para se reduzirem, comparam-se os respectivos poderes oxidantes relativos a uma mesma espécie, designadamente  $H_2$ .

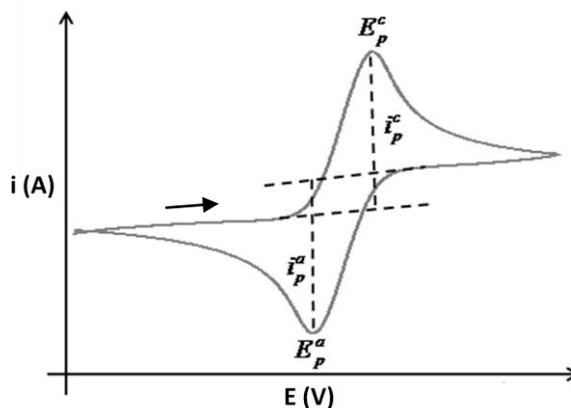
A voltametria varia linearmente com o tempo a uma velocidade fixa, através de um potencióstato que controla o potencial deste eletrodo em relação a um eletrodo de referência. Em voltametria linear, o varrimento do potencial é efetuado apenas numa direção, parando num valor escolhido de potencial. Enquanto na voltametria cíclica a variação é feita entre dois valores de potencial,  $E_1$  e  $E_2$  e quando  $E_2$  é atingido, é feito um varrimento no sentido contrário, voltando a  $E_1$  (Figura 2.1). Dependendo da informação que se procura podem ser usados ciclos simples ou múltiplos (Wang, 2006).



**Figura 2.1.** Representação esquemática de um varrimento de potencial em voltametria cíclica. Para a voltametria linear considerar só um segmento (Andrade *et al.*, 2011).

Um voltamograma é uma curva de corrente – potencial da qual se podem retirar informações qualitativas e/ou quantitativas obtidas durante o varrimento de potencial, sobre as espécies químicas.

A Figura 2.2 representa um voltamograma cíclico de uma reação redox reversível de uma espécie eletricamente ativa, existente em solução, O, suscetível de ser reduzida reversivelmente num dado elétrodo, de acordo com o esquema  $O + n\bar{e} \leftrightarrow R$ . Iniciando o varrimento de potencial, a um valor em que não há reações faradaicas, a corrente medida será mínima.



**Figura 2.2.** Voltamograma cíclico de uma reação de oxidação/redução para um sistema reversível (Andrade *et al.*, 2011)

O varrimento catódico (no sentido em que ocorre a reação de redução) inicia-se a um potencial onde não se verifica redução. Quando o potencial do elétrodo de trabalho começar a variar no sentido de potenciais cada vez mais negativos, criam-se condições para que este se aproxime e ultrapasse o valor do potencial formal,  $E^0$ , do par O/R observando-se um aumento de corrente catódica até atingir a intensidade máxima de

pico catódico ( $i_{pc}$ ). A partir deste instante e devido ao consumo continuado de espécies eletricamente ativas na camada de difusão, esta aumenta de espessura, diminuindo o gradiente de concentração e o fluxo destas espécies. Em consequência, a intensidade de corrente diminui, seguindo um perfil proporcional à raiz quadrada do tempo,  $t^{1/2}$ . Após a passagem pela região onde ocorre a redução, o sentido do varrimento de potencial é invertido a um dado valor de potencial ( $E_{inv}$ ). No início desta inversão de potencial, a redução continua a progredir a uma taxa muito reduzida, mas à medida que o potencial do eletrodo de trabalho assume valores próximos do valor de  $E^0$ , moléculas da forma reduzida (R) (geradas no varrimento catódico e acumuladas perto da superfície) são re-oxidadas tornando-se em moléculas da forma oxidada, resultando assim num pico anódico ( $E_{pa}$ ;  $i_{pa}$ ).

Com o aumento da velocidade de varrimento do potencial, o tempo para atingir o equilíbrio na superfície do eletrodo é menor, pelo que as reações que aparecem como reversíveis (i.e., controladas pela difusão e/ou adsorção, com cinética de transferência eletrónica elevada) para velocidades de varrimento menores, podem ser quasi-reversíveis para velocidades de varrimento elevadas. Este é um procedimento comum, utilizado para caracterizar a reversibilidade de sistemas eletroquímicos.

No caso de uma reação irreversível do tipo  $O + n\bar{e} \rightarrow R$ , a voltametria cíclica conduz ao perfil voltamétrico no qual não aparece nenhum pico inverso, ao inverter o sentido do varrimento, obtendo-se apenas a continuação do decaimento da corrente (Oliveira-Brett e Brett, 1996; Wang, 2006).

### 2.1.2. Cronoamperometria

A base de todas as técnicas de controlo de potencial é a medição da resposta de corrente a um potencial aplicado durante um determinado intervalo de tempo. Existe uma grande variedade de excitações de potenciais como rampas, saltos de potencial, pulsos, variação de ondas e combinação de entre estas.

A cronoamperometria envolve saltos de potencial no eletrodo de trabalho desde um valor em que não ocorre nenhuma reação faradaica, até um potencial em que a concentração da superfície das espécies eletricamente ativas é efetivamente zero. Usa-se um eletrodo estacionário e uma solução sem agitação observando-se uma dependência corrente – tempo ( $I-t$ ). Uma vez que o transporte de massa, nestas condições, ocorre

somente por difusão, a curva de corrente – tempo reflete a variação no gradiente de concentração na vizinhança da superfície. Isto envolve um aumento gradual da camada de difusão associada com o gasto de reagentes e portanto, observa-se um decréscimo no declive do perfil de concentração com o tempo. Desta forma, a corrente decai com o tempo, de acordo com a Equação de Cottrell (Equação 2.1), onde  $n$ ,  $F$ ,  $A$ ,  $C$ ,  $D$  e  $t$  são o número de elétrons, a constante de Faraday, área da superfície, a concentração, o coeficiente de difusão e o tempo, respetivamente. A constante  $it^{1/2}$  também é designada de “comportamento de Cottrell”.

$$I(t) = \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = \kappa t^{-1/2} \quad (2.1)$$

Desvios a este comportamento ocorrem para intervalos de tempo mais longos (geralmente acima de 100s), como resultado de efeitos de convecção naturais devido a reações químicas acopladas e quando se usam eléctrodos não planares e microeléctrodos de elevado perímetro. Neste caso, uma corrente independente do tempo (proporcional à concentração) é obtida para  $t > 0.1$  s, devido à grande contribuição da difusão radial. Considerações semelhantes aplicam-se também a eléctrodos esféricos cuja resposta de corrente após aplicação de saltos de potencial contenha termos dependentes e independentes do tempo. Para baixos valores de  $t$  ( $t < 50$  ms), o sinal amperométrico contém contribuições da corrente de carga da dupla camada. Este decaimento exponencial da corrente de carga representa a principal contribuição para a resposta na ausência de espécies eletricamente ativas.

A cronoamperometria é usada frequentemente para medir os coeficientes de difusão de espécies eletroativas ou a área de superfície de eléctrodos de trabalho. Algumas das aplicações analíticas da cronoamperometria dependem de saltos repetitivos de potencial no eléctrodo de trabalho em intervalos de tempo fixos. Além disso, a cronoamperometria também pode ser aplicada ao estudo de mecanismos de deposição em eléctrodos, tal como é apresentado no presente trabalho.

As experiências de saltos de potencial também podem ser usadas para determinar a dependência carga – tempo. Isto pode ser conseguido ao integrar a corrente resultante do salto de potencial e adicionando correções para a carga devido à carga de dupla camada ( $Q_{dl}$ ) e a reação de espécies adsorvidas ( $Q_i$ ) (Equação 2.2).

$$Q = \left( \frac{2nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2}} \right) + Q_{dl} + Q_i \quad (2.2)$$

Este procedimento de medição de carga, conhecido como cronocoulometria, é particularmente útil para medir a quantidade de reagentes adsorvidos (devido à capacidade de separar as cargas produzidas pelas espécies adsorvidas e as espécies em solução). Uma representação de carga ( $Q$ ) em função de  $t^{1/2}$ , conhecida como a representação de Anson, origina uma interseção a  $t=0$  que corresponde à soma de  $Q_{dl}$  e  $Q_i$ . Estes parâmetros também podem ser estimados por subtração da interseção obtida uma experiência idêntica com uma solução de um branco (Wang, 2006).

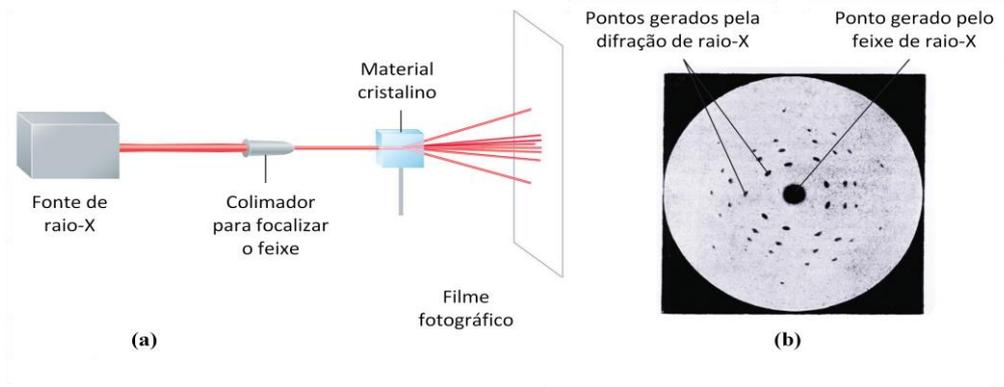
## **2.2. Métodos de caracterização estrutural e morfológica dos depósitos**

Os métodos usados para a caracterização estrutural e morfológica dos depósitos de metal foram a difração por raios X e a microscopia de varrimento eletrônico/espectroscopia de dispersão de energia (SEM/EDS).

### **2.2.1. Difração de Raios X**

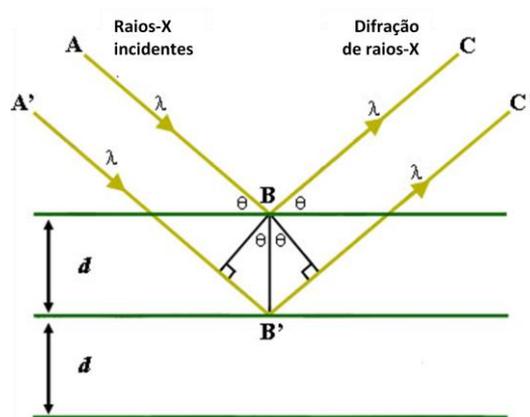
O recurso à técnica de difração de raios X foi fundamental na caracterização da estrutura cristalina dos metais depositados, assim como dos cátodos (placas de aço inoxidável). A difração de raios X é uma técnica versátil, não destrutiva que revela detalhes sobre a composição química e estrutura cristalina dos materiais produzidos e naturais.

Quando uma amostra de um material é bombardeada com radiação energética (raios x, raios  $\gamma$ , elétrons, prótons, etc.) pode acontecer a excitação de elétrons das orbitais internas. Associada a cada uma destas transições dar-se-á a emissão de um fóton de raios X com uma energia igual à diferença de energia entre os dois estados. Os comprimentos de onda de emissão do raio X são característicos do átomo em questão, havendo uma relação simples entre o comprimento de onda da emissão e o número atômico do átomo (Jenkins, 2000). Na Figura 2.3 é apresentado o esquema de difractor de raios X.



**Figura 2.3. (a) Esquema do difratômetro de raios X. (b) Padrão de difração de raios X de um sólido cristalino de zinco capturado em filme fotográfico (Averill e Eldredge, 2013).**

Os raios X são difratados pelos átomos de cristal, separados pela distância ( $d$ ). Parte da radiação incidente é refletida pelo primeiro plano de átomos, mas a restante radiação penetra na estrutura, sendo refletida pelos restantes planos de átomos interiores, como é apresentado na Figura 2.4.



**Figura 2.4. Esquema da aplicação da Lei de Bragg (Averill e Eldredge, 2013).**

Os percursos efetuados pelos raios refletidos pelos planos dos átomos interiores são superiores aos dos planos dos átomos exteriores. Sempre que a diferença de percurso entre os raios difratados ( $2d\sin\theta$ ) se igualar a um múltiplo inteiro ( $n$ ) do comprimento de onda ( $\lambda$ ) da radiação incidente ocorre interferência construtiva, verificando-se a Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.3)$$

Um espectro de difração de raios X típico consiste numa sequência de picos caracterizados pelas suas posições, intensidades, larguras, entre outros.

Cada material cristalino apresenta um difratograma característico e para efeitos de análise qualitativa de fases cristalinas é possível compará-lo com uma ficha numa base de dados do *Internacional Centre for Diffraction Data (ICDD)*.

### 2.2.2. Microscopia Eletrónica de Varrimento

Durante o último século, tem-se desenvolvido uma larga variedade de métodos para caracterizar as superfícies fornecendo um conhecimento detalhado sobre a sua natureza físico-química. O método clássico para se obter este tipo de informação é a microscopia ótica. Contudo, surgiram três outras técnicas com mais resolução: a microscopia eletrónica de varrimento (SEM), a microscopia de efeito túnel (STM) e a microscopia de força atômica (AFM) (Skoog *et al.*, 2007).

Desde a sua criação há 70 anos atrás, o microscópio eletrónico de varrimento (SEM) evoluiu de um simples instrumento de uso limitado, com uma resolução de cerca de 50 nm, para uma ferramenta de computador equipado com uma resolução de cerca de 1 a 5 nm e uma vasta gama de aplicações. Actualmente, o SEM é um instrumento universal e multiuso em física, cristalografia, metalúrgica, química, biologia e tecnologia avançada.

O SEM é um dos instrumentos mais versáteis para a análise da estrutura (incluindo a topografia da superfície, a cristalografia e composição) dos materiais heterogêneos quer orgânicos quer inorgânicos numa escala nanométrica (nm) ou micrométrica ( $\mu\text{m}$ ). A popularidade do SEM é sustentada pela capacidade de obter imagens tridimensionais, tais como imagens de superfícies de um grande número de materiais. O principal uso do SEM é a obtenção de imagens topográficas na gama de ampliação entre 10 a 10 000x.

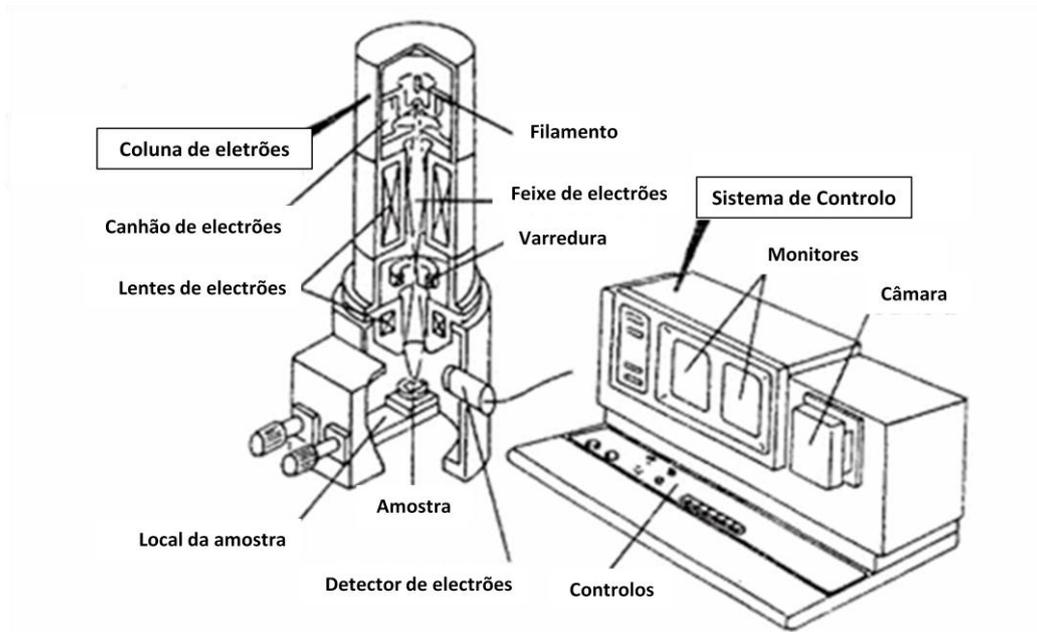
No SEM a área da amostra a ser observada é irradiada com um feixe de elétrons formando a imagem. Os tipos de sinal produzidos pela interação entre o feixe de elétrons e a amostra incluem os elétrons secundários, os elétrons retrodifundidos, os elétrons Auger, os raios X característicos e outros fótons de variadas energias (Goldstein *et al.*, 2003).

Os sinais mais importantes para a formação da imagem em SEM são dados pelos elétrons secundários e pelos elétrons retrodifundidos, porque interagem na zona superficial da amostra, fornecendo a topografia da superfície. A emissão de elétrons

secundários está confinada a uma pequena área perto da zona de impacto do feixe de eletrões, permitindo uma maior resolução da imagem que se deseja obter. A aparência tridimensional das imagens é dada pela grande profundidade de campo do microscópio eletrónico de varrimento.

No SEM são também emitidos, como resultado do bombardeamento por eletrões, raios X característicos. A análise da radiação X característica emitida pelas amostras pode conter informação qualitativa e quantitativa, permitindo obter a composição química da amostra em causa. Esta análise pode ser realizada em toda a zona visível da amostra ou localizada num diâmetro mínimo de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  permitindo a identificação de fases e defeitos.

Os dois principais componentes do SEM são a coluna de eletrões e o sistema de deteção do sinal e sistema de geração de imagem (Figura 2.5). A coluna de eletrões consiste no canhão de eletrões e duas ou mais lentes de eletrões e este sistema é responsável por gerar e direcionar o feixe eletrónico. Outra parte fundamental no SEM trata-se do sistema de vácuo que inclui a câmara onde é colocada a amostra.



**Figura 2.5. Componentes do microscópio eletrónico de varrimento (adaptado de Goldstein *et al.*, 2003)**

A imagem SEM é construída pelo varrimento de uma sonda finamente focada num padrão regular em toda a superfície da amostra.

Com o microscópio eletrônico de varrimento pode acoplar-se a técnica de espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS), a qual utiliza raios X que são emitidos da amostra durante o bombardeamento com o feixe de elétrons, com o objetivo de caracterizar a composição elementar.

Qualitativamente, através da identificação dos picos do espectro, recorrendo a bases de dados conhecidas, pode facilmente identificar o elemento químico a que pertence cada pico. O detetor de raios X quantifica o número de raios X emitidos em função da sua energia. Diferentes elétrons ocupam as suas lacunas de maneiras diferentes, produzindo diferentes quantidades de energia características, originando assim os tais picos característicos, permitindo uma análise semi-quantitativa da amostra (Goldstein *et al.*, 2003).

---

### *3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL*

---

### 3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

#### 3.1. Equipamento

As determinações eletroquímicas foram realizadas utilizando um Potencióstato/Galvanóstato AUTOLAB PGSTAT 128N (Eco Chemie) (Figura 3.1), acoplado a um computador pessoal e controlado por um programa NOVA, versão 1.7.



Figura 3.1. Potencióstato/Galvanóstato AUTOLAB PGSTAT 128N.

##### 3.1.1. Célula Eletroquímica

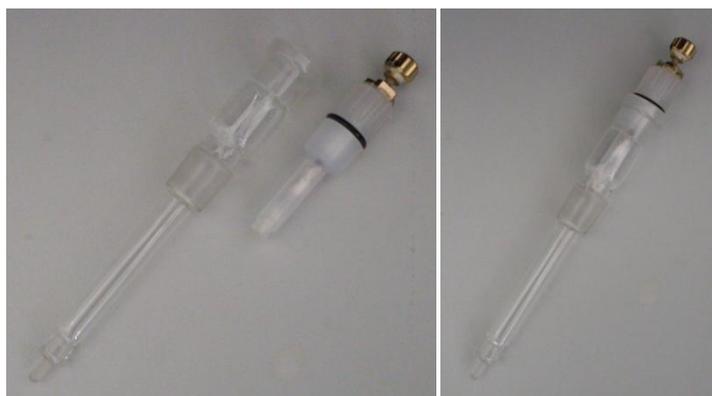
Todas as determinações eletroquímicas foram realizadas numa célula de vidro da marca METROHM (Figura 3.2), com a capacidade total de 150 mL ou 100 mL no caso das amostras, onde é introduzida a solução, um pequeno tubo para o seu desarejamento e o sistema de três elétrodos (elétrodo de referência, auxiliar e de trabalho), que se ligam ao potencióstato por cabos elétricos.



**Figura 3.2. Célula eletroquímica e sistema de três elétrodos.**

### 3.1.2. Eléttodos

As determinações voltamétricas foram realizadas utilizando um eléttrodo de referência Ag/AgCl da marca METROHM, com eletrólito interno de KCl 3M. O eléttrodo foi montado num vaso que, contendo 5 mL de eletrólito de suporte, serviu de ponte salina, também da marca METROHM (Figura 3.3). O conjunto do eléttrodo de referência e ponte salina foi montado no posto eletroquímico. Todos os potenciais apresentados futuramente são relativos ao potencial do eléttrodo Ag/AgCl/KCl (3M).



**Figura 3.3. Conjunto de eléttrodo de referência e ponte salina, desmontado e montado.**

Como eléttrodo de trabalho nas voltametrias foi utilizada uma placa de aço inoxidável com uma área total mergulhada de  $7 \text{ cm}^2$ . Para as cronoamperometrias o eléttrodo tinha uma área superior,  $16 \text{ cm}^2$ . O eléttrodo auxiliar utilizado foi uma chapa de

platina com uma área total de 20 cm<sup>2</sup> (Goodfellow, grau de pureza: 99.95%) (Figura 3.4).



**Figura 3.4.** À esquerda, eléctrodo auxiliar (chapa de platina) e à direita, eléctrodo de trabalho (chapa de aço inoxidável).

### 3.1.3. Difração de Raios X

Os depósitos de metal na placa de aço inoxidável foram analisados num difractómetro de Raios X de pós Bruker modelo D8 Advance.

### 3.1.4. Microscopia Electrónica de Varrimento

A análise morfológica e química dos depósitos de metal sobre a placa de aço inoxidável foram efetuadas no Microscópio Electrónico de Varrimento de pressão variável Hitachi, modelo 3700N acoplado a um espectrómetro de Raios X por dispersão de energias de marca Bruker, modelo XFlash 5010.

### 3.1.5. Equipamento auxiliar

As soluções e amostras foram homogeneizadas num banho de ultrassons Branson 2510. O pH das soluções e amostras foi controlado por um aparelho *Metrohm* pH/mV, Modelo 632, com um eléctrodo de pH de vidro.

A água Milli-Q utilizada na preparação das soluções aquosas foi obtida num sistema *Simplicity® UV, Millipore Corp., France*.

### 3.2. Materiais e Reagentes

As características, grau de pureza e os fabricantes dos reagentes utilizados neste trabalho são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Características e fabricante dos principais reagentes utilizados

Reagente	Fórmula Molecular	Massa Molar (g mol <sup>-1</sup> )	Grau de pureza (%)	Fabricante
Acetona	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58.08	99.5	José Manuel Gomes dos Santos, LDA (Odivelas, Portugal)
Ácido Clorídrico	HCl	36.46	37	Panreac Química S.A® (Barcelona, Espanha)
Ácido Nítrico	HNO <sub>3</sub>	63.01	p.a	Merck (Darmstadt, Alemanha)
Ácido Sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98.08	95-97	Merck (Darmstadt, Alemanha)
Cloreto de Sódio	NaCl	58.44	99.5	Panreac Química S.A® (Barcelona, Espanha)
Cloreto de Zinco	ZnCl <sub>2</sub>	136.29	97	General Product Reagent (England)
Nitrato de Sódio	NaNO <sub>3</sub>	84.99	p.a.	Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemanha)
Sulfato de Cádmio 8/3-hidratado	CdSO <sub>4</sub> .8/3H <sub>2</sub> O	256.52	99-101	Panreac Química S.A® (Barcelona, Espanha)
Sulfato de Cobre Pentahidratado	CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	249.64	99	José Manuel Gomes dos Santos (Odivelas, Portugal)
Sulfato de Magnésio Monohidratado	MnSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	169.02	99-101	Merck (Darmstadt, Alemanha)
Sulfato de Sódio Anidro	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142.04	99	Panreac Química S.A® (Barcelona, Espanha)

A amostra de lixiviado em estudo foi facultada por uma equipa de investigação do Departamento de Química da Universidade da Beira Interior, a qual foi responsável

por efetuar um tratamento prévio de eletrocoagulação à amostra para diminuição da carga orgânica. Esta amostra provém de uma amostra de lixiviado recolhida na Resistrela, empresa situada no Fundão e responsável pela gestão do Sistema Multimunicipal de Triagem, Recolha Seletiva, Valorização e Tratamento de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU's) dos 14 municípios que abrange servindo uma população de 221 195 habitantes.

Na tabela seguinte são apresentados alguns dos parâmetros de caracterização físico-química da amostra de lixiviado utilizada nos ensaios.

**Tabela 3.2. Parâmetros de caracterização físico-química da amostra de lixiviado utilizada nos ensaios.**

<b>Parâmetros Físico-Químicos</b>	
<b>pH</b>	5.84
<b>CQO (g L<sup>-1</sup>)</b>	4.7
<b>TOC (g L<sup>-1</sup>)</b>	2.1
<b>TN (g L<sup>-1</sup>)</b>	0.50
<b>Metais (mg L<sup>-1</sup>)</b>	
<b>Cu</b>	8.33 ± 0
<b>Cd</b>	0.25 ± 0
<b>Cr</b>	23.08 ± 0
<b>Fe</b>	36.50 ± 0.71
<b>Pb</b>	0
<b>Mn</b>	1.17 ± 0.10
<b>Zn</b>	9.01 ± 0.05

### **3.3. Ensaio prévios com soluções simples de iões metálicos (Cd, Cu, Mn e Zn)**

Na fase inicial deste trabalho, foram preparadas soluções aquosas contendo cada um dos metais Cd, Cu, Mn e Zn na concentração de 0.01M com o eletrólito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de

concentração 0.035M. O eletrodo de trabalho utilizado nesta fase foi a grafite e efetuaram-se apenas estudos de voltametria cíclica.

### **3.4. Ensaio de remoção do íon metálico cádmio**

Neste trabalho procedeu-se ao estudo da eletrodeposição do íon metálico cádmio em solução por cronoamperometria. Para tal procedeu-se ao estudo do comportamento eletroquímico deste metal em três eletrólitos diferentes correspondentes aos aniões mais abundantes verificados em lixiviados de aterros sanitários, efetuando-se previamente voltametrias cíclicas para selecionar o valor de potencial mais apropriado a aplicar posteriormente na deposição.

#### **3.4.1. Preparação de soluções sintéticas de cádmio**

Para efetuar o estudo do comportamento eletroquímico do íon metálico cádmio foram preparadas soluções aquosas do sal  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$  em balões volumétricos de 500 mL com concentrações distintas 0.01M, 0.001M e 0.0001M. Todas estas soluções continham em simultâneo o eletrólito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentração 0.035M. Nesta fase foi testado o pH 2 e pH 5.5.

Os estudos seguintes foram efetuados sempre com soluções aquosas de  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$  de concentração 0.001M com os três aniões: cloreto, sulfato e nitrato em separado com concentrações de 0.05M.

Posteriormente efetuou-se o mesmo estudo voltamétrico para o analito numa solução contendo os três aniões em simultâneo, adiante designada por mistura, em concentrações semelhantes às concentrações médias encontradas em amostras de lixiviado (Rodrigues, 2010) de forma a aferir sobre o processo num meio mais complexo. Assim, as concentrações escolhidas foram as seguintes:  $\text{Cl}^-$  0.1M,  $\text{SO}_4^{2-}$  0.005M e  $\text{NO}_3^-$  0.002M.

As soluções preparadas foram testadas a dois pH's, 3.5 e 5.5, aferidos com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{HCl}$  ou  $\text{HNO}_3$  0.1M.

As soluções usadas para os estudos eletroquímicos, quer de voltametria, quer de cronoamperometria foram soluções iguais; após a realização das voltametrias mudou-se a solução para outra igual e realizou-se uma cronoamperometria.

#### 3.4.2. Preparação das amostras de lixiviado

Nos ensaios preliminares do comportamento eletroquímico do ião metálico cádmio em aço inoxidável (*Secção 4.2*) verificou-se que à concentração de 0.0001M em cádmio seria difícil fazer um estudo eletroquímico nas condições experimentais disponíveis. Uma vez que a concentração de cádmio presente na amostra de lixiviado é desta ordem de grandeza optou-se por efetuar a dopagem da amostra com o sal  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$  de concentração 0.001M.

A amostra foi colocada no ultrassons durante 15 minutos antes de cada ensaio. Para aferir o pH a 3.5 e a 5.5, utilizou-se HCl 0.1M.

Após este procedimento estudou-se o comportamento eletroquímico de igual forma às soluções sintéticas.

#### 3.4.3. Condições experimentais dos estudos eletroquímicos (voltametrias e cronoamperometrias)

Para as determinações eletroquímicas foram colocados 150 mL de solução ou 100 mL de amostra na célula eletroquímica. Após o condicionamento da célula foram colocados o elétrodo auxiliar, o elétrodo de referência montado na ponte salina e efetuou-se o desarejamento da solução em estudo com azoto purificado (tipo C-50 da marca Gasin, com pureza de 99.995% e  $\text{O}_2 < 4$  ppm) durante 20 minutos de forma a impedir que o oxigénio interfira quer por poder ser reduzido electroquimicamente quer pelo poder oxidante que pode ter no sistema em estudo.

Para a preparação do elétrodo de trabalho, a placa de aço inoxidável foi sujeita a um polimento com uma lixa adequada, lavada com acetona e água bidestilada e bem seca. No caso das cronoamperometrias a placa de aço inoxidável foi ainda sujeita a um banho de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de forma a provocar a porosidade da superfície e promover a aderência do depósito.

De forma a avaliar o comportamento do metal em cada eletrólito e, posteriormente, na mistura sintética e amostras foi utilizada a voltametria cíclica (CV) e, finalmente para a sua deposição foi utilizada a técnica de cronoamperometria.

As condições experimentais utilizadas na voltametria cíclica encontram-se descritas resumidamente na Tabela 3.3.

**Tabela 3.3. Condições experimentais utilizadas na voltametria cíclica**

<b>Parâmetro</b>	<b>Condição experimental</b>
Tempo de equilíbrio (s)	1
Potencial inicial (V)	- 0.5
Potencial de inversão (V)	- 0.8, - 0.9, - 1.0, - 1.1
Potencial final (V)	- 0.5
Degrau de potencial (mV)	2.44
Velocidade (mV/s)	5 - 30

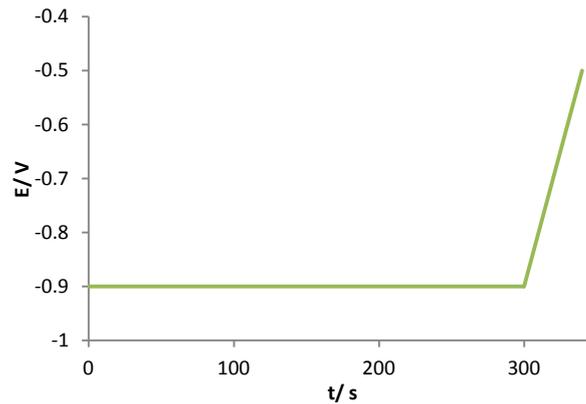
Na cronoamperometria de curta de curta duração procedeu-se à aplicação de diferentes valores de potencial e na sequência desta, realizaram-se voltametrias lineares anódicas que definiram picos de redissolução do Cd anteriormente depositado e permitem avaliar a carga associada aos depósitos de Cd.

As condições experimentais utilizadas nesta técnica encontram-se descritas resumidamente na Tabela 3.4. Na Figura 3.5 apresenta-se o perfil de potencial aplicado nestes estudos.

**Tabela 3.4. Condições experimentais utilizadas na cronoamperometria**

<b>Parâmetro</b>	<b>Condição experimental</b>
Potencial aplicado (V)	-0.88; -0.90; -0.92; -0.95
Tempo de equilíbrio (s)	0
Duração (s)	300 <sup>a</sup> ; 3600 <sup>b</sup>
Intervalo de tempo (s)	0.1
Nº de pontos registados	3000 <sup>a</sup> ; 36000 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>cronoamperometria de curta duração; <sup>b</sup>cronoamperometria de longa duração



**Figura 3.5. Perfil-tipo do potencial aplicado nas cronoamperometrias de curta duração seguidas de voltametria de varrimento linear.**

#### 3.4.4. Análise dos depósitos sobre os elétrodos – Caracterização estrutural (DRX), morfológica (SEM) e química (EDS)

Sendo o objetivo deste trabalho a remoção de cádmio num meio complexo como é o caso dos lixiviados provenientes de aterros sanitários foi necessário fazer a caracterização da contribuição de cada anião para a eletrodeposição catódica deste ião metálico.

A análise estrutural dos depósitos nas placas de aço inoxidável foi realizada por Difração de Raios X, traçando difratogramas entre valores de 20 e 80 °/2θ, com um passo de 0.02 °/2θ e a uma velocidade de 0.8 s/ passo.

Procedeu-se à identificação das fases dos depósitos por comparação dos difratogramas experimentais com os dos ficheiros da base de dados de difração de raios X, referente ao *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)*.

A análise morfológica dos depósitos foi realizada por SEM/EDS, obtendo-se imagens com várias ampliações usando um feixe primário de eletrões com 20 keV. A aquisição das micrografias baseou-se na deteção de eletrões secundários.

---

#### *4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS*

---

## 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 4.1. Estudo da eletrodeposição de metais pesados a partir de soluções simples dos seus iões

A primeira parte deste capítulo consistiu no estudo exploratório do comportamento eletroquímico de vários metais. Apresentam-se resultados experimentais, tratamento e discussão dos mesmos, referentes aos ensaios de eletrodeposição dos metais Cd, Cu, Mn e Zn, a partir de soluções aquosas de cada um dos iões metálicos correspondentes.

Ao longo deste capítulo os potenciais indicados são referentes ao eléctrodo de referência utilizado, o eléctrodo Ag/AgCl, KCl (3M), o qual apresenta um potencial de 0.208V vs o eléctrodo normal de hidrogénio (NHE).

Tendo em atenção que o eléctrodo de aço inoxidável é polarizável num intervalo de potencial muito específico efetuou-se este estudo no eléctrodo de grafite traçando voltametrias cíclicas das soluções aquosas dos vários metais a uma velocidade de varrimento de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . Na Figura 4.1 são apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos.

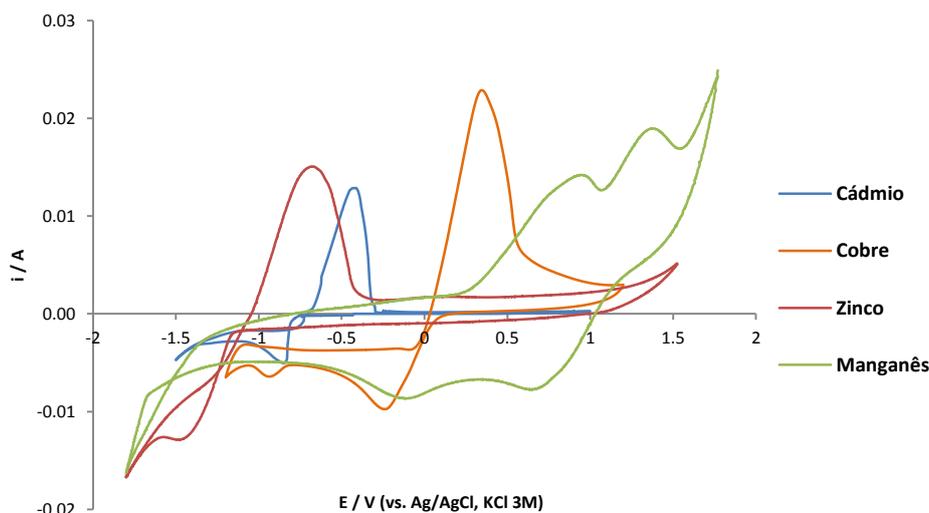


Figura 4.1. Voltamogramas cíclicos obtidos em grafite com  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$  0.001M +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.035M (—),  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0.01M +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.035M (—),  $\text{ZnCl}_2$  0.01M +  $\text{NaCl}$  0.035M (—)  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0.01M +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.035M (—). pH = 3.5. Velocidade de varrimento =  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Este estudo permitiu avaliar posteriormente qual ou quais os metais que se poderiam remover por eletrodeposição em aço inoxidável através do conhecimento dos seus potenciais de deposição e redissolução.

Analisando o voltamograma cíclico obtido para o ião metálico cádmio verifica-se que ocorre redução catódica a  $-0.81\text{V}$ , passando de Cd (II) dissolvido a Cd metálico como é descrito na equação seguinte (Bard *et al.*, 1985):



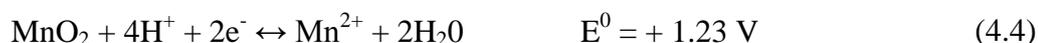
Ao inverter o potencial observa-se o processo de cruzamento característico dos fenómenos de nucleação e crescimento e, posteriormente, é definido o pico de oxidação a  $-0.46\text{V}$  que nos indica, assim, a eletrodeposição durante o varrimento catódico seguida da redissolução do metal no varrimento anódico.

No caso do estudo voltamétrico com a solução de cobre verifica-se que a eletrodeposição ocorre em dois passos, o primeiro passo a  $-0.23\text{V}$  corresponde à redução do Cu (II) a Cu (I) como é descrito na Equação 4.2 e o segundo passo ocorre a cerca de  $-0.93\text{V}$  e é causado pela redução do Cu (I) a Cu metálico (Equação 4.3) (Bard *et al.*, 1985).



A complexação do Cu (I) com o sulfato conduz à estabilização de uma forma monovalente e por isso ocorrem dois passos. Na região de corrente anódica a reoxidação do cobre metálico ocorre num único passo.

O estudo voltamétrico do manganês traduziu-se num voltamograma relativamente complexo, reflexo da multiplicidade de estados de oxidação deste elemento. Desta forma observamos um primeiro pico catódico a cerca de  $+0.70\text{V}$  e um segundo pico catódico a  $-0.1\text{V}$ . O primeiro pico catódico refere-se à redução do Mn (IV) a Mn (II) de acordo com a equação (Bard *et al.*, 1985):



O segundo pico catódico refere-se à redução do O<sub>2</sub> em meio ácido, uma vez que houve formação de oxigénio no limite anódico.

Ao inverter o potencial observa-se um cruzamento característico dos fenómenos de nucleação e crescimento dos depósitos e posteriormente são definidos dois picos anódicos a +0.9V e a +1.3V.

Os picos anódicos correspondem provavelmente às oxidações do Mn<sup>2+</sup> a Mn<sup>4+</sup> e a Mn<sup>3+</sup> associadas às equações de redução 4.4 e 4.5 (Bard *et al.*, 1985):



No caso da redução do zinco (aproximadamente -1.45V) ocorre simultaneamente com a evolução do hidrogénio, processos representados pelas Equações 4.6 e 4.7 (Bard *et al.*, 1985).



Ao inverter o potencial verificou-se o cruzamento característico dos fenómenos de nucleação e crescimento e um pico anódico a -0.7V que sugere a ocorrência da eletrodeposição de zinco durante o varrimento catódico seguida da redissolução do metal no varrimento anódico.

Podemos afirmar através da Figura 4.1 que seria possível nestas condições experimentais depositar seletivamente cada ião metálico no eléctrodo de grafite. Contudo, o objetivo deste estudo consiste em usar um eléctrodo de trabalho mais resistente, o aço inoxidável, o qual tem a limitação de oxidar a potenciais superiores a -0.5V e, além disso a evolução do hidrogénio neste eléctrodo ocorre a potenciais menos catódicos/negativos do que, por exemplo, no de carbono vítreo. Embora a evolução do hidrogénio não afete a pureza do depósito pode afetar significativamente a quantidade de carga utilizada para o processo de deposição ao aplicar alguma dessa carga no processo paralelo.

Analisando todos estes aspetos e tendo em atenção a toxicidade e impacto ambiental de cada um dos iões metálicos selecionou-se o cádmio para efetuar estudos mais desenvolvidos estudando parâmetros como o pH e concentração e, por sua vez,

avaliar de que forma determinados aniões presentes numa solução sintética influenciam a deposição deste metal pesado com vista a analisar uma amostra de lixiviado.

## **4.2. Estudo preliminar do comportamento eletroquímico do ião metálico cádmio em aço inoxidável**

Para os estudos seguintes utilizou-se sempre o aço inoxidável como elétrodo de trabalho.

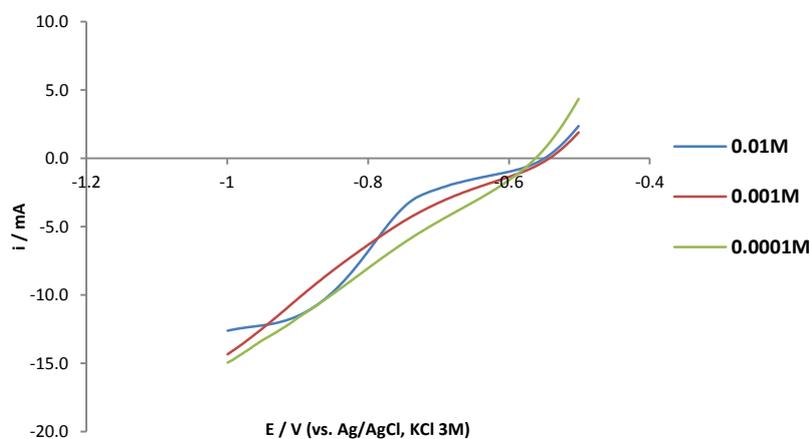
Como o objetivo é utilizar a eletrodeposição como forma de remover metais de amostras de lixiviados, onde a concentração é de algumas miligramas por litro, procurou-se neste trabalho minimizar a concentração de cádmio em solução nos estudos eletroquímicos. Por outro lado, numa perspetiva de aplicar esta técnica a amostras reais era importante estabelecer a sua eficácia a um pH tão próximo quanto possível do real. Assim, foi também feito um estudo quanto ao efeito do pH.

### **4.2.1. Efeito da concentração e pH**

Nesta etapa do estudo avaliou-se de que forma a concentração do ião metálico cádmio influencia a sua resposta eletroquímica. Realizaram-se voltametrias lineares usando sempre o mesmo eletrólito e três diferentes concentrações de sulfato de cádmio. Os limites aplicados na voltametria foram escolhidos tendo em conta a zona de estabilidade do elétrodo de trabalho, o aço inoxidável. Assim, o potencial inicial foi -0.5V e o potencial final de -1.0V (Figura 4.2) ou de -1.2V (Figura 4.3). Podemos verificar que a concentração afeta muito a resposta voltamétrica de um elemento. Foram testados três valores de pH (2, 5.5 e 7). No entanto, verificou-se que a pH=7 ocorria a formação de espécies coloidais brancas e posterior precipitação que se atribuiu à formação de hidróxidos de cádmio. Assim, abandonou-se o prosseguimento do estudo a pH=7.

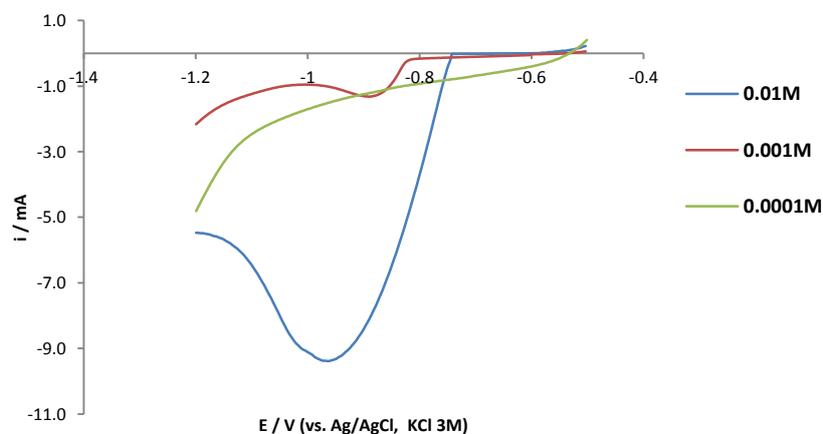
A pH = 2 (Figura 4.2), o aço inoxidável apenas mostrou sensibilidade à concentração mais elevada. Aquando da realização destes ensaios observou-se a formação de grande quantidade de gás hidrogénio junto do elétrodo de trabalho.

Atribuiu-se estes dois factos ao facto de o pH mais baixo favorecer a evolução do hidrogénio e esse processo vai esconder a resposta do processo de redução do Cd.



**Figura 4.2. Voltamogramas lineares em aço inoxidável a pH = 2 com CdSO<sub>4</sub> 0.01M + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.035M (—), CdSO<sub>4</sub> 0.001M + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.035M (—) e CdSO<sub>4</sub> 0.0001M + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.035M (—). Velocidade de varrimento = 10 mVs<sup>-1</sup>.**

Na Figura 4.3 são apresentados os voltamogramas obtidos a pH=5.5 que mostraram que no aço inoxidável, às concentrações de 0.01M e 0.001M de cádmio está definido um pico, enquanto, para a concentração de 0.0001M aparece um aumento de corrente catódica sem definição de um pico. Observa-se então que, com a diminuição da concentração de cádmio, diminui drasticamente a intensidade de  $I_{pc}$  e que à concentração de 0.0001M será já difícil fazer um estudo eletroquímico nas condições experimentais disponíveis.



**Figura 4.3. Voltamogramas lineares em aço inoxidável a pH = 5.5 com CdSO<sub>4</sub> 0.01M + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.035M (—), CdSO<sub>4</sub> 0.001M + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.035M (—) e CdSO<sub>4</sub> 0.0001M + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.035M (—).**

Assim, após esta análise optou-se por estudar soluções de cádmio na concentração de 0.001M. Em relação ao pH, concluiu-se que este deveria ser superior a 2. Nos ensaios seguintes optou-se pelos valores de pH=5.5 e pH=3.5. O valor 5.5 é o valor do pH de uma solução de CdSO<sub>4</sub> 0,001M. Optou-se por um segundo valor de pH duas unidades abaixo desse.

Selecionado o metal a estudar e algumas condições experimentais, os estudos seguintes baseiam-se na avaliação do comportamento eletroquímico deste ião metálico em três eletrólitos diferentes em separado, aferindo sobre a influência de cada um na eletrodeposição de cádmio.

### **4.3. Estudos de voltametria cíclica para o cádmio**

De forma a estudar a eletrodeposição do cádmio efetuaram-se ensaios eletroquímicos deste com diferentes aniões tais como o sulfato, cloreto e nitrato, em aço inoxidável, avaliando a influência destes no processo de deposição. Para ter um maior conhecimento sobre o comportamento do cádmio nos diferentes eletrólitos, numa fase inicial, fizeram-se ensaios deste ião metálico na concentração de 0.001M em cada um dos sistemas em separado, todos estes à mesma concentração de 0.05M, traçando voltametrias cíclicas.

Posteriormente efetuou-se o mesmo estudo voltamétrico para o analito na mistura (Cl<sup>-</sup> 0.1M, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0.005M e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 0.002M). Dado que o anião maioritário nesta solução complexa é o anião Cl<sup>-</sup> efetuou-se um estudo em paralelo com o meio Cl<sup>-</sup> de concentração 0.1M para avaliar quais os maiores interferentes no processo de deposição do cádmio. Por fim, foi analisado o comportamento do cádmio numa amostra real de lixiviado. Todos os estudos foram efetuados a dois pH's, 3.5 e 5.5.

### 4.3.1. Efeito do limite catódico

#### 4.3.1.1. Estudo dos diferentes eletrólitos

Inicialmente fez-se o estudo do limite catódico aplicando a cada voltametria cíclica um limite catódico sucessivo.

As Figuras 4.4, 4.5 e 4.6 mostram os voltamogramas cíclicos obtidos para o cádmio nos sistemas sulfato, cloreto e nitrato, respetivamente, mostrando os consecutivos potenciais catódicos aplicados (-0.8V, -0.9V, -1.0V e -1.1V) e o comportamento a pH = 3.5 (a) e pH = 5.5 (b).

Em termos qualitativos verifica-se facilmente que os sistemas com os eletrólitos de cloreto e sulfato têm um comportamento semelhante, enquanto o eletrólito de nitrato origina um comportamento substancialmente diferente.

Na zona de inversão do potencial verifica-se um cruzamento indicativo da formação de centros estáveis de nucleação e crescimento, na superfície do substrato, característicos do chamado fenómeno de nucleação.

O pico anódico é atribuído à oxidação do Cd metálico a Cd (II) solúvel. No caso dos meios sulfato e cloreto está centrado a cerca de -0.65V e no meio nitrato verifica-se um pico muito subtil a -0.67V. Após o pico anódico a corrente aproxima-se de zero indicando que a maioria de cádmio depositado foi removida da superfície do substrato.

O pH mais ácido tem o efeito de tornar menos negativo o potencial a que ocorre a evolução do hidrogénio, uma vez que os voltamogramas (a), a pH = 3.5, são indicativos do início da evolução de hidrogénio (descrita pela Equação 4.7) enquanto a pH = 5.5 tal não acontece com tanta evidência.

Em todos os meios, no que diz respeito ao limite -0.8V, verifica-se pelos voltamogramas cíclicos nas Figuras 4.4, 4.5 e 4.6 que o pico catódico ainda não está completamente formado, ou seja  $E_{pc} > -0.8V$ . O pico anódico correspondente é um pico muito pequeno quando comparado com os picos anódicos dos limites catódicos mais negativos, o que é indicativo de que o processo de eletrodeposição se iniciou no varrimento catódico, embora em menor extensão.

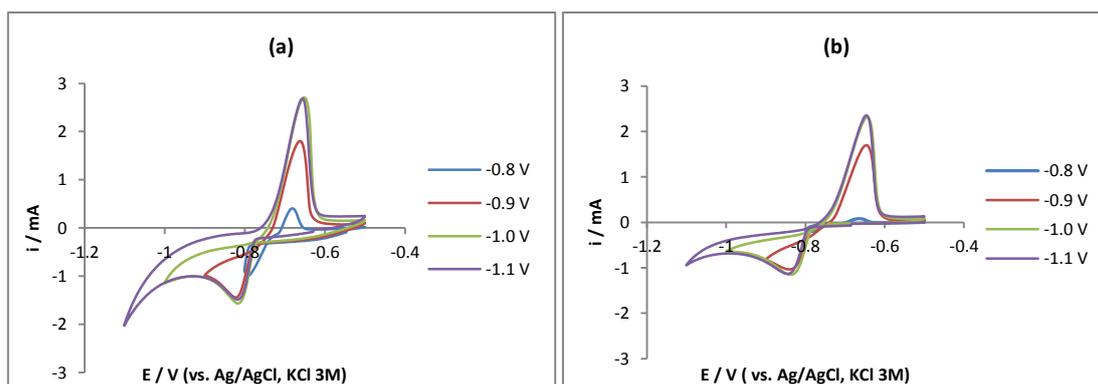


Figura 4.4. Voltamogramas cíclicos no eléctrodo de aço inoxidável com  $\text{CdSO}_4$  0.001M +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.05M que mostram o efeito do limite catódico aos dois pH's testados: a) pH 3.5 e b) 5.5. Velocidade de varrimento =  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

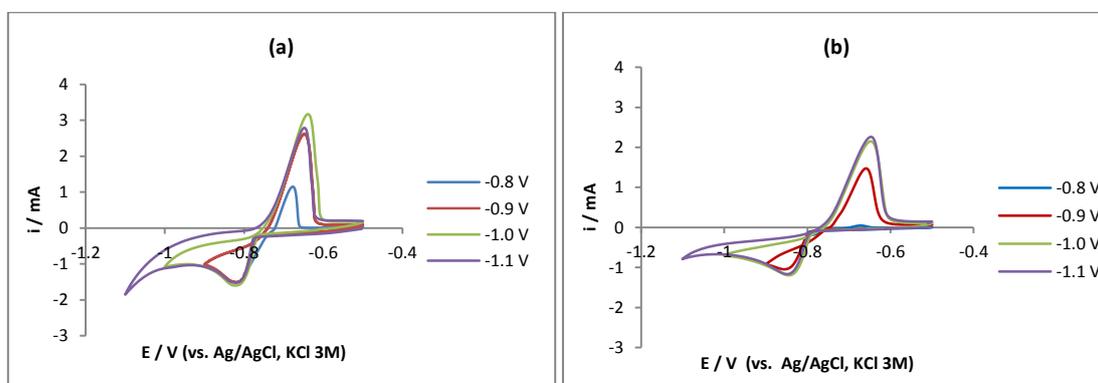


Figura 4.5. Voltamogramas cíclicos no eléctrodo de aço inoxidável com  $\text{CdSO}_4$  0.001M +  $\text{NaCl}$  0.05M que mostram o efeito do limite catódico aos dois pH's testados: a) pH 3.5 e b) 5.5. Velocidade de varrimento =  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

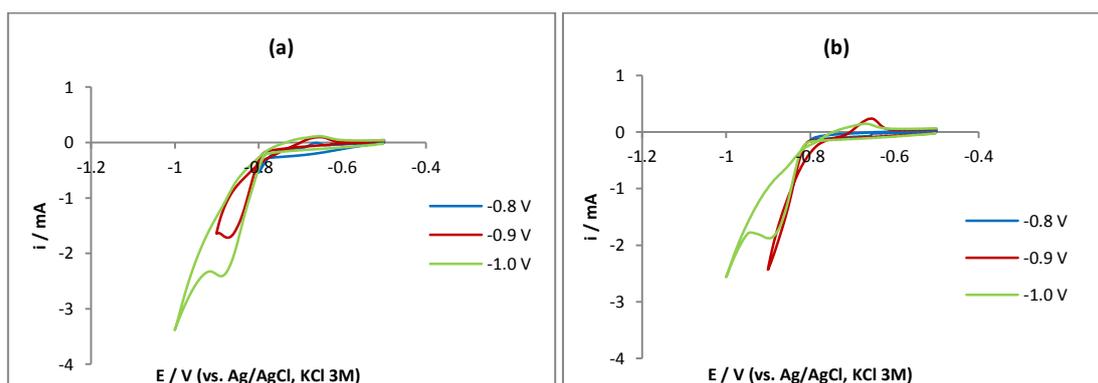


Figura 4.6. Voltamogramas cíclicos no eléctrodo de aço inoxidável com  $\text{CdSO}_4$  0.001M +  $\text{NaNO}_3$  0.05M que mostram o efeito do limite catódico aos dois pH's testados: a) pH 3.5 e b) 5.5. Velocidade de varrimento =  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Os restantes limites catódicos estão para além do pico de deposição do cádmio (pico catódico). O pico anódico tem intensidade crescente até  $E = -1.0V$ . Este facto ocorre porque o sistema se encontra mais tempo a potenciais suficientemente negativos para que se dê a deposição e, portanto continua a ocorrer após o  $E_{pc}$  (potencial de pico catódico), aumentando a quantidade de Cd que depois irá ser redissolvida no varrimento anódico. No entanto, para o limite catódico de  $-1.1V$  ocorrem situações em que o pico catódico e anódico são inferiores o que indica a presença de outros processos catódicos paralelos que prejudicam o rendimento de redução do cádmio e gerando depois na redissolução um pico menos intenso. Este facto reforça a ideia de que a evolução do  $H_2$  é um dos processos paralelos.

Na Tabela 4.1 são apresentados os valores de potencial de pico catódico ( $E_{pc}$ ) e de potencial de pico anódico ( $E_{pa}$ ) para cada um dos sistemas.

**Tabela 4.1. Valores de potencial referentes ao pico catódico e pico anódico observados em cada limite catódico aplicado em cada sistema e pH em estudo.**

Meio		Limite -0.9V		Limite -1.0V		Limite -1.1V	
		$E_{pc}$ (V)	$E_{pa}$ (V)	$E_{pc}$ (V)	$E_{pa}$ (V)	$E_{pc}$ (V)	$E_{pa}$ (V)
$SO_4^{2-}$	pH 3.5	-0.82	-0.66	-0.82	-0.65	-0.81	-0.66
	pH 5.5	-0.84	-0.65	-0.83	-0.64	-0.83	-0.65
$Cl^-$	pH 3.5	-0.82	-0.65	-0.82	-0.64	-0.82	-0.65
	pH 5.5	-0.86	-0.66	-0.84	-0.65	-0.84	-0.65
$NO_3^-$	pH 3.5	-0.87	-0.65	-0.89	-0.66	n.d.	n.d.
	pH 5.5	n.d.	-0.66	-0.90	-0.67	n.d.	n.d.

n.d. – não definido

Verifica-se que de uma forma geral, para os meios sulfato e cloreto não se observam grandes diferenças no  $E_{pc}$  e  $E_{pa}$  ao aplicar-se sucessivos limites catódicos (Tabela 4.1). No caso do pH 3.5 para estes dois meios o pico catódico ocorre a cerca de  $-0.82V$ . Enquanto a pH 5.5 observa-se uma ligeira diferença, pois a meio sulfato o pico ocorre a  $-0.83V$  e no meio cloreto  $-0.84V$ .

O meio nitrato foi aquele onde se verificaram as principais diferenças, pois a formação do pico catódico ocorre em valores de potencial mais negativos (-0.87V, -0.89V e -0.90V) do que os obtidos nos outros sistemas, observando-se um rápido aumento da corrente catódica, indicativo que a evolução do H<sub>2</sub> ocorre a potenciais menos negativos neste meio. Por outro lado, o respetivo pico anódico tem intensidade substancialmente inferior e, em algumas condições, é mesmo inexistente. Este facto deve-se à possível formação de hidróxidos de Cd que se depositam no eléctrodo e, por sua vez, vão inibir a redissolução do metal no varrimento anódico originando picos de muito menor intensidade de corrente (Bard *et al.*, 1985). Também o facto de a evolução do hidrogénio ocorrer com maior intensidade contribui para este fenómeno.

Os potenciais a que ocorrem os processos eletroquímicos (E) tomam os valores dados pela lei de Nernst. São calculados a partir dos valores do potencial de referência tomando em consideração também as condições experimentais (Ramos *et al.*, 2001). Desta forma, o potencial associado à redução do Cd é dado por:

$$E = -0.403 + 0.0295 \log [\text{Cd}^{2+}] \quad (4.8)$$

Onde -0.403 V é o valor do potencial padrão de redução do par Cd<sup>2+</sup>/Cd. Admitindo que [Cd<sup>2+</sup>] = 0.001M e que E<sup>0</sup><sub>ref</sub> (Ag/AgCl, KCl 3M) = - 0.208V vem para este sistema que:

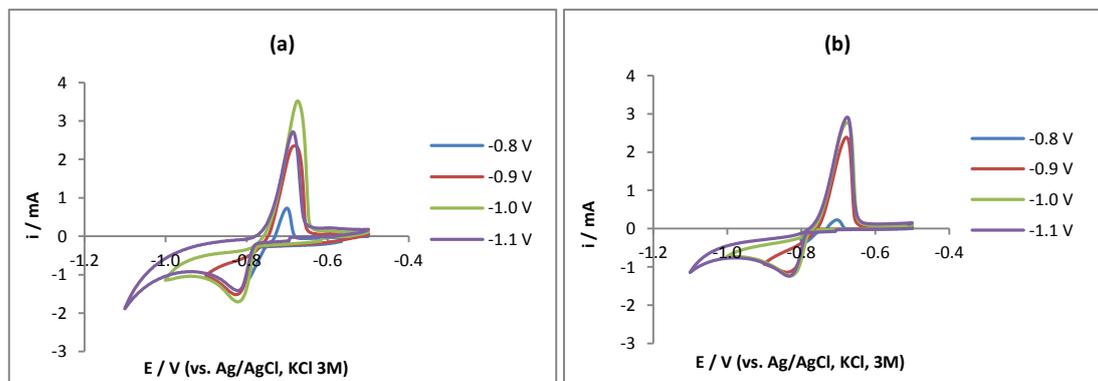
$$E = -0.6995\text{V vs Ag/AgCl, KCl 3M} \quad (4.9)$$

O E<sub>pc</sub> em meio sulfato apresenta um valor cerca de 112 mV (pH 3.5) e 137 mV (pH 5.5) mais negativo do que o E (potencial de equilíbrio) estimado na Equação 4.9. No caso do meio cloreto, o E<sub>pc</sub> toma o valor de cerca de 123 mV a pH 3.5 e 147 mV a pH 5.5 mais negativo que o potencial de equilíbrio. Em meio nitrato, esta diferença é maior, pois o E<sub>pc</sub> é 180 mV (pH 3.5) e 181 mV (pH 5.5) mais negativo que o potencial em questão.

Verifica-se que em geral a pH mais elevado o desvio de E<sub>pc</sub> experimental relativamente ao potencial termodinâmico é superior, facto que é observável nos três sistemas eletrolíticos.

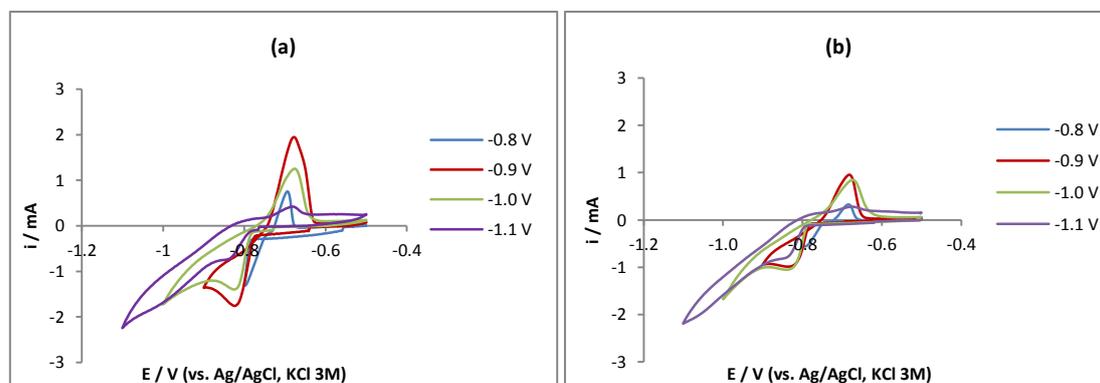
## 4.3.1.2. Estudo da mistura dos três eletrólitos

As Figuras 4.7 e 4.8 representam os típicos voltamogramas cíclicos obtidos para a deposição do cádmio em meio cloreto 0.1M e na mistura dos três aniões, referentes ao estudo do limite catódico.



**Figura 4.7.** Voltamogramas cíclicos no elétrodo de aço inoxidável com  $\text{CdSO}_4$  0.001M + NaCl 0.1M que mostram o efeito do limite catódico aos dois pH's testados: a) pH 3.5 e b) pH 5.5. Velocidade de varrimento =  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

É possível observar que o cádmio em meio cloreto 0.1M tem um comportamento semelhante ao meio cloreto 0.05M, anteriormente estudado.



**Figura 4.8.** Voltamogramas cíclicos no elétrodo de aço inoxidável com  $\text{CdSO}_4$  0.001M + NaCl 0.1M +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.005M +  $\text{NaNO}_3$  0.002M, que mostram o efeito do limite catódico aos dois pH's testados: a) pH 3.5 e b) pH 5.5. Velocidade de varrimento =  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

A mistura, apesar do anião cloreto ser o anião maioritário, apresenta um perfil muito diferente do perfil apresentado pelo sistema onde o eletrólito é apenas o cloreto.

Na Tabela 4.2 são apresentados os potenciais observados de pico catódico e pico anódico nos dois sistemas em análise.

**Tabela 4.2. Valores de potencial referentes ao pico catódico e pico anódico observados em cada limite catódico aplicado no meio cloreto 0.1M e mistura dos três eletrólitos.**

Meio		Limite -0.9V		Limite -1.0V		Limite -1.1V	
		E <sub>pc</sub> (V)	E <sub>pa</sub> (V)	E <sub>pc</sub> (V)	E <sub>pa</sub> (V)	E <sub>pc</sub> (V)	E <sub>pa</sub> (V)
Cl <sup>-</sup> 0.1M	pH 3.5	-0.83	-0.68	-0.82	-0.67	-0.82	-0.69
	pH 5.5	-0.84	-0.68	-0.83	-0.68	-0.83	-0.68
Mistura	pH 3.5	-0.82	-0.68	-0.82	-0.68	-0.83	-0.68
	pH 5.5	-0.84	-0.68	-0.84	-0.67	n.d.	-0.68

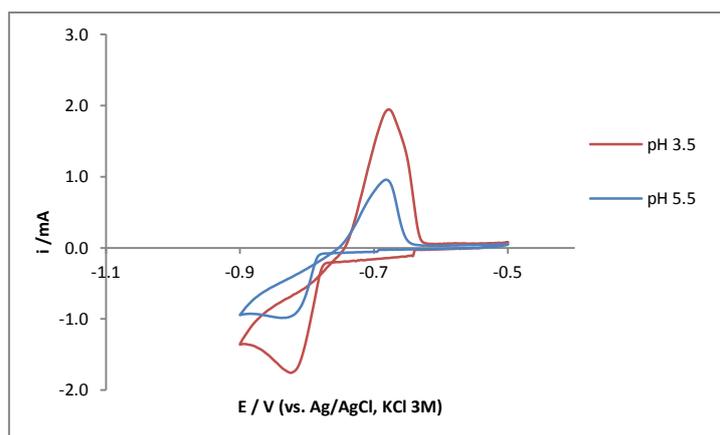
n.d. – não definido

Quando se aplica um potencial superior a -0.9V o pico catódico fica menos intenso e o pico anódico tende a desaparecer, comportamento que é semelhante ao observado na análise da solução contendo o eletrólito de nitrato. Além disso, a evolução do hidrogénio começa a concorrer mais cedo do que no meio cloreto em separado.

O facto do processo de deposição de Cd se dar em simultâneo com a formação de H<sub>2</sub> (Equação 4.7), com a conseqüente formação de iões OH<sup>-</sup> poderá dar origem à formação local de hidroxocomplexos que serão responsáveis pelos picos catódicos que se observam nas Figuras 4.8 (a) e (b) a cerca de -1.0V de acordo com as equações (Bard *et al.*, 1985):



O pH apesar de não influenciar os valores de potencial dos fenómenos de redução e oxidação ocorridos influencia fortemente a intensidade de corrente dos picos, como se pode ver mais concretamente na Figura 4.9, na qual se observa que o pH 3.5 favorece a eletrodeposição do cádmio na mistura dos três eletrólitos e, conseqüentemente, também a sua redissolução quando comparado com o pH 5.5, em que os picos apresentam menor intensidade de corrente.

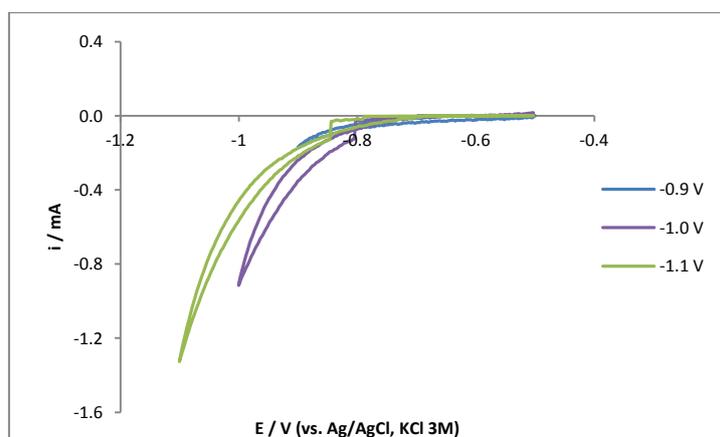


**Figura 4.9. Voltamogramas cíclicos obtidos para a deposição de cádmio 0.001M na mistura a diferentes pH's: (—) 3.5 e (—) 5.5.**

De igual forma foram calculados os valores da diferença entre o potencial de equilíbrio (Equação 4.9) e o  $E_{pc}$  de cádmio obtido no meio cloreto 0.1M e na mistura. Para o meio cloreto 0.1M, o  $E_{pc}$  é 124 mV (pH 3.5) e 135 mV (pH 5.5) mais negativo que o potencial de equilíbrio, enquanto para a mistura, o  $E_{pc}$  é 128 mV (pH 3.5) e 139 mV (pH 5.5) mais negativo que o potencial em questão. Como se verifica não existem grandes diferenças entre estes dois meios, sendo que a pH 5.5 esta diferença é superior que a pH 3.5.

#### 4.3.1.3. Estudo da deposição de Cd a partir de uma amostra de lixiviado dopada

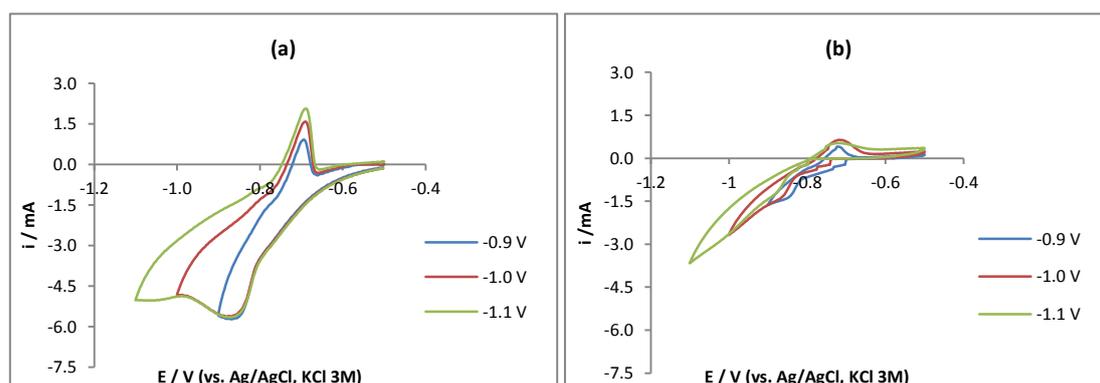
De seguida apresenta-se o estudo do limite catódico com os respetivos voltamogramas cíclicos obtidos para a amostra de lixiviado a pH natural.



**Figura 4.10. Voltamogramas cíclicos obtidos no eléctrodo de aço inoxidável para a amostra de lixiviado não dopada que mostram o efeito do limite catódico. Velocidade de varrimento = 10 mVs<sup>-1</sup>**

Como se verifica através da Figura 4.10, não se observa nenhum pico de redução ou oxidação neste sistema. Apenas se verifica o aumento da intensidade de corrente catódica correspondente à evolução de hidrogénio.

A mesma amostra foi dopada com sulfato de cádmio de concentração 0.001M e foram estudados os dois pH's, 3.5 e 5.5. Desta forma, apresentam-se os voltamogramas cíclicos obtidos a pH 3.5 e a pH 5.5 para amostra de lixiviado dopada.



**Figura 4.11.** Voltamogramas cíclicos obtidos para a amostra de lixiviado dopada com  $\text{CdSO}_4$  0.001M que mostram os efeitos do limite catódico. (a) pH 3.5 e (b) pH 5.5. Velocidade de varrimento =  $10 \text{ mVs}^{-1}$ .

Observa-se a redução de cádmio e posterior oxidação no elétrodo de aço inoxidável em ambos os pH's, embora se verifique que o pH influencia fortemente o comportamento eletroquímico do ião metálico cádmio na amostra de lixiviado. Enquanto, a pH mais ácido os picos são bem definidos e mais acentuados e tem o comportamento mais reprodutível a pH mais básico tal não se observa. O pH 5.5 mostra algumas semelhanças com a mistura sintética contendo os três aniões maioritários e com o meio nitrato estudado em separado. Na tabela em seguida são apresentados os valores de potencial dos picos catódicos e anódicos observados em cada pH.

**Tabela 4.3.** Valores de potencial referentes ao pico catódico e anódico observados em cada limite catódico para a amostra real dopada com  $\text{CdSO}_4$  0.001M.

pH amostra real	Limite -0.9V		Limite -1.0V		Limite -1.1V	
	$E_{pc}$ (V)	$E_{pa}$ (V)	$E_{pc}$ (V)	$E_{pa}$ (V)	$E_{pc}$ (V)	$E_{pa}$ (V)
3.5	-0.85	-0.69	-0.87	-0.69	-0.87	-0.69
5.5	-0.86	-0.72	-0.87	-0.72	-0.89	-0.71

Como podemos verificar em ambos os valores de pH, o processo de redução de Cd (II) ocorre a potenciais ligeiramente mais negativos do que os observados para as soluções estudadas anteriormente. Embora estes valores sejam semelhantes aos obtidos com o meio nitrato. O processo de oxidação ocorre também a potenciais mais negativos, tal como acontece com a mistura dos três eletrólitos.

De igual forma foi determinada a diferença entre o potencial de equilíbrio e o  $E_{pc}$ . Na amostra a pH 3.5 obteve-se um  $E_{pc}$  de 172 mV mais negativo que o E e a pH 5.5 uma diferença de 171 mV, valores que se aproximam dos observados no meio nitrato.

#### 4.3.1.4. Determinação das cargas em função do limite catódico

Foram calculadas as cargas referentes ao pico catódico e anódico e a respetiva razão  $Q_A/Q_C$ , a qual se apresenta em função do limite catódico para cada meio em que se encontra o cádmio. Os valores das cargas foram obtidos por integração das curvas experimentais dos voltamogramas. A relação entre corrente elétrica, carga elétrica e tempo é dada por:

$$Q = \int I \cdot dt \quad (4.12)$$

Na voltametria, temos que o potencial que aparece em abcissa é também função do tempo, ou seja:

$$E = E_0 + vt \quad (4.13)$$

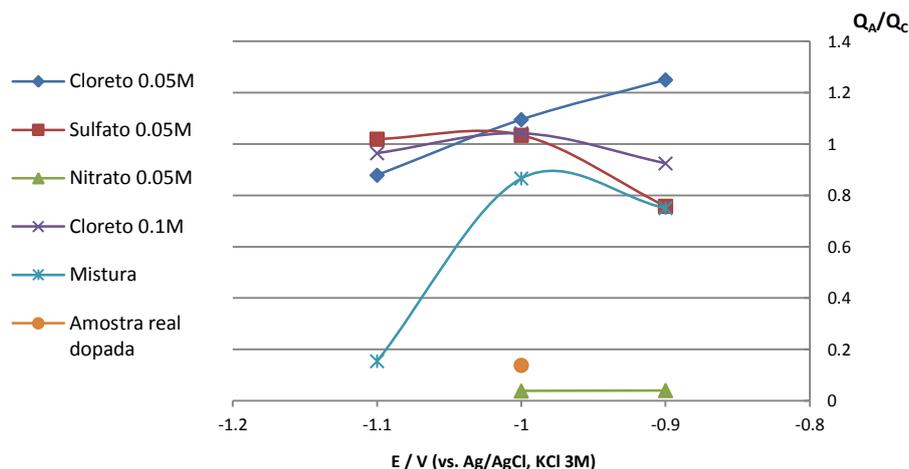
o que significa que,

$$t = (E - E_0) / v \quad (4.14)$$

Com esta mudança de variável é possível obter também a carga associada à voltametria por integração da área sob a curva.

Nas Figuras 4.12 e 4.13 são apresentadas essas relações, para cada pH em estudo.

O pH 3.5 (Figura 4.12) mostrou nos meios sulfato e cloreto (0.05M e 0.1M), que a razão  $Q_A/Q_C$  toma valores semelhantes, próximos de 1, o que significa que o cádmio depositado no varrimento catódico é todo redissolvido no processo anódico. O meio nitrato apresenta uma razão muito inferior a 1, uma vez que o pico anódico é quase inexistente em relação ao pico catódico.



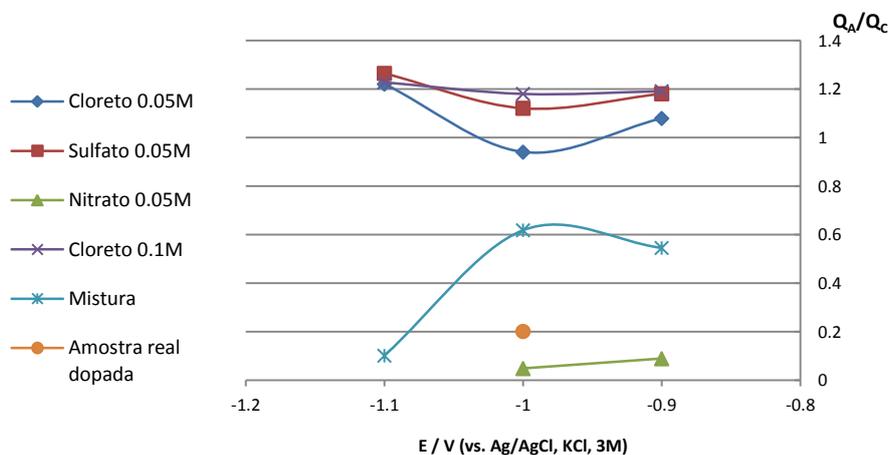
**Figura 4.12.** Representação gráfica de  $Q_A/Q_C$  em função do limite catódico para cada meio em estudo (pH 3.5).

A explicação para este facto reside no conhecido comportamento do cádmio na passivação da superfície leva a que a redissolução seja travada, tornando a carga  $Q_A$  bastante inferior (Mayén-Mondragón *et al.*, 2008).

A mistura também apresenta valores da razão das cargas inferior a 1, sendo que para o limite catódico -1.1V, esta razão diminui significativamente. No entanto, não tanto como no meio nitrato puro. Por um lado, a concentração de nitrato na mistura é inferior à do meio nitrato, mas também existe um efeito documentado do ião cloreto de diminuir de alguma forma o efeito passivante do ião nitrato (Yang e Kravets, 2002).

No caso da amostra de lixiviado dopada também o valor da razão das cargas que foi possível calcular toma um valor muito abaixo de 1, valor esse mais próximo dos estimados para o meio nitrato, o que está de acordo com a complexidade do eletrólito usado. Esta complexidade leva a supor que existe uma muito maior diversidade de possíveis processos paralelos a contribuir para este resultado.

Em relação ao pH 5.5 (Figura 4.13), observamos de igual forma que nos meios sulfato e cloreto (0.05M e 0.1M), a razão  $Q_A/Q_C$  toma valores semelhantes e próximos de 1. Para o meio nitrato, a razão  $Q_A/Q_C$ , toma valores também muito inferiores aos outros meios e inferiores a 1.



**Figura 4.13. Representação gráfica de  $Q_A/Q_C$  em função do limite catódico para cada meio em estudo (pH 5.5).**

A mistura tem um comportamento semelhante ao verificado a pH 3.5, embora com razões inferiores. A pH menos ácido poderão ser mais significativos os processos associados à formação de hidróxidos, passivantes do eletrodo e impedindo a redissolução, embora não tenhamos possibilidade de o verificar.

A amostra de lixiviado dopada apresenta mais uma vez um valor de razão de carga muito inferior a 1, sendo próximo dos valores determinados para o meio nitrato, facto já observado no pH mais ácido.

#### 4.3.2. Estudo do efeito da velocidade de varrimento

De forma a aferir sobre a influência da velocidade de varrimento na deposição do Cd traçaram-se voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades, desde  $5 \text{ mV s}^{-1}$  a  $30 \text{ mV s}^{-1}$ , em todos os meios em estudo.

De um modo geral, quando comparamos os três meios eletrolíticos de igual concentração, os dados obtidos revelam que o aumento da velocidade desloca o pico catódico para valores de potencial mais negativos e o pico anódico para valores de

potencial mais positivos. Uma possível explicação para este facto é a queda óhmica não estar completamente compensada devido à concentração do eletrólito ser relativamente baixa. Observa-se um rápido aumento dos valores de corrente sendo indicativo de uma cinética favorável para o processo de redução de  $\text{Cd}^{2+}$  a  $\text{Cd}^0$  (Montiel *et al.*, 2000). No entanto, este facto não se verifica para o cádmio em meio nitrato, pois não foi possível obter a definição do pico anódico que se traduz pela redissolução do cádmio.

Em seguida são apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos para o cádmio: em cada meio em separado (Figuras 4.14, 4.16 e 4.18), em solução com os três aniões (Figura 4.21) e dissolvido na amostra de lixiviado (Figura 4.23), bem como, a relação entre a corrente e a raiz quadrada da velocidade ( $v^{1/2}$ ), estimada para o pico catódico, em cada caso.

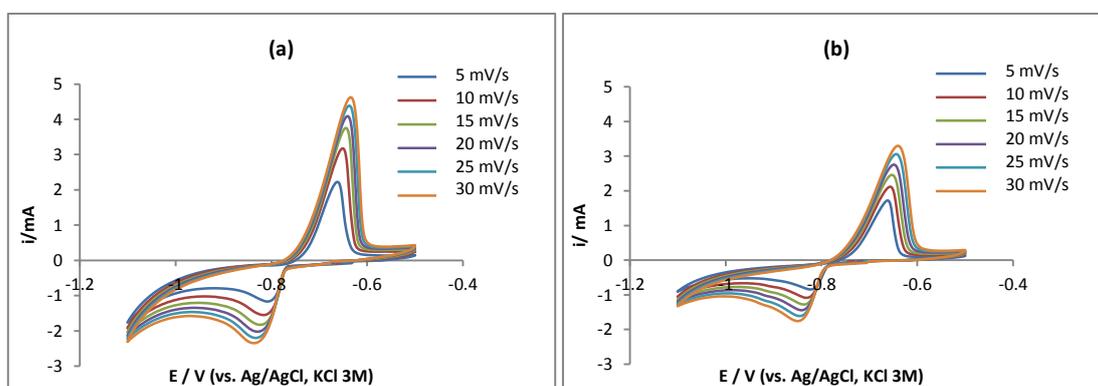


Figura 4.14. Voltamogramas cíclicos no eléctrodo de aço inoxidável com  $\text{CdSO}_4$  0.001M +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.05M que mostram o efeito da velocidade aos dois pH's testados: a) pH 3.5 e b) 5.5.

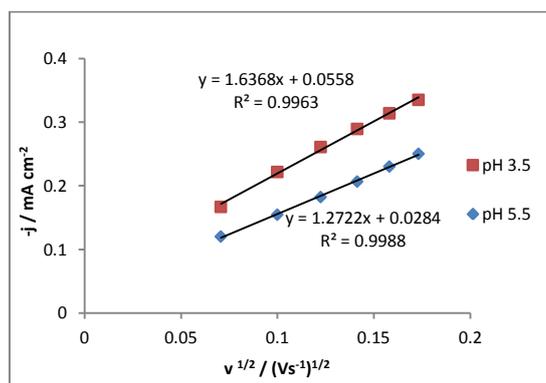


Figura 4.15. Variação entre a densidade de corrente ( $j$ ) e a velocidade ( $v^{1/2}$ ) no meio sulfato a pH 3.5 e 5.5 para o pico catódico.

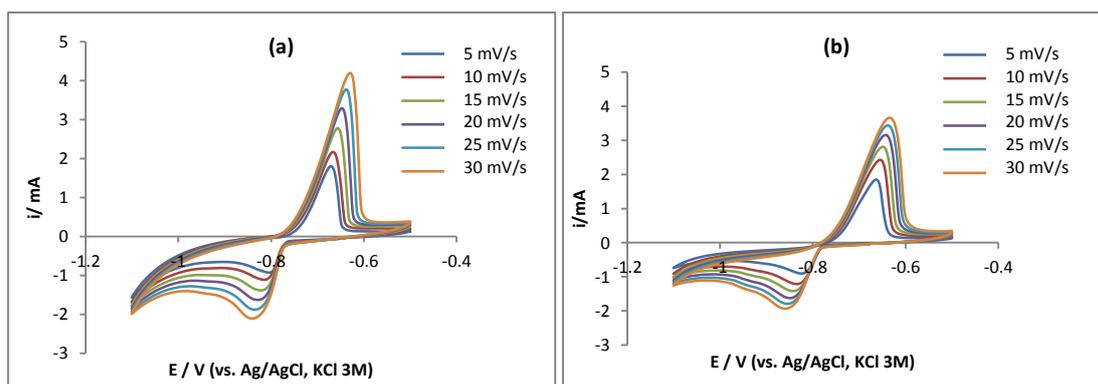


Figura 4.16. Voltamogramas cíclicos no elétrodo de aço inoxidável com  $\text{CdSO}_4$  0.001M + NaCl 0.05M que mostram o efeito da velocidade aos dois pH's testados: a) pH 3.5 e b) 5.5.

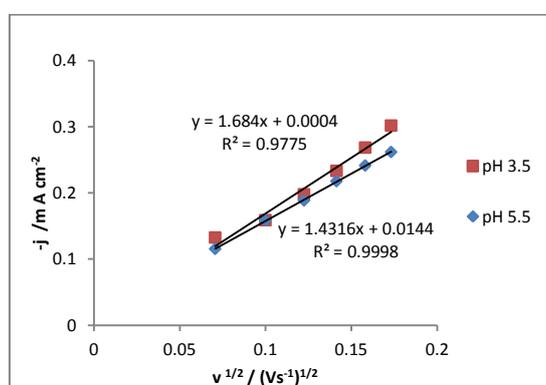


Figura 4.17. Variação entre a densidade de corrente ( $j$ ) e a velocidade ( $v^{1/2}$ ) no meio cloreto a pH 3.5 e 5.5 para o pico catódico.

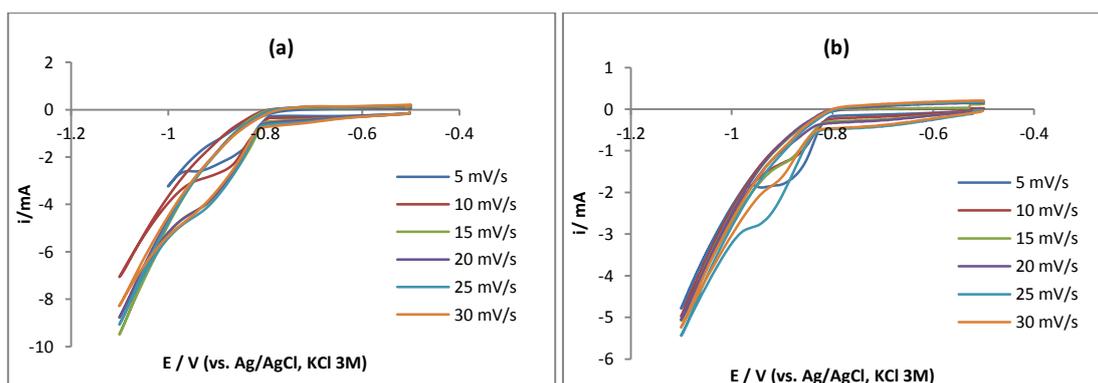


Figura 4.18. Voltamogramas cíclicos no elétrodo de aço inoxidável com  $\text{CdSO}_4$  0.001M +  $\text{NaNO}_3$  0.05M que mostram o efeito da velocidade aos dois pH's testados: a) pH 3.5 e b) 5.5.

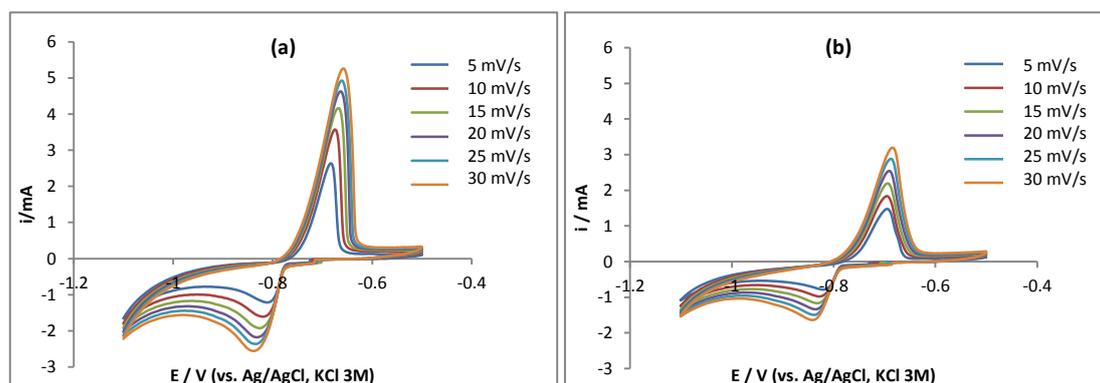
Não foi possível obter experimentalmente o estudo da relação entre a densidade de corrente e a raiz quadrada da velocidade ( $v^{1/2}$ ) para o pico catódico do cádmio em meio nitrato.

Em meio sulfato, a relação entre a densidade de corrente dos picos e a raiz quadrada da velocidade ( $v^{1/2}$ ) traduz-se numa relação linear que não passa na origem. A linearidade é esperada para os processos de redução que ocorrem sob o controlo de transferência de massa difusional. Contudo, a interceção maior que zero indica que existe outro processo adicional (Gomes e Silva Pereira, 2006), como é o caso da adsorção de espécies à superfície do eléctrodo. Este resultado corrobora o obtido no estudo anterior, da razão das cargas.

Em meio cloreto, o processo não é tão bem comportado ocorrendo um desvio da linearidade para pH 3.5.

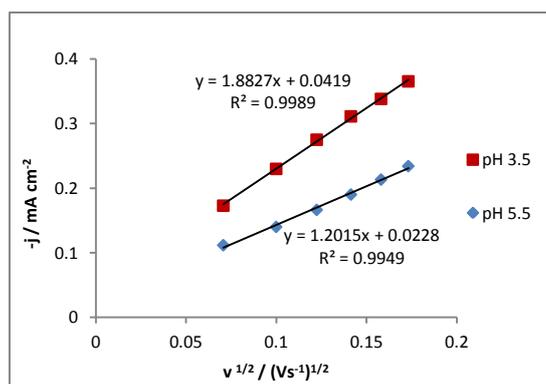
A variação linear que se observa para os meios sulfato e cloreto corresponde a uma aproximação do controlo por difusão do processo de eletrodeposição.

Para o estudo da velocidade de varrimento em meio cloreto 0.1M e na mistura procedeu-se de igual forma para aferir sobre a influência da velocidade na deposição do Cd traçando voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades desde  $5 \text{ mV s}^{-1}$  a  $30 \text{ mV s}^{-1}$  (Figura 4.19 e 4.21).



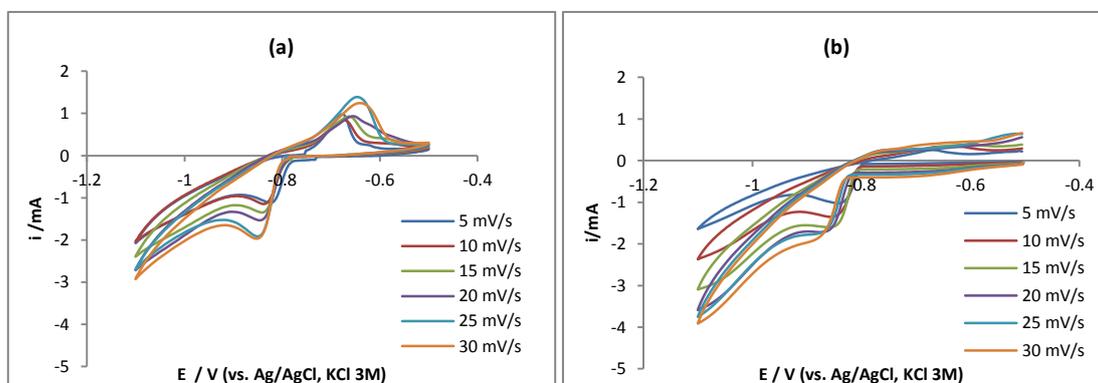
**Figura 4.19.** Voltamogramas cíclicos no eléctrodo de aço inoxidável com  $\text{CdSO}_4$  0.001M + NaCl 0.1M que mostram o efeito da velocidade aos dois pH's testados: a) pH 3.5 e b) 5.5.

Para o meio cloreto 0.1M a relação entre a intensidade de corrente dos picos e a raiz quadrada da velocidade traduz uma relação linear em todos os resultados obtidos com valores de intensidade de corrente muito superiores para o pico anódico como é apresentado na Figura 4.20. Este facto é característico, pois ocorre um efeito de pré-concentração no processo de oxidação.



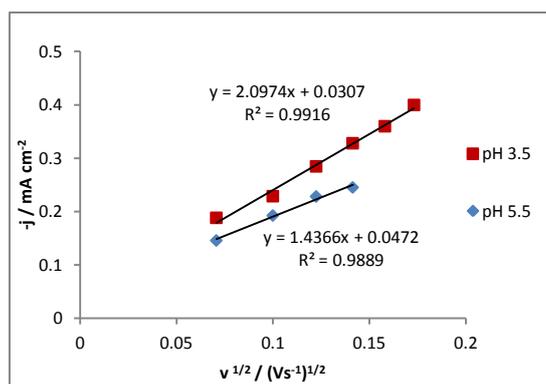
**Figura 4.20.** Variação entre a densidade de corrente ( $j$ ) e a velocidade ( $v^{1/2}$ ) em meio cloreto 0.1M a pH 3.5 e 5.5 para o pico catódico.

Como podemos verificar para a mistura (Figura 4.22) a relação entre a intensidade de corrente e a raiz quadrada da velocidade não obedece a uma linearidade em todos os casos. A pH 3.5, a relação entre estas duas variáveis é linear, contudo para o pH 5.5 na qual apenas define os primeiros 4 picos catódicos e os primeiros 3 picos anódicos o que não nos permite aferir sobre a linearidade, embora o pico catódico seja mais bem comportado.



**Figura 4.21.** Voltamogramas cíclicos no eletrodo de aço inoxidável com  $\text{CdSO}_4$  0.001M na mistura que mostram o efeito da velocidade aos dois pH's testados: a) pH 3.5 e b) 5.5.

Esta ausência de linearidade a pH mais elevado deve-se possivelmente ao efeito do nitrato, uma vez que no estudo do eletrólito isolado, embora em maior concentração do que na mistura, verificou-se que a relação entre estas variáveis não era linear o que não acontecia para os meios sulfato e cloreto.

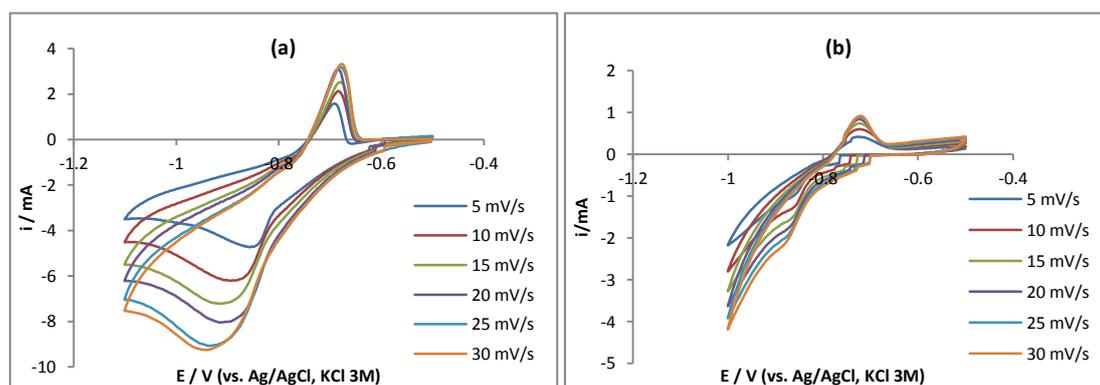


**Figura 4.22.** Variação entre a densidade de corrente ( $j$ ) e a velocidade ( $v^{1/2}$ ) na mistura a pH 3.5 e 5.5 para o pico catódico.

De facto, o ião nitrato complica de tal forma o sistema mesmo nas baixas concentrações aqui testadas que se torna necessário afirmar a possível existência de reações acopladas.

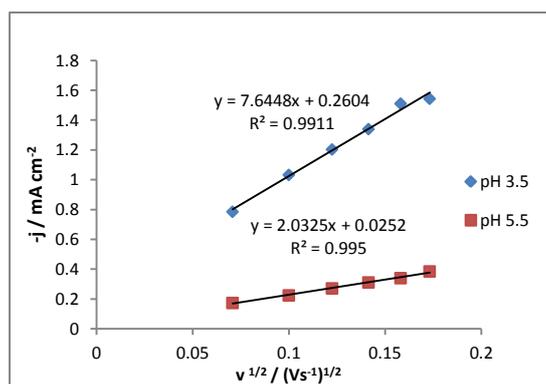
Da mesma forma, efetuou-se o estudo do efeito da velocidade de varrimento para a amostra de lixiviado dopada com  $\text{CdSO}_4$  0.001M aos dois pH's em análise, o qual é apresentado na Figura 4.23.

A amostra de lixiviado dopada com cádmio apresenta um comportamento linear para o processo de redução (Figura 4.24). A deposição de Cd neste sistema ocorre por uma cinética semelhante à dos outros meios, limitada pela difusão.



**Figura 4.23.** Voltamogramas cíclicos obtidos para a amostra de lixiviado dopada com  $\text{CdSO}_4$  0.001M que mostram o efeito da velocidade aos dois pH's: (a) 3.5 e (b) 5.5.

Na figura seguinte apresenta-se a relação entre a densidade de corrente e a raiz quadrada da velocidade para a amostra de lixiviado dopada.



**Figura 4.24.** Variação entre a densidade de corrente ( $j$ ) e a velocidade ( $v^{1/2}$ ) na amostra de lixiviado dopada com  $CdSO_4$  0.001M a pH 3.5 e pH 5.5, para o pico catódico.

#### 4.3.2.1. Coefficientes de difusão

A relação linear entre a corrente do pico catódico ( $I$ ) e a  $v^{1/2}$  remete para um controle por difusão como já foi referido e, por isso, é possível aplicar a equação de Randles-Sevcik (Montiel *et al.*, 2000; Pletcher *et al.*, 2001).

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} C_0^* D^{1/2} A \quad (4.13)$$

onde  $n$  é o número de elétrons envolvidos no processo de redução. Neste caso,  $n = 2$ ,  $C_0^*$  é a concentração da espécie,  $D$  é o coeficiente de difusão da mesma espécie e  $A$  é a área do eletrodo de trabalho. Através da curva  $I_p$  vs  $v^{1/2}$  foi possível estimar o coeficiente de difusão o qual foi calculado para os meios onde se verificou linearidade entre as variáveis.

Alguns resultados referentes ao processo catódico, com soluções semelhantes, estão descritos na literatura, Montenegro et al. obtiveram um valor de coeficiente de difusão de  $0.52 \times 10^{-5} cm^2 s^{-1}$  para uma solução aquosa de  $CdSO_4$  0.03M em  $K_2SO_4$  1M pH natural (Gunawardena *et al.*, 1985). Em 2000, Montiel et al. obtiveram um coeficiente de difusão de  $5.3 \times 10^{-5} cm^2 s^{-1}$  para uma solução contendo  $CdSO_4 \cdot 8H_2O$  0.01M em  $K_2SO_4$  0.5 a um pH 2.2 (Montiel *et al.*, 2000).

Contudo, como se verifica neste estudo as soluções foram efetuadas com o ião metálico cádmio em concentração muito mais baixa (0.001M). Admite-se que a concentração, o pH e a força iônica diferentes possam justificar valores inferiores obtidos para o coeficiente de difusão.

Na Tabela 4.4 estão apresentados os coeficientes de difusão para os picos de redução de forma a avaliar os três meios eletrolíticos. No caso do meio nitrato, em ambos os pH's não foi possível calcular este valor devido ao diferente comportamento observado.

**Tabela 4.4. Coeficientes de difusão (D) referentes ao pico catódico de Cd nos três meios e pH's em estudo.**

Eletrólito	D (x 10 <sup>-6</sup> ) / cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	
	pH 3.5	pH 5.5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 0.05M	4.4	2.9
Cl <sup>-</sup> , 0.05M	5.0	3.4
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , 0.05M	n. d.	

n.d. – não definido

Verifica-se que o meio cloreto favorece mais o processo de redução do cádmio o que se traduz num coeficiente de difusão superior ao meio sulfato nos dois pH's.

Pode ainda afirmar-se que o processo anódico ocorre em maior extensão do que o processo catódico.

Ao comparar os dois pH's utilizados verifica-se que os coeficientes de difusão são mais elevados a pH 3.5 do que a pH 5.5 o que significa que o processo de difusão é favorecido a pH's mais ácidos.

Na tabela seguinte são apresentados os coeficientes de difusão para o processo de redução de cádmio no meio Cl<sup>-</sup> 0.1M, na mistura dos três aniões e na amostra de lixiviado dopada.

**Tabela 4.5. Coeficientes de difusão (D) referentes ao pico catódico de Cd em meio Cl<sup>-</sup> 0.1M, na mistura e na amostra de lixiviado dopada.**

Eletrólito	D (x 10 <sup>-6</sup> ) / cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	
	pH 3.5	pH 5.5
Cl <sup>-</sup> , 0.1M	6.2	2.5
Mistura	7.6	3.4
Amostra de lixiviado dopada	101	7.14

Analisando a Tabela 4.6 verifica-se que a mistura favorece o processo de redução do cádmio quando se compara com o meio cloreto 0.1M o que se traduz num coeficiente de difusão superior ao meio cloreto nos dois pH's, provavelmente devido à maior força iônica que existe na mistura, promovendo a mobilidade de cargas.

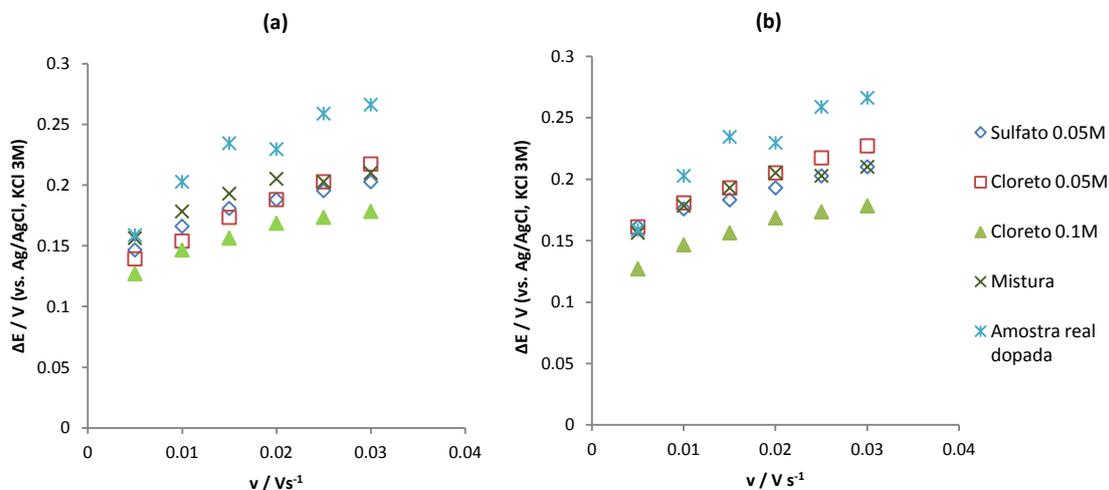
No que diz respeito à amostra de lixiviado dopada, verifica-se que o processo de redução é muito favorecido a pH 3.5, obtendo-se valores de coeficientes de difusão superiores ao meio cloreto 0.1M e mistura sintética, estudados anteriormente.

De uma forma geral, ao comparar os dois pH's utilizados verifica-se que os coeficientes de difusão são mais elevados a pH 3.5 do que a pH 5.5 o que significa que o processo de difusão é favorecido a pH's mais ácidos tal como se observou nos três meios eletrolíticos em separado.

#### 4.3.2.2. Avaliação da reversibilidade

A avaliação da reversibilidade do processo de eletrodeposição do Cd tem por base um conjunto de critérios. Se o sistema não verifica esses critérios poderá verificar os critérios da quase reversibilidade ou constatar-se de que se trata de um processo irreversível. Assim, o primeiro critério será avaliar se  $\Delta E = E_{pa} - E_{pc} \rightarrow 59/n$  mV quando  $v \rightarrow 0$ . No caso da deposição de Cd,  $n=2$ , que é o número de elétrons envolvidos no processo, e portanto deveria  $\Delta E = E_{pa} - E_{pc} \rightarrow 29.5$  mV quando a velocidade tende para zero (Pletcher *et al.*, 2001).

Na Figura 4.25 estão representados  $\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$  em função da velocidade de varrimento para os sistemas estudados onde esse cálculo é possível.

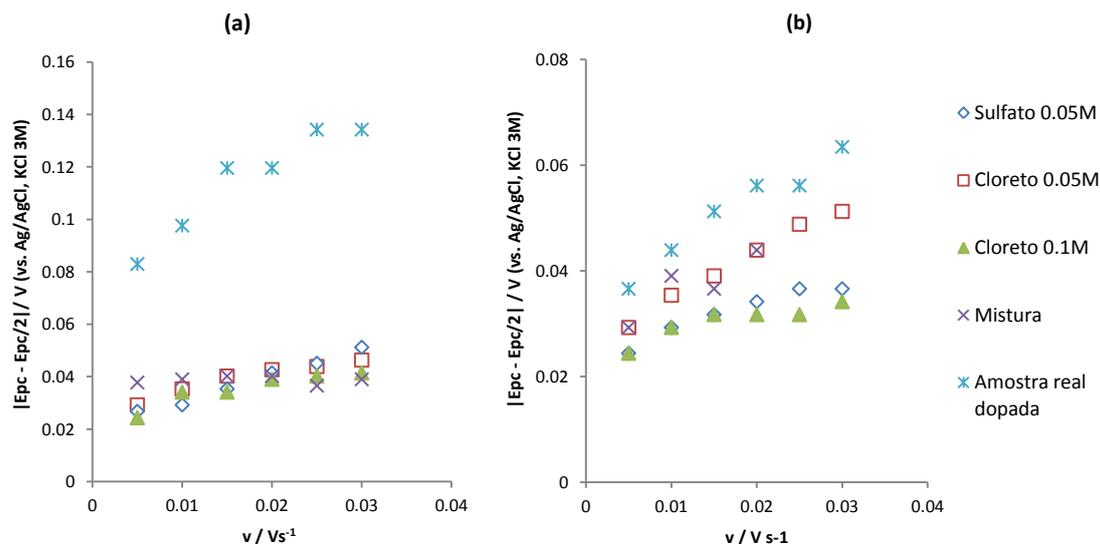


**Figura 4.25.** Representação gráfica de  $E_{pa} - E_{pc}$  em função da velocidade de varrimento para os vários meios. (a) pH 3.5 e (b) pH 5.5.

Pode constatar-se que  $E_{pa} - E_{pc}$  tende para um valor superior ao previsto tanto em meio cloreto como em meio sulfato, quer a pH 3.5 quer a pH 5.5, indiciando já com este critério que o sistema se desvia do comportamento reversível, apontando para um comportamento quase reversível.

Quanto ao segundo critério, o de verificar se  $|E_{pc} - E_{pa}|/2 = 56.5/n$  mV, a 25°C, podemos observar no gráfico da Figura 4.26 que os valores de  $|E_{pc} - E_{pa}|/2$  são superiores a 28.3 mV e aumentam ligeiramente com a velocidade de varrimento, configurando também uma quase reversibilidade (Oliveira-Brett e Brett, 1996; Pletcher *et al.*, 2001).

Podemos constatar ainda a partir das Figuras 4.15 e 4.17 que a variação de  $j$  vs.  $v^{1/2}$  é linear nos meios sulfato e cloreto, respetivamente. Quanto aos restantes critérios eles aproximam-se mais da quase reversibilidade. É o caso dos valores de  $I_{pa}/I_{pc}$  que se afastam de 1. E finalmente o caso de  $E_{pc}$  tender para valores mais negativos com o aumento da velocidade, como se pode constatar nas Figuras 4.14, 4.16 e 4.19, e que aponta no mesmo sentido, da quase reversibilidade. Na literatura, Montiel *et al.*, chega a esta mesma conclusão relativamente à eletrodeposição de Cd em meio sulfato, mas a pH 2.2. (Montiel *et al.*, 2000).



**Figura 4.26. Representação gráfica de  $|E_{pc} - E_{pc}/2|$  em função da velocidade de varrimento para os vários meios. (a) pH 3.5 e (b) pH 5.5.**

Em meio nitrato a maior parte dos critérios de reversibilidade ou quase reversibilidade a avaliar não são avaliáveis, dada a complexidade dos voltamogramas. Um dos critérios de irreversibilidade, a ausência de pico da reação inversa, é cumprido pelo sistema neste eletrólito. No entanto, este critério não é suficiente para afirmar com segurança da irreversibilidade do processo. Além disso, uma inspeção visual dos voltamogramas da Figura 4.18 permite intuir que a variação de  $j_{pc}$  com  $v^{1/2}$  não será proporcional, dado que a intensidade da corrente de pico catódico não apresenta sequer uma tendência com a velocidade.

Na solução contendo os três eletrólitos, o critério de irreversibilidade de ausência de pico da reação inversa verifica-se para pH 5.5, mas não para pH 3.5.

O  $E_{pc}$  varia com a velocidade cerca de 20 mV por década de velocidade de varrimento, o que significa menos dos 30 mV por década que seria de esperar (30/ $\alpha n$  mV, assumindo  $\alpha = 0.5$  e  $n = 2$ ). Também  $|E_{pc} - E_{pc}/2|$  é inferior aos 48/ $\alpha n$  mV esperados num processo irreversível. Assim, podemos concluir que neste caso a reação inversa poderá estar inibida pela passivação da superfície ou por processos paralelos, não podendo determinar-se a sua natureza.

Na amostra de lixiviado dopada o processo mantém a sua quase reversibilidade. No entanto, há no caso da dependência da densidade de corrente relativamente a  $v^{1/2}$ , uma ordenada na origem muito superior à dos restantes sistemas. Tal facto é indicativo

da forte presença de processos paralelos que neste sistema terão proveniência multiplicada pela complexidade do eletrólito usado.

#### 4.4. Estudos de cronoamperometria

A cinética do processo de nucleação e do crescimento dos primeiros núcleos formados no substrato inicial são passos críticos que determinam as propriedades físico-químicas do metal depositado e, por isso, são pontos cruciais para compreender e controlar o processo.

A caracterização eletroquímica do processo de nucleação é geralmente obtida através de diversos transientes de corrente aplicando-se saltos de potencial constantes ao sistema eletrodo/interface/eletrólito (Ramos *et al.*, 2001).

Estudos cronoamperométricos foram efetuados com o objetivo de demonstrar a influência de cada um dos meios estudados, do potencial aplicado e do pH no processo de nucleação e crescimento da eletrodeposição de Cd e assim, caracterizar o processo em questão.

A metodologia experimental adotada consistiu em realizar, após cada cronoamperometria, uma voltametria linear no sentido anódico começando no potencial aplicado na deposição e terminando em -0.5V. Esta voltametria traduz assim a redissolução do cádmio depositado a partir do  $\text{Cd}^{2+}$  em solução durante a cronoamperometria. Do estudo destes ensaios é possível retirar informação sobre o depósito anteriormente formado. Desta forma, aplicaram-se sucessivos valores de potencial após o potencial do pico de redução do metal. Escolheram-se três valores de potencial, -0.88V, -0.90V e -0.92V os quais foram aplicados em cada solução e analisados posteriormente pelos modelos de Sharifker e Hills, de acordo com as Equações 1.7 e 1.8 (*Secção 1.3.1*).

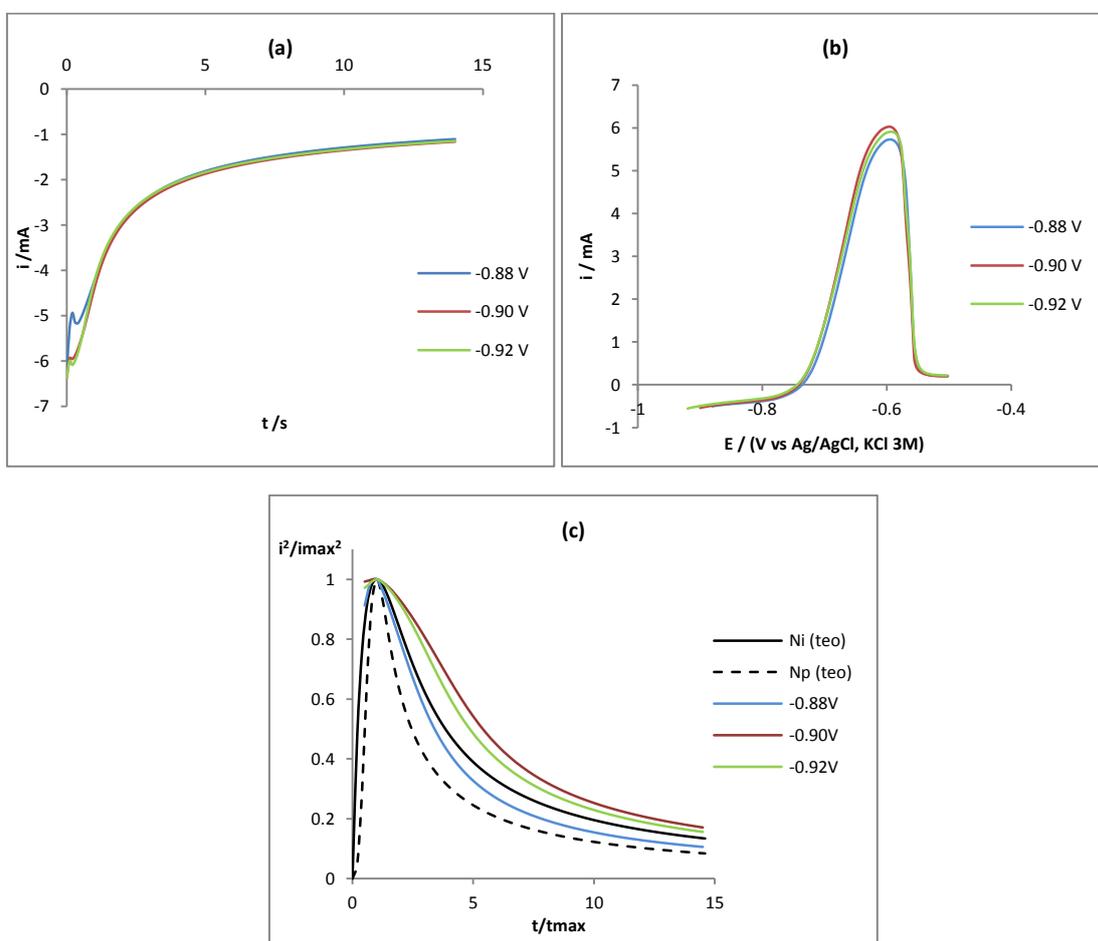
De seguida são apresentados os transientes de corrente das cronoamperometrias obtidas para cada meio e pH estudados, bem como as voltametrias lineares anódicas para cada meio em estudo e pH.

Em geral, os transientes podem ser descritos da seguinte forma: no início do transiente há uma corrente de carga que decresce durante o processo de nucleação e crescimento. Segue-se um aumento da corrente à medida que a área eletroativa aumenta, tanto devido ao crescimento de cada núcleo individual como devido ao aumento do número de núcleos. Durante este passo do crescimento do depósito, os núcleos desenvolvem zonas de difusão em torno deles próprios e, à medida que essas zonas se sobrepõem, a difusão de massa hemisférica dá lugar a uma difusão de massa linear até

uma superfície efetivamente planar. Nesta altura a corrente decresce e o transiente aproxima-se do transiente correspondente a uma difusão linear para toda a área da superfície do eletrodo.

A análise dos transientes tem em conta a representação de curvas normalizadas dos dois casos limite do modelo, que são depois comparadas com curvas normalizadas dos transientes experimentais. A normalização das curvas passa por definir na curva o valor da corrente máxima ( $I_{\max}$ ) e a coordenada de tempo correspondente ( $t_{\max}$ ) e por representar  $(I/I_{\max})^2$  em função de  $(t/t_{\max})$ .

#### 4.4.1. Estudo das soluções simples dos diferentes eletrólitos



**Figura 4.27.** (a) Transientes de intensidade de corrente no eletrodo de aço inoxidável da solução de  $\text{CdSO}_4$  0.001M +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.05M (pH 3.5) a diferentes potenciais, (b) voltametrias lineares anódicas ( $10 \text{ mVs}^{-1}$ ) e (c) comparação entre o resultado obtido e os modelos propostos por Sharifker and Hills.

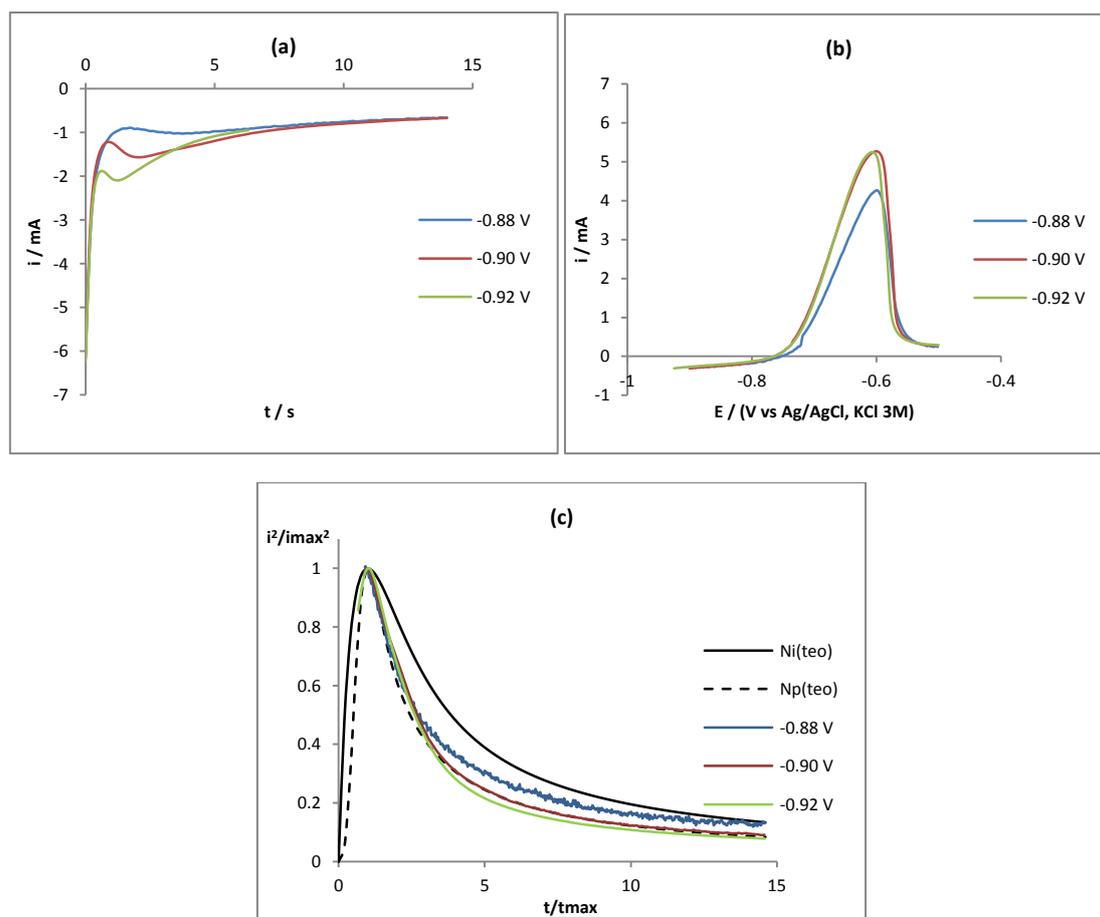
Na Figura 4.27(a) são apresentadas as cronoamperometrias da redução do cádmio no meio sulfato a pH 3.5. A Figura 4.27(b) referente à voltametria linear de redissolução anódica no meio sulfato mostra que, a pH 3.5 a quantidade de Cd redissolvido quase não depende do potencial catódico aplicado e conseqüentemente do sobrepotencial aplicado.

Na Figura 4.27(c) é feita a análise segundo o modelo proposto anteriormente na qual é apresentada a comparação entre as curvas experimentais normalizadas e as curvas teóricas dos dois casos extremos de nucleação (instantânea e progressiva) e crescimento 3-D. Verifica-se que para o primeiro potencial aplicado a curva experimental se encontra no intervalo delimitado pelas curvas teóricas dos dois modelos. Nos momentos iniciais os dados experimentais aproximam-se bastante do modelo representando uma nucleação instantânea. No entanto, nos segundos imediatamente a seguir a corrente experimental apresenta-se abaixo da intensidade requerida para um processo instantâneo. Isto sugere que poderá representar uma nucleação progressiva acompanhada de um processo paralelo que faz aumentar a corrente relativamente ao caso em que ocorre apenas nucleação e crescimento. Para os potenciais aplicados mais catódicos as curvas experimentais encontram-se acima da curva prevista teoricamente para o modelo instantâneo, o que reforça a ideia da ocorrência de um processo paralelo, responsável pelo aumento da intensidade de corrente, acima da prevista para o processo de nucleação e crescimento.

Para o mesmo eletrólito, mas a pH 5.5 o resultado é apresentado na Figura 4.28(a), na qual se observa que os máximos de corrente são bastante mais definidos e o processo de nucleação e crescimento leva mais tempo a ocorrer. Aparentemente a pH menos ácido o processo de nucleação e crescimento é menos favorecido.

A Figura 4.28(b) representa as voltametrias lineares de redissolução anódica, onde se pode verificar que para sobrepotenciais mais elevados houve maior deposição de Cd. No entanto, há uma quase saturação a -0.90 V uma vez que a -0.92 V a intensidade do pico anódico é praticamente igual.

Verifica-se pela Figura 4.28(c), que representa o ajuste das cronoamperometrias aos modelos teóricos propostos, que todos os valores de potencial aplicado mostram ocorrer nucleação progressiva nestas condições.



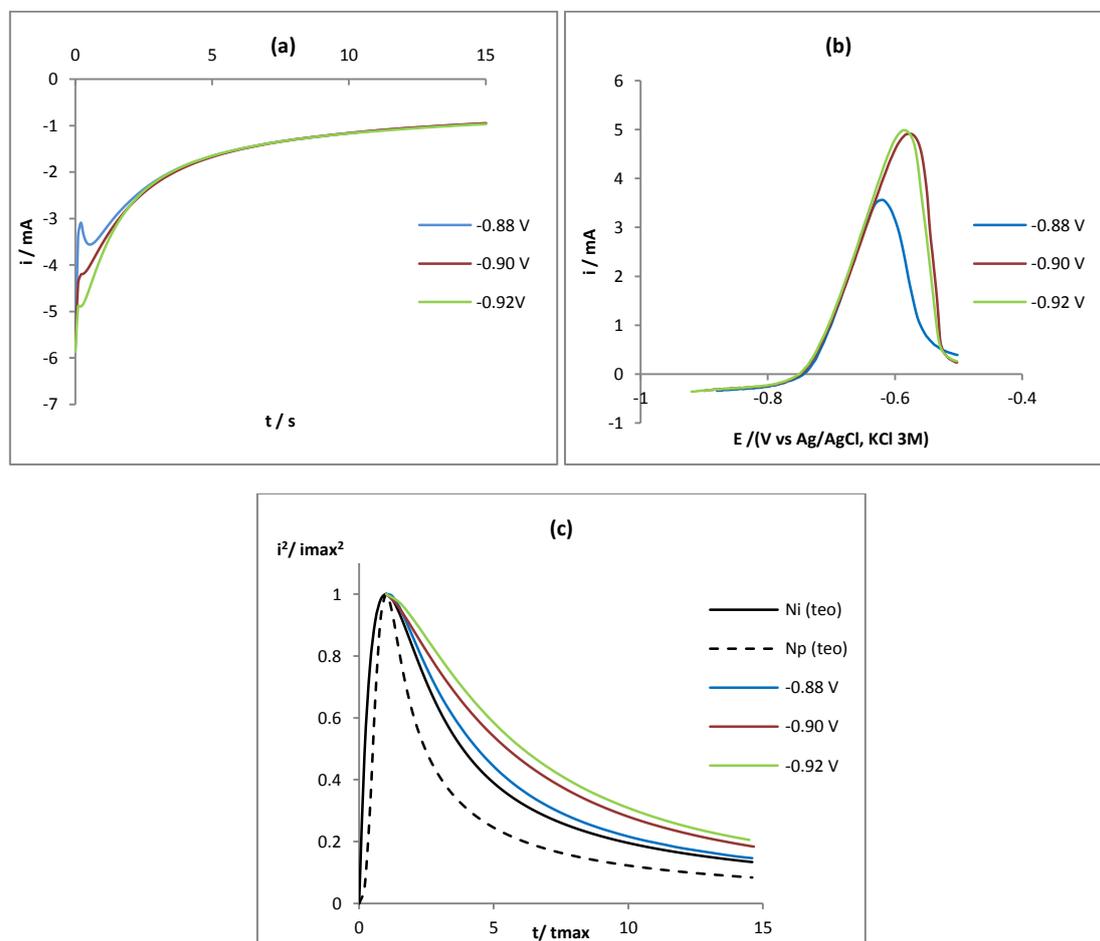
**Figura 4.28.** (a) Transientes de intensidade de corrente no elétrodo de aço inoxidável da solução de  $\text{CdSO}_4$  0.001M +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.05M (pH 5.5) a diferentes potenciais, (b) voltametrias lineares anódicas ( $10 \text{ mVs}^{-1}$ ) e (c) comparação entre o resultado obtido e os modelos propostos por Sharifker and Hills.

Na Figura 4.29 são apresentados os transientes de intensidade de corrente do cádmio em meio cloreto a pH 3.5, respetivas voltametrias lineares anódicas e a comparação entre as curvas experimentais e as curvas teóricas.

Pode verificar-se na Figura 4.29(a) uma tendência para o valor de  $I_{max}$  ocorrer cada vez mais rápido com o aumento do sobrepotencial. A intensidade dos picos voltamétricos anódicos de redissolução sugere que, a partir de -0.90V de potencial aplicado não há aumento da quantidade de Cd depositado. Por outro lado, o formato assimétrico dos picos anódicos e o seu deslocamento para valores mais positivos sugerem a adsorção de espécies à superfície do elétrodo (Pletcher *et al.*, 2001).

Pode verificar-se na Figura 4.29(c) que, para o potencial aplicado menos catódico há uma maior identificação com o modelo da nucleação instantânea. No entanto, os valores de corrente acima de ambos os modelos para os potenciais aplicados

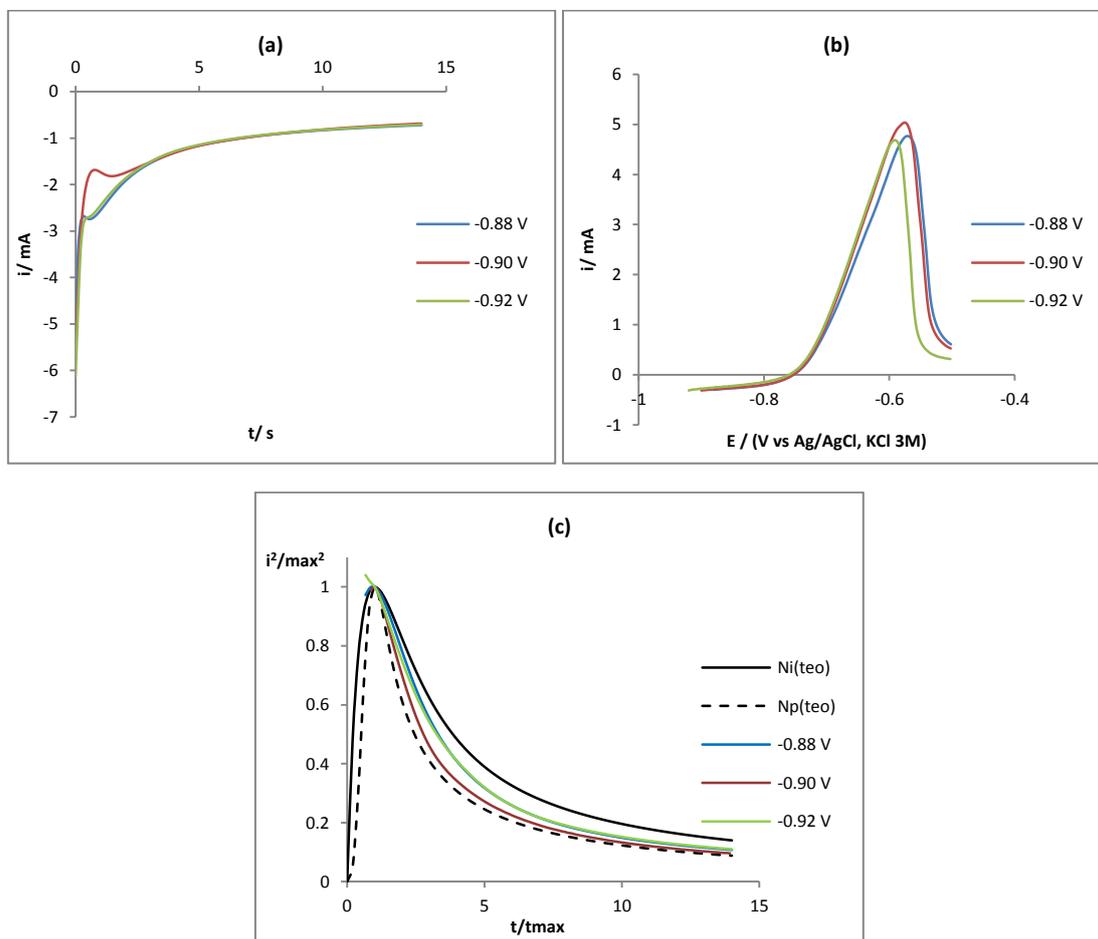
mais catódicos sugerem uma intensificação de processos paralelos que já poderão estar a ocorrer ao potencial de  $-0.88\text{V}$ . Na literatura é referida a tendência do cloreto para adsorver nos núcleos do metal eletrodepositado (Ramos *et al.*, 2001) e o facto de a presença de espécies adsorvidas originar um aumento da corrente medida relativamente à esperada para um dado modelo (Montiel *et al.*, 2000).



**Figura 4.29.** (a) Transientes de intensidade de corrente no elétrodo de aço inoxidável da solução de  $\text{CdSO}_4$   $0.001\text{M}$  +  $\text{NaCl}$   $0.05\text{M}$  (pH 3.5) a diferentes potenciais (b) voltametrias lineares anódicas ( $10\text{ mVs}^{-1}$ ) e (c) comparação entre o resultado obtido e os modelos propostos por Sharifker and Hills.

Para o meio cloreto a pH 5.5 a análise é apresentada na Figura 4.30. Em (a) apresentam-se os transientes resultantes da aplicação de potenciais entre  $-0.88\text{V}$  e  $-0.92\text{V}$ . Na Figura 4.30(b) são apresentados os voltamogramas lineares para a redissolução anódica do Cd depositado, o qual mostra que com o potencial  $-0.90\text{V}$  ocorre um máximo de intensidade de corrente do pico que vai diminuir depois para o potencial mais catódico de  $-0.92\text{V}$ . Em (c) estão representadas as curvas experimentais normalizadas e as curvas do modelo teórico mostrando que a deposição do cádmio neste

meio parece dar-se através de uma nucleação progressiva. Aqui, o potencial aplicado intermédio corresponde à curva mais ajustada à curva teórica. O formato assimétrico dos picos da redissolução de cádmio sugere que o fenómeno de adsorção à superfície do eléctrodo é importante neste sistema.

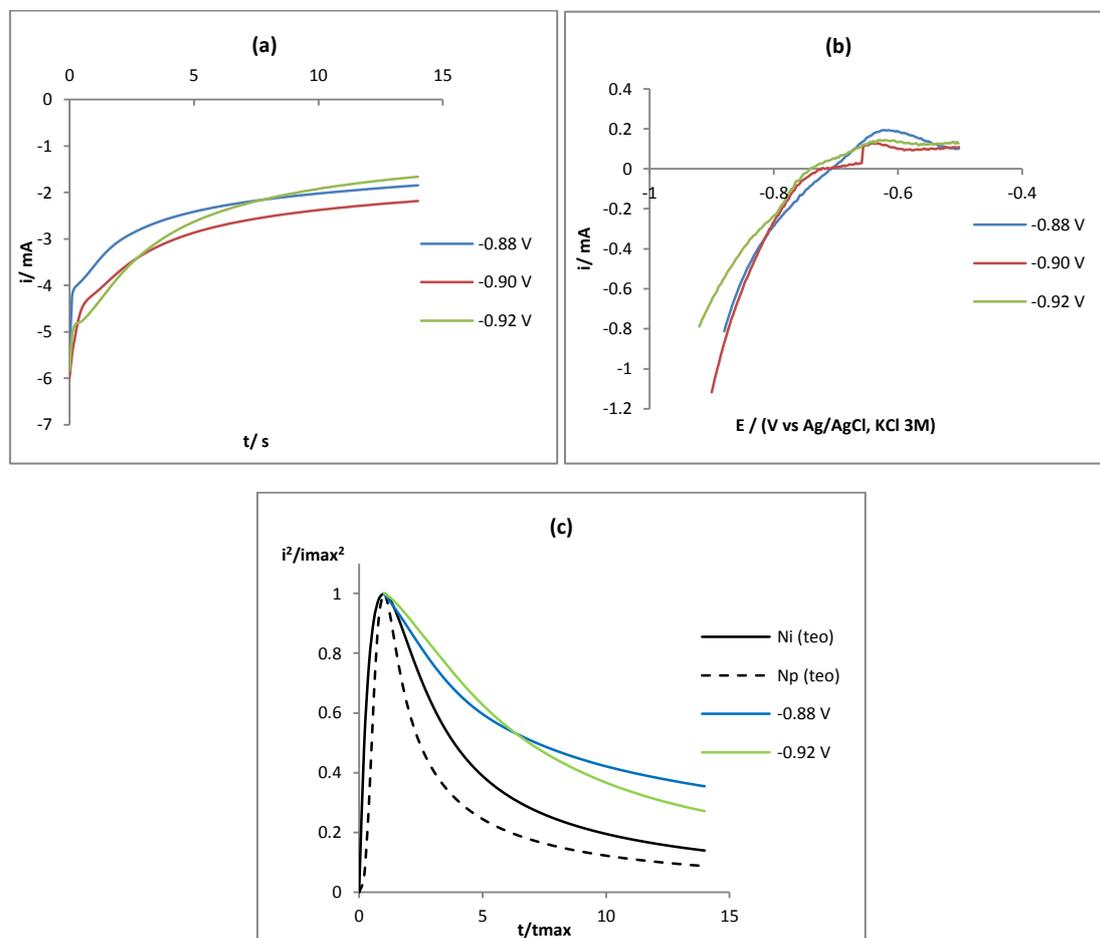


**Figura 4.30. (a) Transientes de intensidade de corrente no eléctrodo de aço inoxidável da solução de  $\text{CdSO}_4$  0.001M + NaCl 0.05M (pH 5.5) a diferentes potenciais (b) voltametrias lineares anódicas ( $10 \text{ mVs}^{-1}$ ) e (c) comparação entre o resultado obtido e os modelos propostos por Sharifker and Hills.**

No caso do meio nitrato a pH 3.5 (Figura 4.31), das curvas obtidas experimentalmente foram retirados com dificuldade os valores de intensidade de corrente máxima de dois dos potenciais aplicados (-0.88V e -0.92V), pois as curvas não definem claramente picos para  $I_{\max}$ .

Os picos anódicos de redissolução do cádmio são de muito baixa intensidade. Isto sugere que o cádmio depositado está passivado ou inibido de se redissolver ou que grande parte da corrente catódica aplicada foi utilizada para outros processos paralelos.

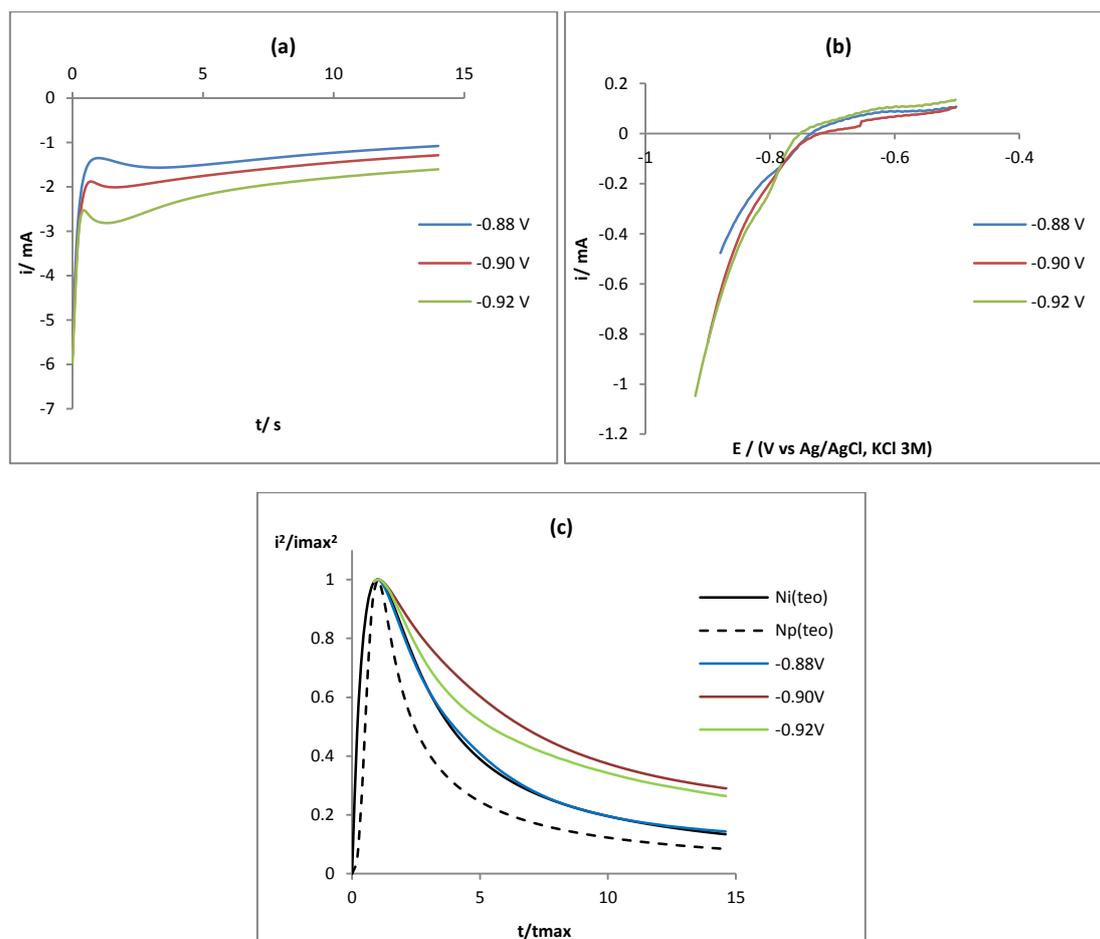
Aliás, o forte desvio das curvas normalizadas relativamente aos modelos teóricos (Figura 4.31(c) ) sugere esta última explicação.



**Figura 4.31.** (a) Transientes de intensidade de corrente no eletrodo de aço inoxidável da solução de  $\text{CdSO}_4$  0.001M +  $\text{NaNO}_3$  0.05M (pH 3.5) a diferentes potenciais, (b) voltametrias lineares anódicas ( $10 \text{ mVs}^{-1}$ ) e (c) comparação entre o resultado obtido e os modelos propostos por Sharifker and Hills.

O meio nitrato tem surgido comprovadamente na literatura como um forte inibidor dos processos de eletrodeposição catódica de vários metais, incluindo o Cu (Ramos *et al.*, 2001), o Ni e o Cd (Mayén-Mondragón *et al.*, 2008).

A pH 5.5 em meio nitrato (Figura 4.32) as curvas de deposição atingem máximos de corrente seguidos de um decréscimo. A intensidade de corrente toma diferentes valores para diferentes potenciais aplicados resultando num perfil distinto do dos meios analisados anteriormente, como é apresentado na Figura 4.32(a). Estes diferentes valores de corrente são consequência da presença de uma reação química envolvendo o nitrato (Ramos *et al.*, 2001).



**Figura 4.32. (a) Transientes de intensidade de corrente no elétrodo de aço inoxidável da soluço de  $CdSO_4$  0.001M +  $NaNO_3$  0.05M (pH 5.5) a diferentes potenciais, (b) voltametrias lineares anódicas ( $10 \text{ mVs}^{-1}$ ) e (c) compara o entre o resultado obtido e os modelos propostos por Sharifker and Hills.**

A Figura 4.32(b) apresenta os voltamogramas lineares correspondentes   redissolu o anódica do Cd anteriormente depositado. Nestes voltamogramas   evidenciado o comportamento an malo em meio nitrato na medida em que o pico de redissolu o anódica   inexistente. Gunawardena et al. observaram este mesmo resultado a  $\text{pH} = 6$  e sugeriram como explica o a presença de um filme passivante de  $Cd(OH)_2$  que impediria a redissolu o anódica (Gunawardena *et al.*, 1985). Esta ideia   reforçada pela ocorrência precoce neste meio da evolu o do  $H_2$  que provoca aumento localizado,   superfície do elétrodo, da concentra o de iões  $OH^-$  (Equa o 4.7).

  possível observar na Figura 4.32(c) que, aplicando um valor de potencial superior a -0.88V, as curvas experimentais obtidas ultrapassam o domínio do crescimento 3-D sugerindo, mais uma vez, a possível existência de processos paralelos  

deposição do cádmio que contribuem para um aumento da intensidade de corrente medida.

Para o valor de potencial aplicado de  $-0.88V$  o processo de nucleação de cádmio neste meio parece mostrar que se trata de um processo instantâneo. No entanto, a presença de espécies adsorvidas na superfície do eléctrodo resulta em valores de corrente superiores ao que eram esperados (para um dado modelo de nucleação) e este facto, que tem sido alvo de discussão em alguns estudos (Montiel *et al.*, 2000), pode inviabilizar a atribuição do modelo com rigor.

#### 4.4.2. Estudo da mistura dos três eletrólitos e da amostra de lixiviado dopada

Para aproximar a concentração de cloreto da verificada nas amostras de lixiviado, foi estudada a eletrodeposição de cádmio em meio cloreto  $0.1M$ . Nas Figuras 4.33. e 4.34 são apresentados os cronoamperogramas, os voltamogramas lineares anódicos e a análise segundo o modelo teórico de nucleação e crescimento proposto por Scharifker e Hills, respetivamente para pH 3.5 e pH 5.5.

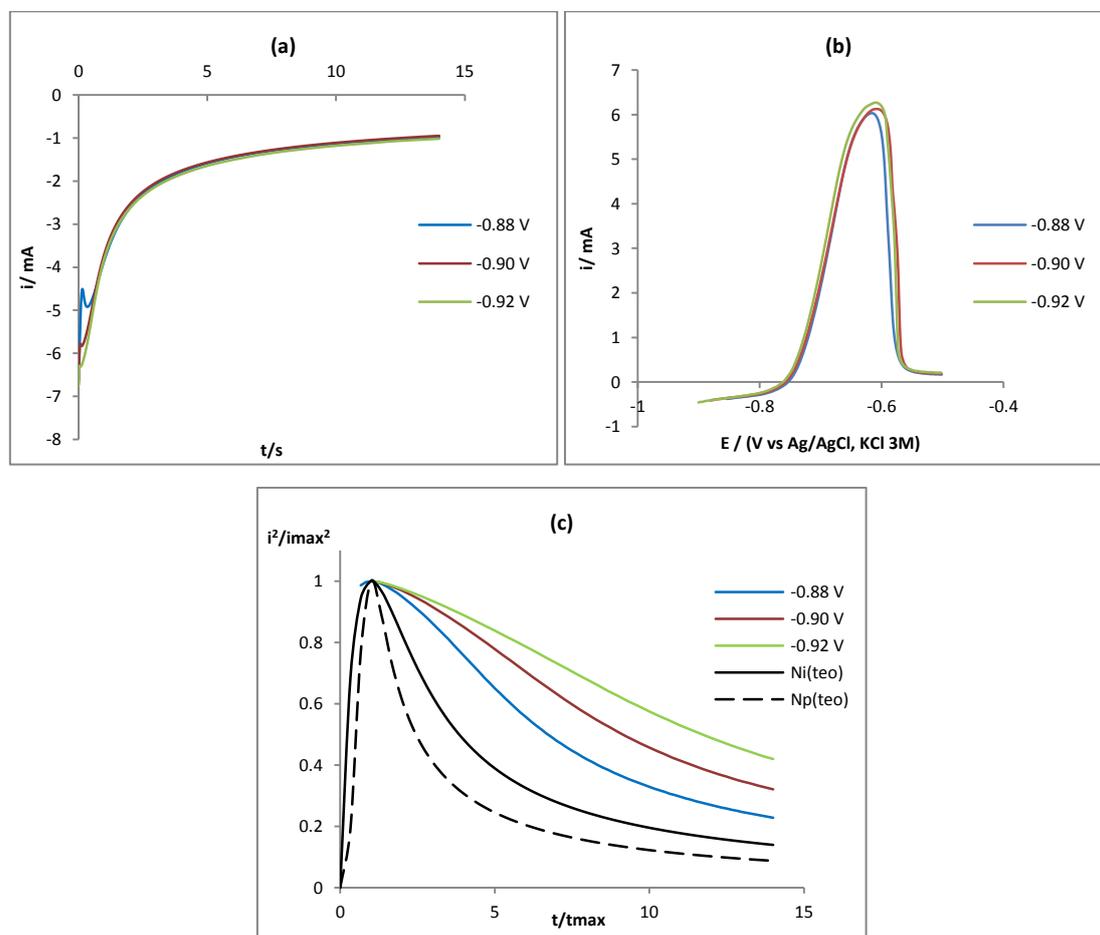
Relativamente ao estudo em meio cloreto anteriormente efetuado e apresentado na Figura 4.29 para pH 3.5 e Figura 4.30 para pH 5.5, pode verificar-se semelhanças em alguns aspetos acentuadas pelo fator concentração do eletrólito.

A Figura 4.33(a) apresenta os cronoamperogramas para o meio cloreto  $0.1M$  a pH 3.5, na qual se observa que o pico de corrente máximo ocorre muito mais rapidamente a este pH do que a pH 5.5, como se verificava para concentração mais baixa de cloreto. Os valores de  $t_{max}$  a pH 3.5 são assim mais curtos para uma maior concentração de cloreto. Este facto é coerente com a maior condutividade da solução que vai facilitar a difusão dos iões em solução.

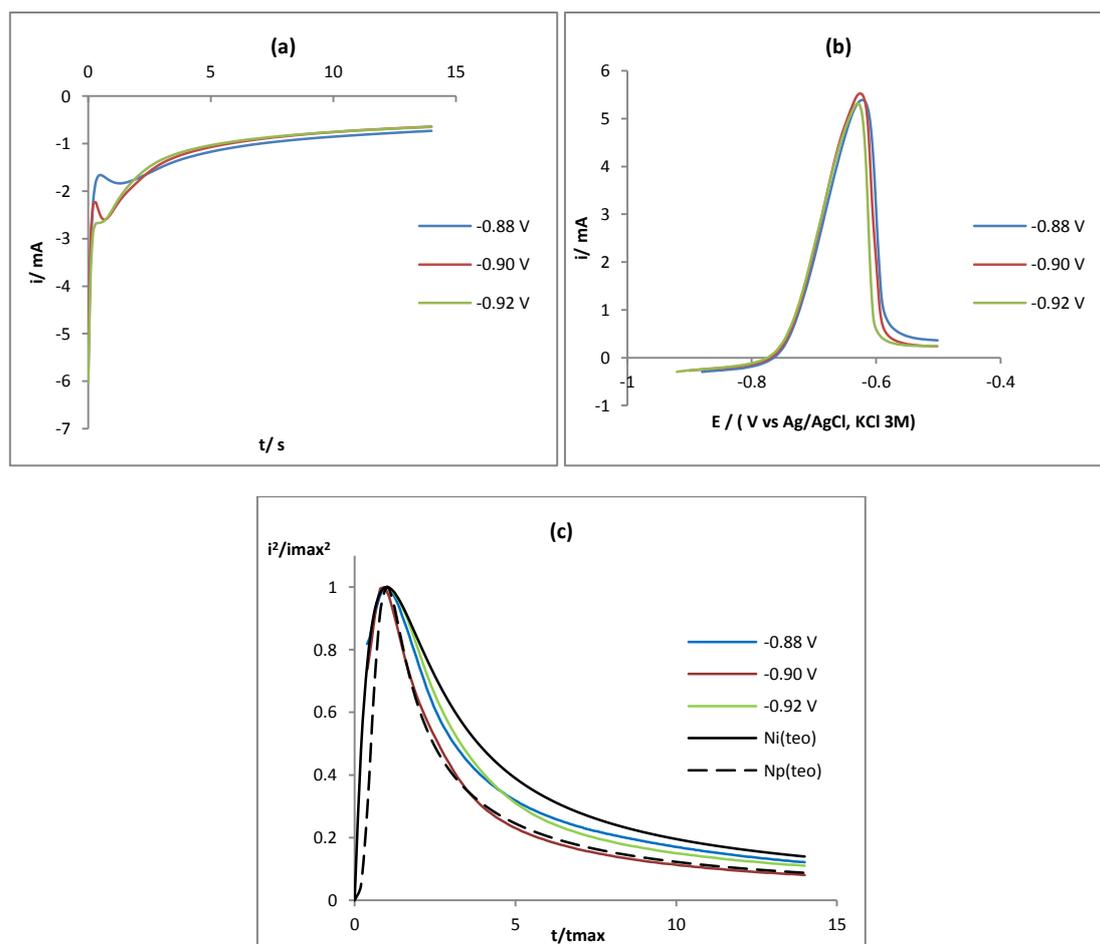
Também o desajuste dos valores experimentais da corrente relativamente ao modelo teórico se acentua nesta concentração superior. O fenómeno de adsorção do cloreto à superfície do eléctrodo, a acontecer, será mais intenso neste sistema, facto que é coerente com a observação de correntes ainda mais intensas do que as observadas no meio com menor concentração de cloreto.

Relativamente ao comportamento do sistema com a concentração de cloreto a  $0.1 M$  a pH 5.5, pode verificar-se um comportamento muito semelhante ao verificado à concentração de  $0.05 M$ . Por um lado o ajuste ao modelo de nucleação progressiva é

mais uma vez bastante bom. Por outro lado, verifica-se igualmente um ajuste melhor ao potencial intermédio de  $-0,90\text{V}$ .



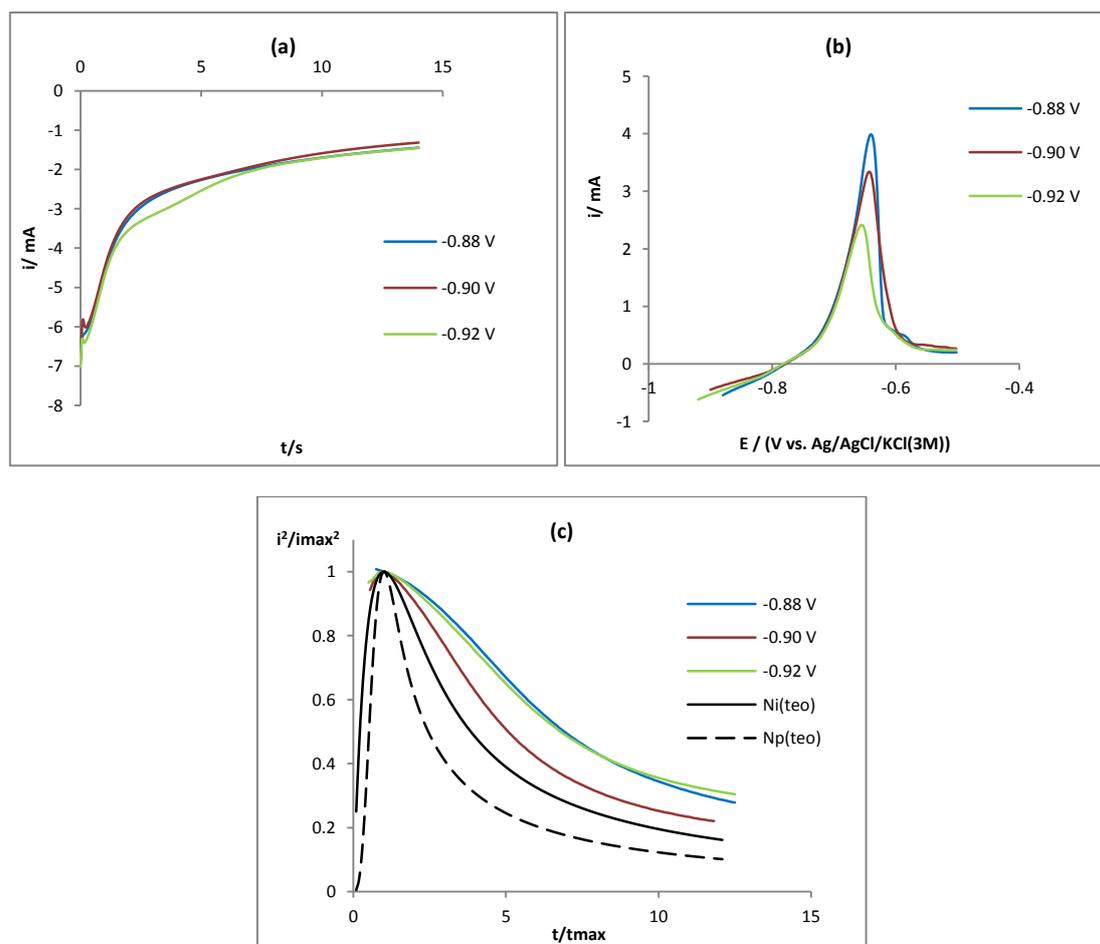
**Figura 4.33.** (a) Transientes de intensidade de corrente no eléctrodo de aço inoxidável da solução de  $\text{CdSO}_4$   $0.001\text{M}$  +  $\text{NaCl}$   $0.1\text{M}$  ( $\text{pH}$   $3.5$ ) a diferentes potenciais, (b) voltametrias lineares anódicas ( $10\text{ mVs}^{-1}$ ) e (c) comparação entre o resultado obtido e os modelos propostos por Sharifker and Hills.



**Figura 4.34.** (a) Transientes de intensidade de corrente no elétrodo de aço inoxidável da solução de  $\text{CdSO}_4$  0.001M + NaCl 0.1M (pH 5.5) a diferentes potenciais, (b) voltametrias lineares anódicas ( $10\text{mVs}^{-1}$ ) e (c) comparação entre o resultado obtido e os modelos propostos por Sharifker and Hills.

A mistura, foi preparada com a concentração de cloreto de 0.1M, sulfato 0.005 M e nitrato 0.002 M. O estudo foi realizado do mesmo modo a dois valores de pH, 3.5 e 5.5. Nas Figuras 4.35 e 4.36 encontram-se os resultados obtidos, respetivamente a pH 3.5 e pH 5.5.

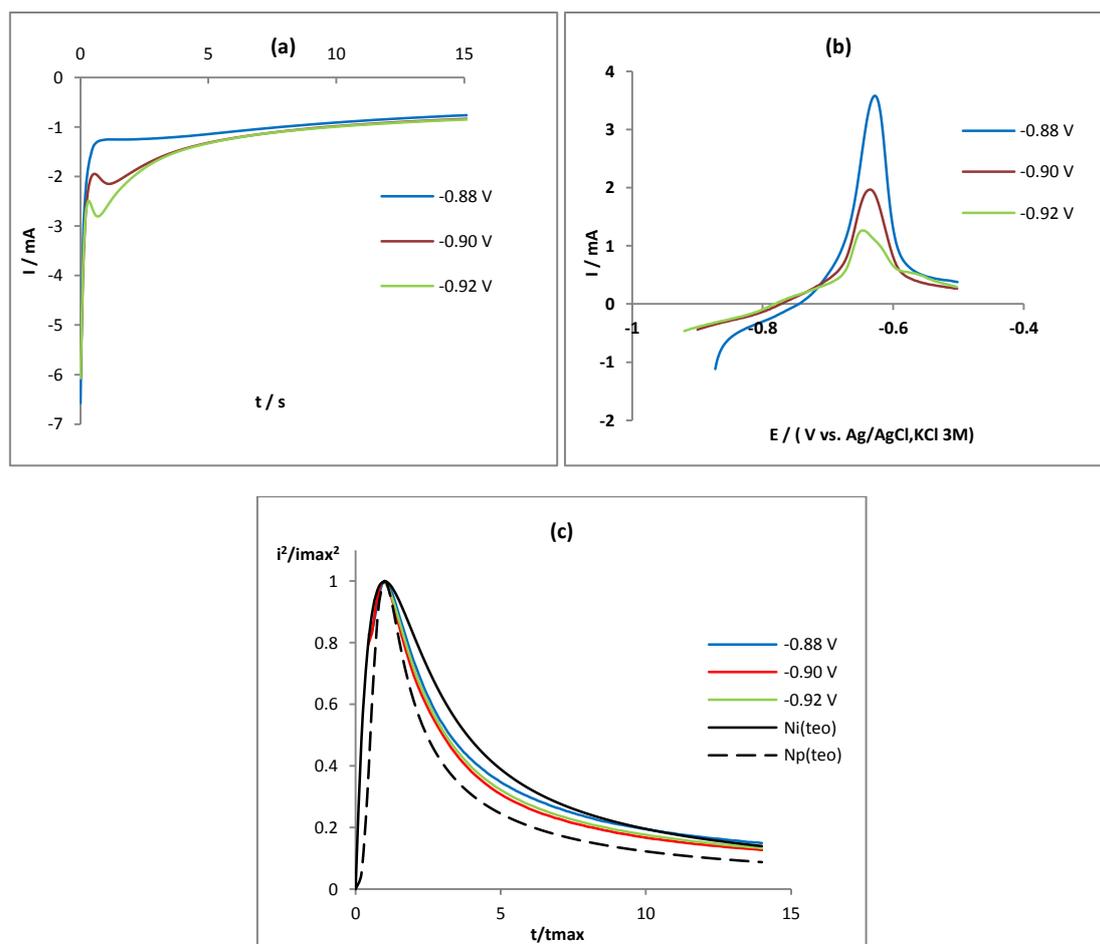
No caso da mistura a pH 3.5 (Figura 4.35) obtiveram-se alguns resultados semelhantes ao cloreto 0.1M ao mesmo pH e a sua análise mostra esse facto, pois as curvas experimentais normalizadas (Figura 4.35 (c)) mais uma vez não se encontram no espaço delimitado pelas curvas teóricas propondo a existência de um processo paralelo à deposição de cádmio que provoca o aumento da intensidade de corrente.



**Figura 4.35.** (a) Transientes de intensidade de corrente no eletrodo de aço inoxidável da mistura dos três eletrólitos (pH 3.5) a diferentes potenciais, (b) voltamétricas lineares anódicas ( $10 \text{ mVs}^{-1}$ ) e (c) comparação entre o resultado obtido e os modelos propostos por Sharifker and Hills.

Quanto à redissolução do cádmio, verifica-se que o potencial aplicado na deposição de cádmio vai influenciar o processo anódico ao contrário do que acontecia em meio cloreto, ou seja, quanto mais negativo for o potencial aplicado menor será o pico anódico, o que significa que parte da carga está crescentemente envolvida num outro processo catódico. Por outro lado, os próprios picos de redissolução são mais estreitos e simétricos, indicando que os fenómenos de adsorção serão menos importantes do que no eletrólito cloreto.

No caso da mistura a pH 5.5 (Figura 4.36), a análise pelo modelo proposto permite observar que as curvas experimentais normalizadas encontram-se no espaço delimitado pelas curvas teóricas do modelo (nucleação instantânea e progressiva) aproximando-se mais da nucleação progressiva nos momentos iniciais, tal como acontece com o meio cloreto a pH 5.5.



**Figura 4.36. (a) Transientes de intensidade de corrente no eletrodo de aço inoxidável da mistura dos três eletrólitos (pH 5.5) a diferentes potenciais, (b) voltametrias lineares anódicas ( $10 \text{ mVs}^{-1}$ ) e (c) comparação entre o resultado obtido e os modelos propostos por Sharifker and Hills.**

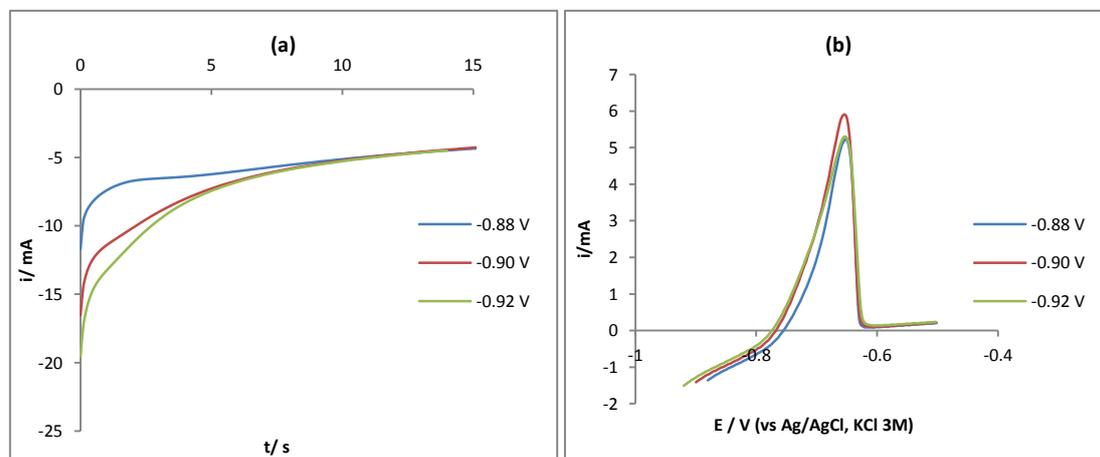
Uma vez feitas as análises das cronoamperometrias para estes meios sintéticos, conclui-se que o meio cloreto presente na mistura em grande quantidade influencia muito o comportamento da deposição do cádmio, pois existem muitas semelhanças com o meio cloreto simples e o efeito “desestabilizador” do meio nitrato parece estar diminuído.

Também a pH 3.5 a intensidade do pico anódico é maior que a pH 5.5, pois a redissolução também é favorecida a pH's mais ácidos.

A amostra de lixiviado, proveniente da RESISTRELA, dopada com  $\text{CdSO}_4$  de forma a ter um a concentração de 0.001 M, foi estudada a pH 5.5 e a pH 3.5, sendo os resultados apresentados nas Figuras 4.37 e 4.38, respetivamente.

A pH 3.5, como pode verificar-se, não foi possível determinar  $I_{max}$  e  $t_{max}$  da nucleação para realizar a representação segundo o modelo de Scharifker e Hills, pois

não há um máximo de corrente evidente. No entanto, o formato do transiente sugere que se trata de um problema de detecção desse máximo, que ocorrerá uma fração de segundo após o início da deposição. No entanto, o voltamograma de redissolução anódica permite comprovar que houve eletrodeposição prévia de Cd que depois é redissolvido.

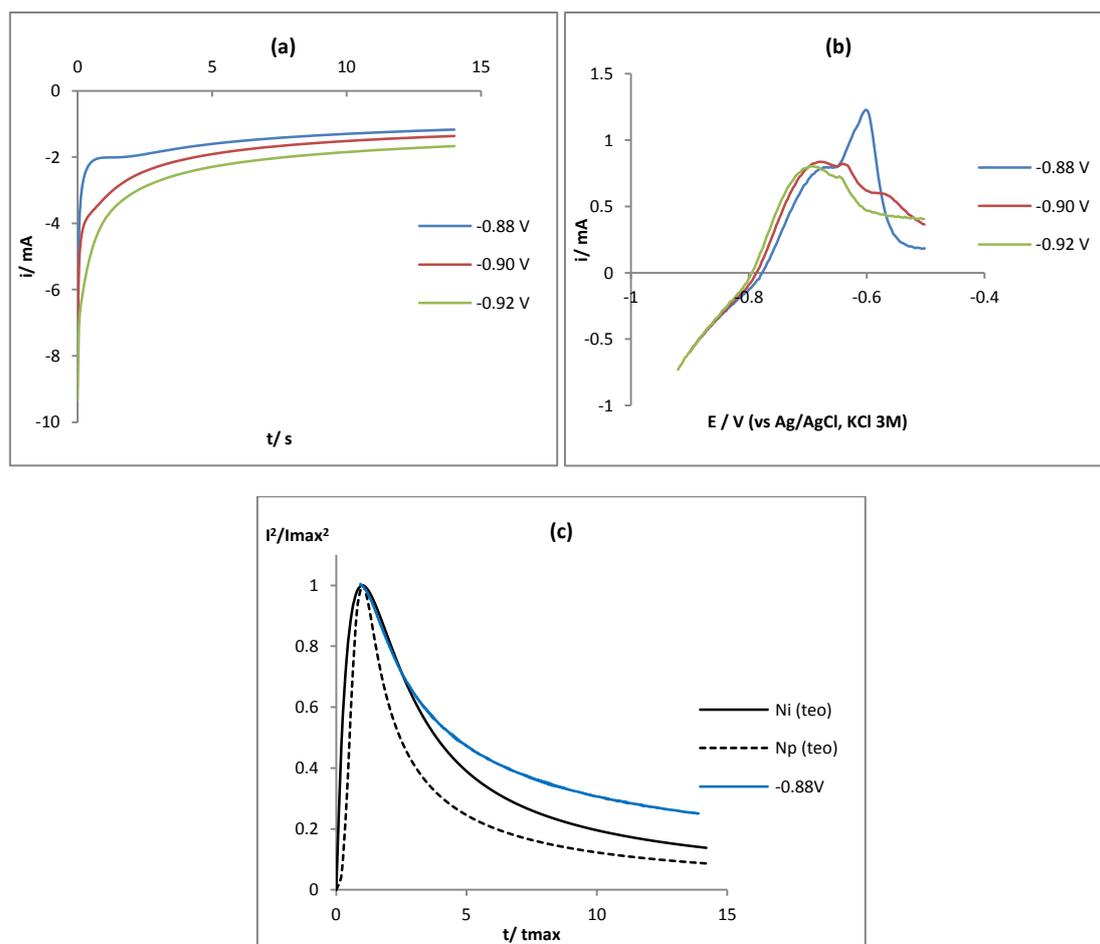


**Figura 4.37. (a) Transientes de intensidade de corrente no eléctrodo de aço inoxidável da amostra de lixiviado dopada (pH 3.5) a diferentes potenciais e (b) voltametrias lineares anódicas ( $10\text{mVs}^{-1}$ ).**

Os resultados referentes à eletrodeposição do cádmio na amostra de lixiviado dopada a pH 5.5, representados na Figura 4.38, apresentam algumas diferenças relativamente aos sistemas anteriores. O único cronoamperograma que apresenta um máximo de corrente é o do potencial aplicado de -0.88V. As voltametrias lineares no sentido anódico mostram uma multiplicidade de picos não bem definidos de menor intensidade que a pH mais ácido, que apontam para um processo complexo da oxidação de cádmio provavelmente devido à elevada carga orgânica.

Na análise de Sharifker só foi possível normalizar uma curva (-0.88V) a qual mostra que poderá ser do tipo de nucleação progressiva, pelo menos nos momentos iniciais e até três vezes  $t_{\text{max}}$ .

O voltamograma linear neste conjunto de ensaios apresenta uma complexidade adicional. De facto, a redissolução anódica do Cd nestas condições parece dar-se em vários passos. Este comportamento não foi verificado nos voltamogramas cíclicos do mesmo sistema, o que indica que é um fenómeno que está relacionado com a natureza química do depósito formado durante um período mais longo, durante o ensaio de cronoamperometria. O voltamograma linear sugere que há inicialmente a redissolução de um depósito a -0.70V e depois a redissolução de outro depósito a -0.61-0.65V.



**Figura 4.38.** (a) Transientes de intensidade de corrente no elétrodo de aço inoxidável da amostra de lixiviado dopada (pH 5.5) a diferentes potenciais, (b) voltametrias lineares anódicas ( $10 \text{ mVs}^{-1}$ ) e (c) compara o entre o resultado obtido e os modelos propostos por Sharifker and Hills.

O segundo pico do voltamograma depende do potencial aplicado durante a cronoamperometria. Nem os estudos de SEM/EDS sugerem diferenças de composi o que possam explicar estas observa es nem os estudos por difrac o de raios X confirmam a presença de uma fase cristalina que pode ser atribuída ao Cd ou sugerem a presença de outra fase cristalina distinta. Na nossa opinião, pode tratar-se de complexos adsorvidos   superfície do elétrodo, com origem em agentes complexantes presentes na amostra de lixiviado e que não estão presentes na mistura nem no meio cloreto.

#### 4.4.3. Determina o das cargas em fun o do potencial aplicado

A partir do estudo cronoamperom trico foi possível determinar a carga envolvida em cada processo de eletrodeposi o e estabelecer a razão entre a carga

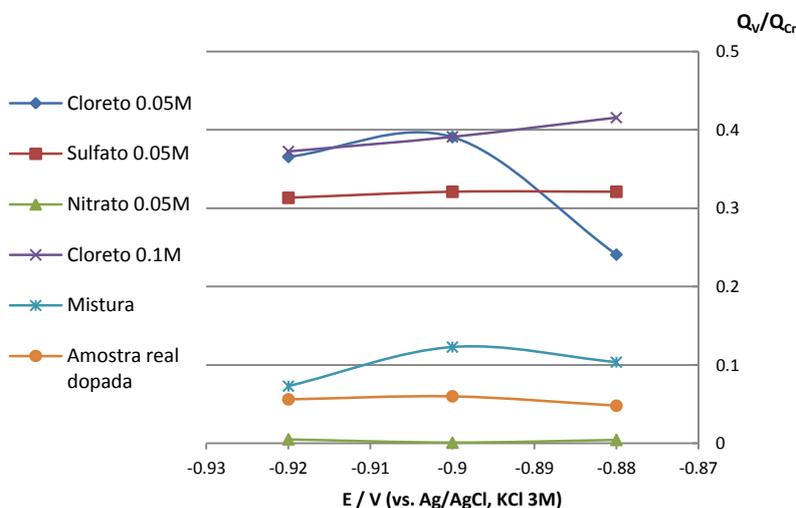
associada à voltametria linear anódica e a carga da cronoamperometria ( $Q_V/Q_{Cr}$ ). Com este estudo pretendeu-se ter uma avaliação da quantidade de carga usada na cronoamperometria estaria dedicada à eletrodeposição do cádmio. Admitindo que o cádmio depositado vai ser redissolvido durante o varrimento anódico, então será possível avaliar que parte da corrente e da carga da cronoamperometria foi usada na deposição de cádmio, admitindo que a restante foi usada noutros processos paralelos com transferência de carga.

Os valores das cargas foram obtidos por integração das curvas experimentais dos transientes de intensidade de corrente da cronoamperometria. A relação entre corrente elétrica, carga elétrica e tempo é dada por:

$$Q = \int I \cdot dt \quad (4.12)$$

O que significa que, no caso da cronoamperometria, basta calcular a área sob a curva do transiente obtido em cada caso. O caso da carga envolvida na voltametria foi explicado na *Secção 4.3.1.4*.

A Figura 4.39 apresenta a razão  $Q_V/Q_{Cr}$  em função do potencial aplicado para cada sistema a pH 3.5 e a Figura 4.40 apresenta essa razão para pH 5.5.



**Figura 4.39. Relação entre a carga da voltametria linear anódica e respetiva carga da cronoamperometria ( $Q_V/Q_{Cr}$ ) e o potencial aplicado em todos os sistemas (pH 3.5).**

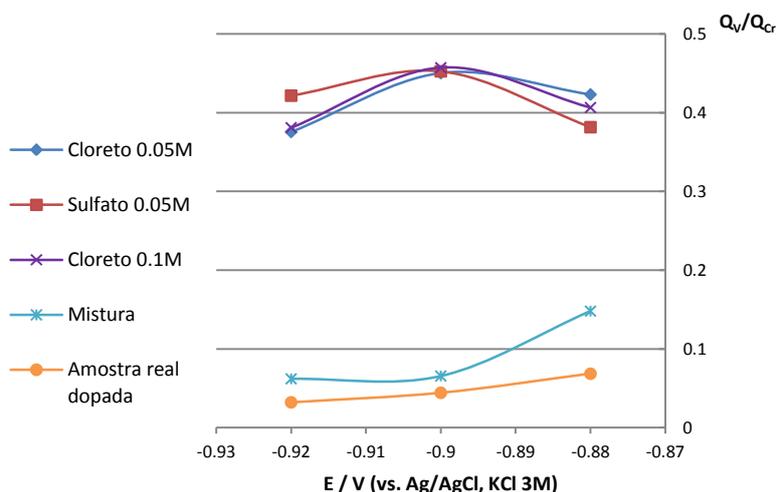
A pH 3.5 parece ser distinto o efeito dos três eletrólitos em separado. Aparentemente o meio cloreto promove uma utilização mais eficiente da corrente na deposição de cádmio ( $Q_V/Q_{Cr} \approx 40\%$ ), do que o meio sulfato ( $Q_V/Q_{Cr} \approx 30\%$ ). Quanto ao comportamento em meio nitrato, podemos observar uma razão de cargas muito baixa,

próxima de zero. Este resultado deve-se ao facto de a redissolução anódica estar praticamente ausente.

Neste pH pode verificar-se ainda que a deslocação do potencial aplicado para valores mais negativos influencia muito pouco a razão das cargas no meio sulfato. No meio cloreto parece haver um comportamento diferenciado com a concentração. Verifica-se que a razão é muito inferior quando o potencial aplicado é menos negativo. Observando o voltamograma que dá origem a esta carga (Figura 4.29(b)) verifica-se que o pico de redissolução anódica é mais simétrico e que o seu potencial é mais negativo que os picos dos potenciais aplicados subsequentes. Isto indica que esta diferença de comportamento pode estar associada com o facto de neste potencial a quantidade de espécies adsorvidas ser substancialmente inferior à das restantes situações.

Na mistura está patente a forte influência do ião nitrato no processo, uma vez que, apesar de presente em menor concentração, produz o efeito de inibir quer a eletrodeposição, quer a redissolução do cádmio, para valores mais baixos que os encontrados em meio cloreto ou sulfato.

Na amostra real a multiplicidade de componentes produz um efeito globalmente superior ao da mistura de três eletrólitos, no entanto o efeito do ião nitrato também presente parece ser o mais importante pelos estudos anteriores.



**Figura 4.40. Relação entre a carga da voltametria linear anódica e respectiva carga da cronoamperometria ( $Q_v/Q_{Cr}$ ) e o potencial aplicado em todos os sistemas (pH 5.5).**

A pH 5.5 (Figura 4.40) verifica-se uma grande semelhança entre os meios cloreto (0.05M e 0.1M) e o meio sulfato, situando-se a razão na ordem de 40% e mostrando um máximo a potencial aplicado de -0.90V. No entanto, neste pH não foi possível determinar a razão  $Q_V/Q_{Cr}$  para o cádmio em meio nitrato, visto que o pico da redissolução anódica está ausente.

Dos resultados obtidos nestas condições podemos verificar que um dos fatores determinantes na eficiência na utilização da corrente catódica na eletrodeposição de cádmio é a presença de ião nitrato em solução, uma vez que o seu efeito pode ser avaliado quando comparamos os resultados em meio cloreto e em meio sulfato com os resultados obtidos na mistura.

#### 4.5. Análise dos depósitos por SEM/EDS e DRX

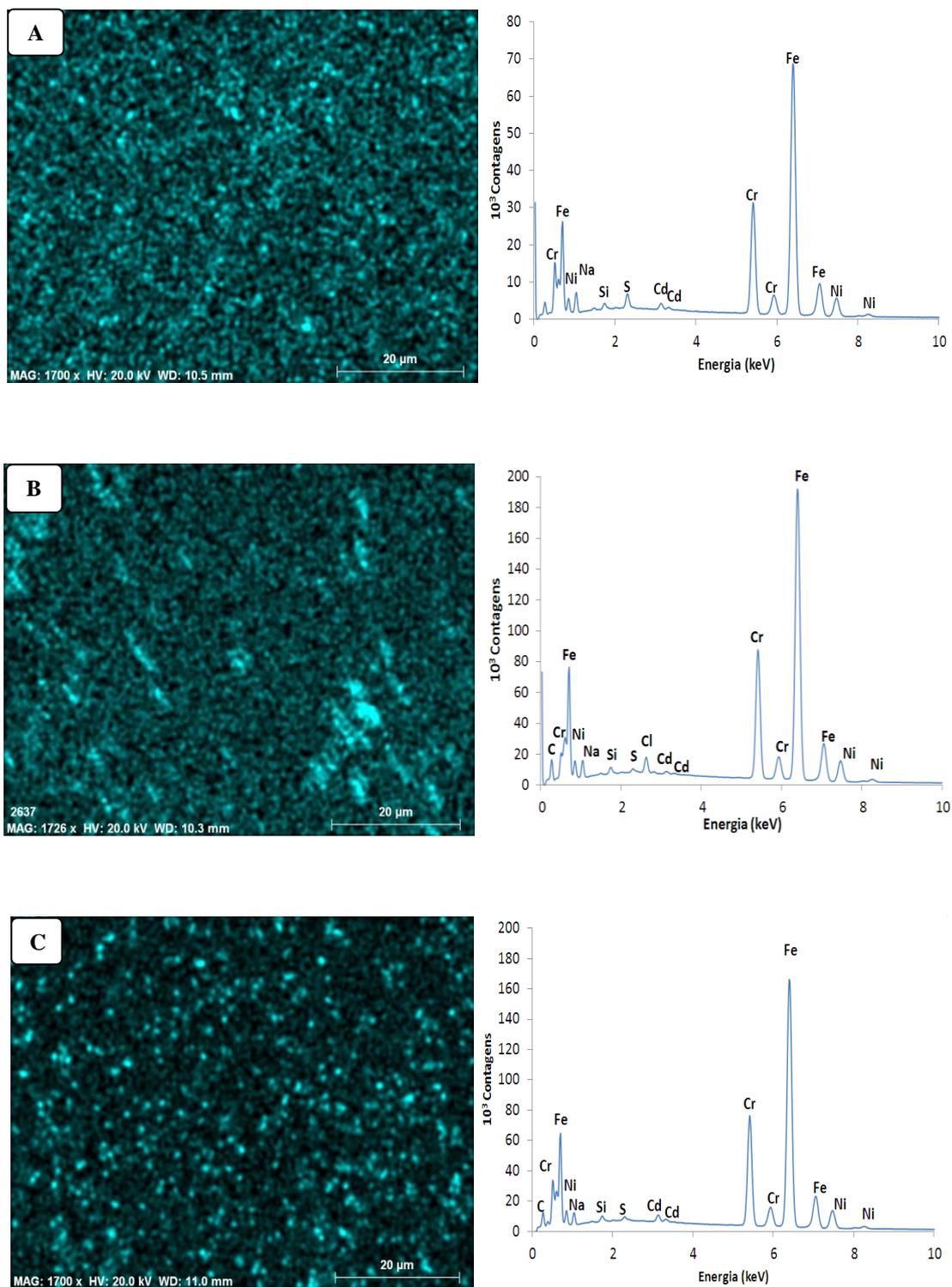
Para a caracterização do filme depositado sobre a placa de aço inoxidável procedeu-se à análise da mesma através das técnicas de microscopia eletrónica de varrimento com análise por espectroscopia de dispersão de energia (SEM/EDS) e difração de raios X (DRX).

A Figura 4.41 mostra as imagens de SEM da superfície dos elétrodos de aço inoxidável e o respetivo espectro de EDS, após eletrodeposições a partir de cada um dos meios eletrolíticos em separado, a pH = 5.5, durante 5 minutos aplicando um potencial de -0.95V. A cor azul sobre a imagem representa a análise por EDS do elemento cádmio. Os espectros apresentam a análise global por EDS da superfície apresentada na imagem.

Os espectros obtidos referentes aos mapas em questão quantificam os vários elementos presentes à superfície e podemos verificar a existência de três picos maiores e constantes sempre na mesma proporção correspondentes ao Fe, Cr e Ni constituintes da chapa de aço inoxidável. Também o carbono e o silício são elementos da sua constituição, em menor proporção. O espectro do meio cloreto mostrou também ter cloro e o meio sulfato apresentou enxofre, o que indica provavelmente a presença de vestígios do eletrólito depositados à superfície após secagem.

Nos três meios obteve-se dois pequenos picos referentes ao Cd. Relativamente à presença de cádmio, pode observar-se que os depósitos nos três meios não apresentam uniformidade. Observa-se claramente a existência de zonas preferenciais de crescimento dos depósitos, correspondentes provavelmente aos locais onde ocorreu nucleação e crescimento.

Comparando os depósitos nas três situações, verifica-se que a eletrodeposição nos meios cloreto e sulfato ocorre em mais pontos, com depósitos mais pequenos e em meio nitrato há menor densidade de depósitos e depósitos maiores, uma vez que neste meio existem mais espaços onde a deposição não ocorreu. Este facto vai originar que cada depósito no meio nitrato deverá crescer mais. Entre o meio sulfato e o meio cloreto existe alguma diferença, uma vez que o depósito em meio sulfato parece mais denso. Cruzando com a informação dos estudos eletroquímicos, podemos deduzir que a adsorção de cloreto à superfície, referido anteriormente, poderá estar na origem de uma deposição com menor crescimento dos núcleos.



**Figura 4.41.** Imagens obtidas por SEM/EDS da superfície do eletrodo de aço inoxidável após deposição de  $\text{CdSO}_4$  0.001M ao potencial de  $-0.95\text{V}$ , durante 5 minutos e a pH 5.5 e respectivos espectros obtidos por EDS: (A) meio sulfato, 0.05M, (B) meio cloreto, 0.05M e (C) meio nitrato, 0.05M.

Para avaliar as diferenças na deposição de Cd no meio cloreto 0.1M e na mistura foram efetuadas análises morfológicas por SEM/EDS da superfície do aço inoxidável após uma cronoamperometria de uma hora ao potencial aplicado de -0.90V. A escolha deste potencial mais baixo esteve relacionada com os estudos de cronoamperometria anteriormente apresentados que apontavam para o valor de potencial de -0.90 V como um valor onde havia uma maximização da quantidade de carga envolvida na deposição, em certas condições. No entanto, pôde observar-se posteriormente que o depósito obtido ao fim de 1 hora era reduzido, o que nos leva a concluir que o sobrepotencial associado foi insuficiente. Observou-se que o Cd depositou, embora os depósitos sejam pouco uniformes em ambos os casos, ainda assim se observa uma estrutura 3-D.

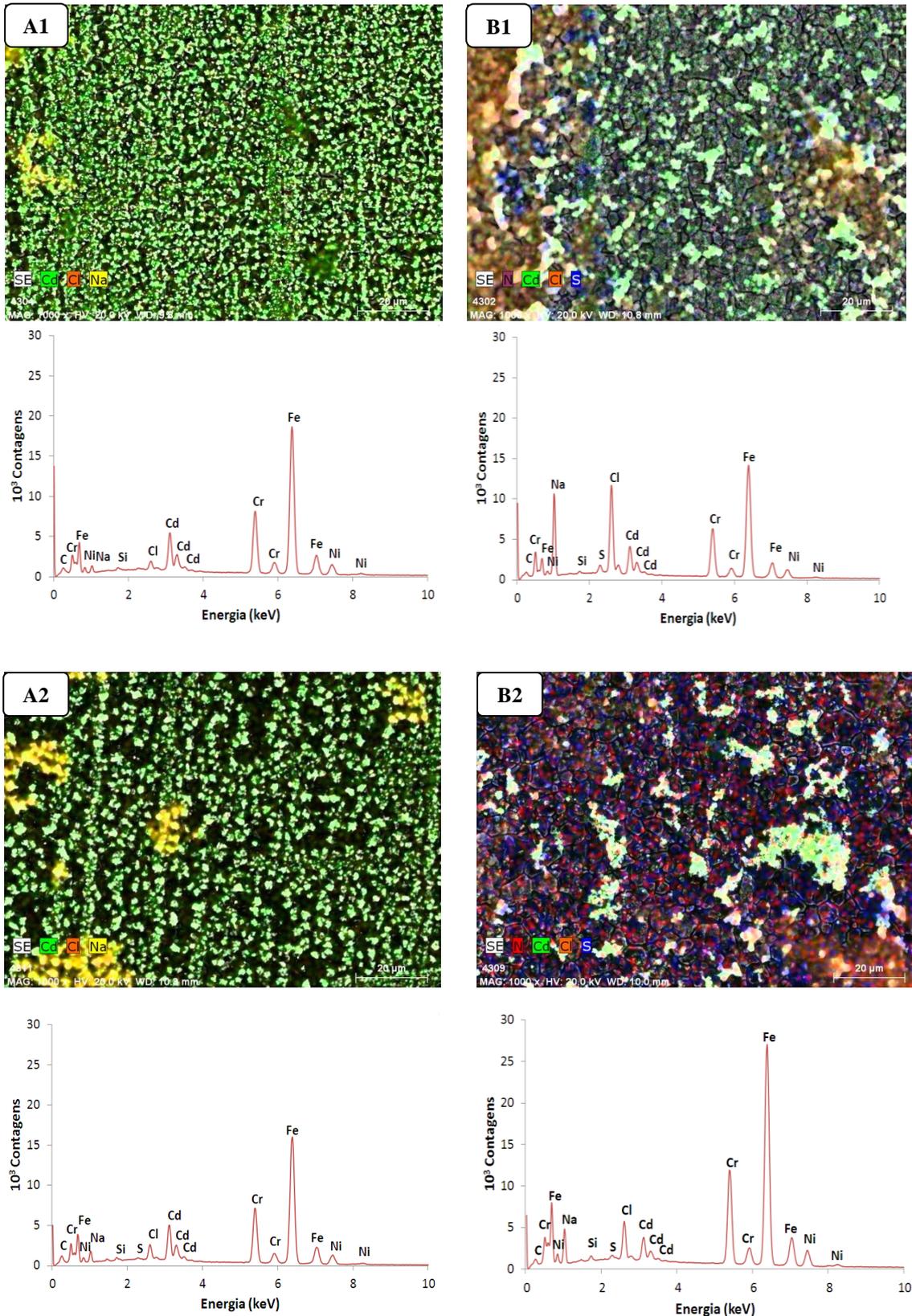
Na Figura 4.42 são apresentados os resultados das análises por SEM/EDS das chapas após a eletrodeposição de cádmio em meio cloreto 0.1 M e em mistura a pH 3.5 e 5.5. As microfotografias de EDS permitem visualizar em cada meio a disposição dos elementos maioritários. Assim, observa-se, tal como anteriormente, os elementos constituintes da chapa de aço inoxidável.

Ao observarmos as imagens para a eletrodeposição em meio cloreto 0.1M verifica-se que o cádmio se encontra disperso por toda a superfície do elétrodo, facto que é mais evidente a pH mais ácido. Os espectros para este meio mostram também algum cloro e sódio.

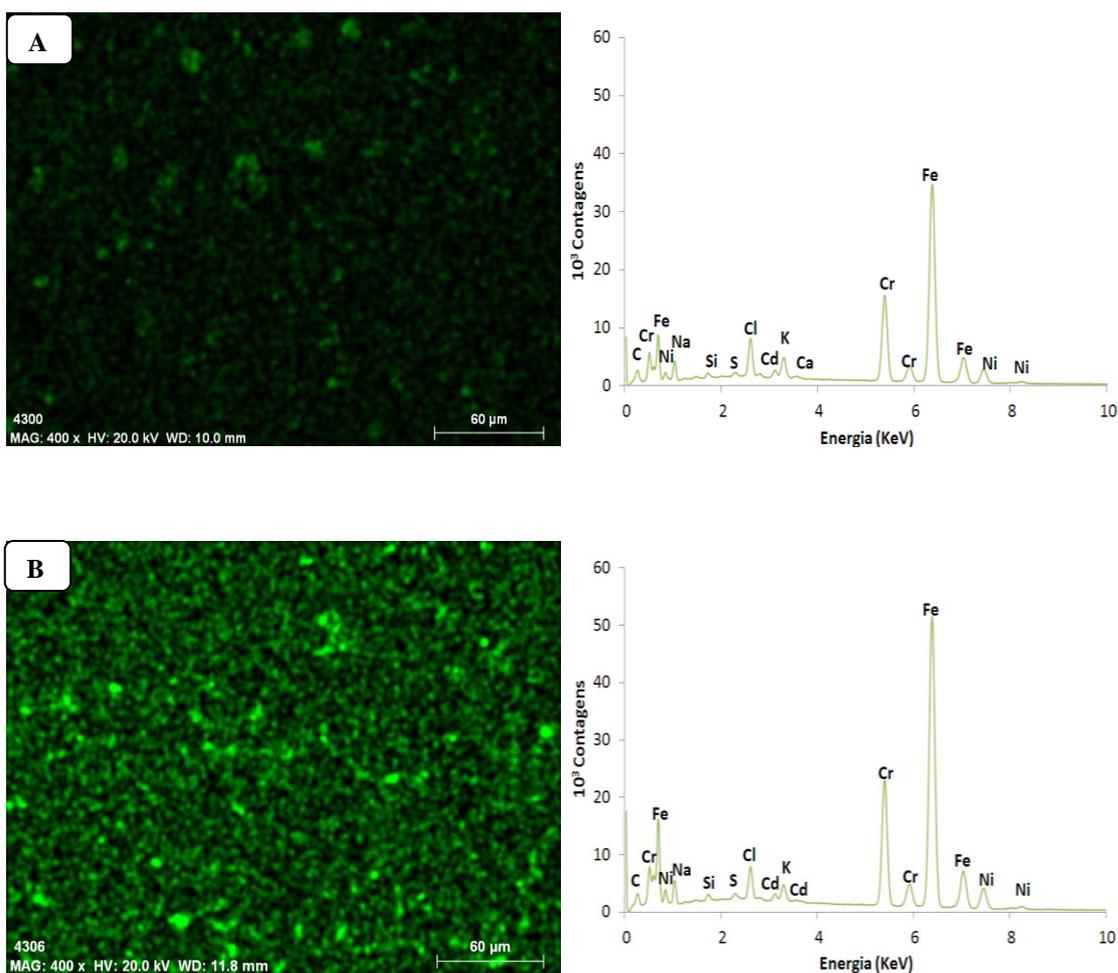
Na mistura o Cd apresenta um depósito menos uniforme e com maior número de aglomerados. Observa-se através dos espectros que na mistura há uma maior quantidade de cloro e sódio, particularmente a pH 3.5.

Em relação à amostra de lixiviado dopada são apresentados duas imagens de SEM com uma ampliação de 400x (Figura 4.43) nas quais a cor verde sobre a imagem representa a análise por EDS do elemento cádmio. Os espectros apresentam a análise global por EDS da superfície apresentada na imagem.

É possível verificar que a pH 5.5 é evidente que ocorreu uma eletrodeposição sobre a superfície do elétrodo mais uniforme que a pH 3.5, apresentando menos espaços sem depósito de cádmio.



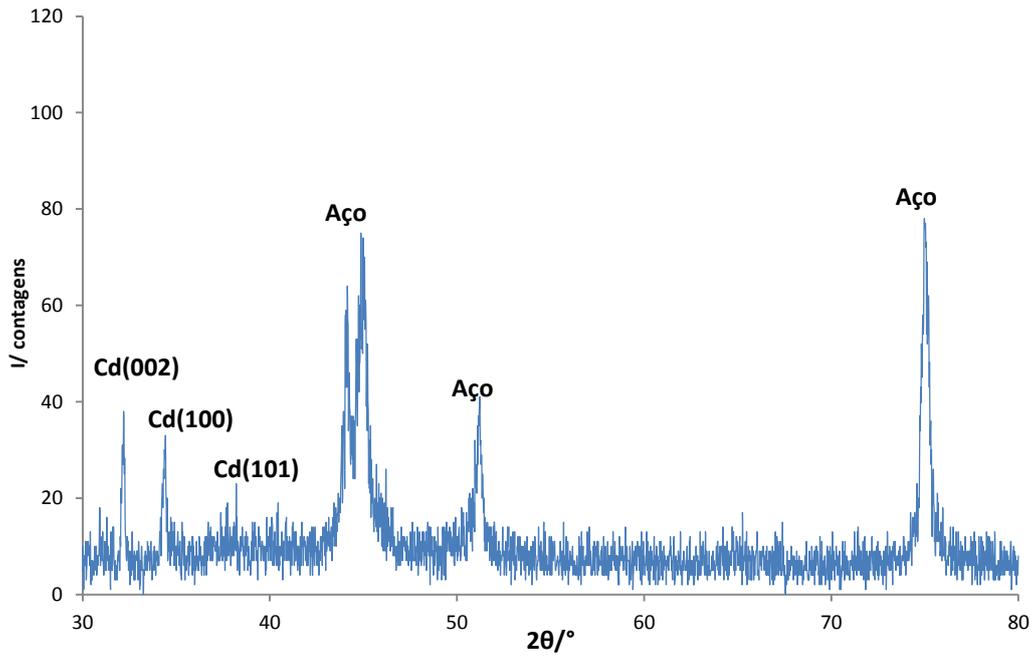
**Figura 4.42.** Imagens obtidas por SEM/EDS da superfície do eléctrodo de aço inoxidável após deposição de  $\text{CdSO}_4$  0.001M ao potencial de -0.90V durante 1 hora a pH 3.5 e pH 5.5, respetivamente, no meio cloreto 0.1M (A1 e A2) e na mistura (B1 e B2) e por baixo, respetivos espectros EDS.



**Figura 4.43. Imagens obtidas por SEM/EDS da superfície do eletrodo de aço inoxidável após deposição de  $\text{CdSO}_4$  0.001M ao potencial de -0.90V durante 1 hora na amostra de lixiviado dopada. pH 3.5 (A) e pH 5.5 (B).**

Os depósitos de cádmio sob a superfície do eletrodo foram analisados por difração de raio X. Entre os resultados obtidos foi selecionado o difratograma da eletrodeposição de cádmio na amostra de lixiviado a pH 5.5, dado que todos eles foram muito semelhantes, o qual se apresenta na Figura 4.44. Este é referente a uma eletrodeposição ao potencial de -0.90V, durante uma 1 hora.

São apresentadas as várias fases segundo a ficha JCPDS 05-0674 da base de dados da difração de raio X do Joint Committee On Powder Diffraction Standards (ver Anexos).



**Figura 4.44.** Difratoograma de raios X do depósito obtido para a amostra de lixiviado dopada sobre o elétrodo de aço inoxidável ( $E_{\text{aplic}} = -0.90\text{V}$ ).

O difratograma apresentado evidencia uma fase de cádmio, no entanto os picos de maior intensidade são os de uma fase de aço (ficha JCPDS 33-0397), facto que é justificável devido à composição do material do elétrodo de trabalho. Verifica-se que os picos não são estreitos nem bem definidos o que indica que a fase não é muito cristalina.

Não foram encontrados picos de outras fases cristalinas de cádmio, como hidróxido ou óxido de cádmio (fichas JCPDS 31-0228 e 05-0640, respetivamente). Tal facto, apenas permite afirmar que estas fases, a existir, se apresentam em quantidades vestigiais.

---

*5. CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS*

---

## 5. CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS

Em resumo, pode dizer-se que a eletrodeposição do cádmio é globalmente um processo complexo, que tem especificidades em cada meio estudado e que o pH influencia claramente o processo.

O meio sulfato parece ser o meio estudado onde existem menos complicações na eletrodeposição de cádmio no que diz respeito ao ajuste da nucleação e crescimento ao modelo teórico e ao mecanismo de difusão.

O principal constrangimento do meio cloreto parece ser a presença de espécies adsorvidas ao eléctrodo de trabalho. No entanto, parece haver um potencial intermédio de compromisso, a pH 5.5, de -0.90 V *vs.* Ag/AgCl/KCl 3M.

O meio nitrato é claramente um forte inibidor do processo de eletrodeposição do Cd como se constatou enquanto eletrólito em separado e posteriormente na mistura.

De um modo geral verifica-se que no processo de eletrodeposição há uma tendência para a nucleação progressiva a pH 5.5 e para a nucleação instantânea a pH 3.5. Daqui se pode induzir que provavelmente a velocidade de nucleação aumentará quando se baixa o pH. Além disso, também se verifica um melhor ajuste ao modelo teórico a pH 5.5 do que a pH 3.5, o que leva a supor, por cruzamento com a informação da voltametria cíclica, que o processo que terá maior interferência com a eletrodeposição do cádmio nas condições estudadas é a evolução do hidrogénio, que ocorre mais cedo a pH mais baixo. Nesse sentido parece ser um pH intermédio entre os estudados que será mais adequado para uma mais eficiente recuperação de cádmio destas soluções.

Por outro lado, a eletrodeposição de cádmio na amostra de lixiviado apresentou menor eficiência. Aparentemente um fator decisivo é a presença de nitratos e como tal, poderá apontar-se para um tratamento prévio para eliminação do nitrato para aumentar a eficiência do processo, que poderá, ele própria ser feita por via eletroquímica, uma vez que o potencial de redução do nitrato é relativamente elevado.

Com base nesta linha de investigação, outros estudos deverão ser efetuados como por exemplo, o acompanhamento pela quantificação da evolução da concentração de Cd ao longo do processo de eletrodeposição em função do potencial aplicado, procurar analisar o efeito de um pH intermédio entre os estudados, estabelecer e avaliar o efeito de um tratamento prévio de eliminação ou redução de nitrato de forma a aumentar a eficiência da eletrodeposição. Além disso, a nível experimental procurar otimizar o sistema por aplicação de uma célula com área de eletrodo superior ou mesmo utilizar um sistema com uma bateria de eletrodos.

---

*6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

---

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abbott, A. P., Capper, G., McKenzie, K. J., and Ryder, K. S. (2006). Voltammetric and impedance studies of the electropolishing of type 316 stainless steel in a choline chloride based ionic liquid. *Electrochimica Acta* **51**, 4420-4425.
- Alves, P. D. P., Spagnol, M., Tremiliosi-Filho, G., and Andrade, A. R. d. (2004). Investigation of the influence of the anode composition of DSA-type electrodes on the electrocatalytic oxidation of phenol in neutral medium. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **15**, 525-533.
- Andrade, C. A. S., Oliveira, M. D. L., Faulin, T. E. S., Hering, V. R., and Abdalla, D. S. P. (2011). "Biosensors for detection of Low-Density Lipoprotein and its modified forms," Biosensors for Health, Environment and Biosecurity.
- Ascensão, C., Ciríaco, L., Pacheco, M. J., and Lopes, A. (2011). Metal Recovery from Aqueous Solutions. *Portugaliae Electrochimica Acta* **29**, 349-359.
- Aucott, M., New Jersey. Dept. of Environmental Protection. Division of Science, R., and Technology (2006). "The Fate of Heavy Metals in Landfills: A Review," New Jersey Department of Environmental Protection.
- Averill, B., and Eldredge, P. (2013). General Chemistry: Principles, Patterns, and Applications. *Flat World Knowledge* **1**.
- Aziz, H. A., Yusoff, M. S., Adlan, M. N., Adnan, N. H., and Alias, S. (2004). Physico-chemical removal of iron from semi-aerobic landfill leachate by limestone filter. *Waste Management* **24**, 353-358.
- Bakır Öütveren, Ü., Törü, E., and Kopalal, S. (1999). Removal of cyanide by anodic oxidation for wastewater treatment. *Water Research* **33**, 1851-1856.
- Bard, A. J. (1973). "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements," Marcel Dekker, Inc., New York.
- Bard, A. J., and Faulkner, L. R. (2001). "Electrochemical Methods-Fundamentals and Applications," 2nd/Ed., New York.
- Bard, A. J., Parsons, R., and Jordan, J., eds. (1985). "Standard Potentials in Aqueous Solutions." Marcel Dekker Inc., New York.
- Barrera-Díaz, C., Ureña-Núñez, F., Campos, E., Palomar-Pardavé, M., and Romero-Romo, M. (2003). A combined electrochemical-irradiation treatment of highly colored and polluted industrial wastewater. *Radiation Physics and Chemistry* **67**, 657-663.
- Basha, C. A., Somasundaram, M., Kannadasan, T., and Lee, C. W. (2011). Heavy metals removal from copper smelting effluent using electrochemical filter press cells. *Chemical Engineering Journal* **171**, 563-571.
- Bockris, J. Ó. M., and Reddy, A. K. (1970). "Modern Electrochemistry," Plenum Press, New York.
- Bolger, P. T., and Szlag, D. C. (2002). Electrochemical treatment and reuse of nickel plating rinse waters. *Environmental Progress* **21**, 203-208.
- Bozkurt, S., Moreno, L., and Neretnieks, I. (1999). Long-term fate of organics in waste deposits and its effect on metal release. *Science of The Total Environment* **228**, 135-152.
- Cabeza, A., Urtiaga, A., Rivero, M. a.-J., and Ortiz, I. (2007). Ammonium removal from landfill leachate by anodic oxidation. *Journal of Hazardous Materials* **144**, 715-719.

- Cardoso, L. M. N., and Chasin, A. A. M. (2001). "Ecotoxicologia do cadmio e seus compostos.," Salvador.
- Catanho, M., Malpass, G. R. P., and Motheo, A. J. (2006). Photoelectrochemical treatment of the dye reactive red 198 using DSA<sup>®</sup> electrodes. *Applied Catalysis B: Environmental* **62**, 193-200.
- Çeçen, F., and Gursoy, G. (2000). Characterization of landfill leachates and studies on heavy metal removal. *Journal Environmental Monitoring* **2**, 436-442.
- Champagne, P., and Li, C. (2009). Use of Sphagnum peat moss and crushed mollusk shells in fixed-bed columns for the treatment of synthetic landfill leachate. *Journal of Material Cycles and Waste Management* **11**, 339-347.
- Chellammal, S., Raghu, S., Kalaiselvi, P., and Subramanian, G. (2010). Electrolytic recovery of dilute copper from a mixed industrial effluent of high strength COD. *Journal of Hazardous Materials* **180**, 91-97.
- Comninellis, C., and Pulgarin, C. (1993). Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO<sub>2</sub>, anodes. *Journal of Applied Electrochemistry* **23**, 108-112.
- Costa, C. R., Botta, C. M. R., Espindola, E. L. G., and Olivi, P. (2008). Electrochemical treatment of tannery wastewater using DSA<sup>®</sup> electrodes. *Journal of Hazardous Materials* **153**, 616-627.
- Dermentzis, K., Christoforidis, A., and Valsamidou, E. (2011). Removal of nickel, copper, zinc and chromium from synthetic and industrial wastewater by electrocoagulation. *International Journal of Environmental Sciences* **1**, 697.
- Dolati, A., Afshar, A., and Ghasemi, H. (2005). A kinetic study on the electrodeposition of cadmium with the presence of organic agents in sulfate solutions. *Materials Chemistry and Physics* **94**, 23-28.
- Doulakas, L., Novy, K., Stucki, S., and Comninellis, C. (2000). Recovery of Cu, Pb, Cd and Zn from synthetic mixture by selective electrodeposition in chloride solution. *Electrochimica Acta* **46**, 349-356.
- Dutra, A. J. B., Rocha, G. P., and Pombo, F. R. (2008). Copper recovery and cyanide oxidation by electrowinning from a spent copper-cyanide electroplating electrolyte. *Journal of Hazardous Materials* **152**, 648-655.
- Elsherief, A. E. (2003). Removal of cadmium from simulated wastewaters by electrodeposition on spiral wound steel electrode. *Electrochimica Acta* **48**, 2667-2673.
- EPA (2009). National Primary Drinking Water Regulations. *US EPA, OW, Office of Ground Water and Drinking Water*.
- Fu, F., and Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management* **92**, 407-418.
- Godt, J., Scheidig, F., Grosse-Siestrup, C., Esche, V., Brandenburg, P., Reich, A., and Groneberg, D. (2006). The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health. *Journal of Occupational Medicine and Toxicology* **C7 - 22** **1**, 1-6.
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Lyman, C. E., Lifshin, E., Sawyer, L., and Michael, J. R. (2003). "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis," 3th/Ed. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.
- Gomes, A., and Silva Pereira, M. I. (2006). Zn electrodeposition in the presence of surfactants. Part I. Voltametric and structural studies. *Electrochimica Acta* **52**, 863-871.
- Guillaume, P., Leclerc, N., Lopicque, F. o., and Boulanger, C. (2008). Electroleaching and electrodeposition of zinc in a single-cell process for the treatment of solid waste. *Journal of Hazardous Materials* **152**, 85-92.

- Gunawardena, G., Montenegro, I., and Hills, G. (1985). Electrochemical Nucleation. Part V. Electrodeposition of cadmium onto vitreous carbon and tin electrodes. *Journal Electroanalytical Chemistry* **184**, 371-389.
- Huang, F., Dang, Z., Guo, C.-L., Lu, G.-N., Gu, R. R., Liu, H.-J., and Zhang, H. (2013). Biosorption of Cd(II) by live and dead cells of *Bacillus cereus* RC-1 isolated from cadmium-contaminated soil. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **107**, 11-18.
- Hunce, S. Y., Akgul, D., Demir, G., and Mertoglu, B. (2012). Solidification/stabilization of landfill leachate concentrate using different aggregate materials. *Waste Management* **32**, 1394-1400.
- Ilhan, F., Kurt, U., Apaydin, O., and Gonullu, M. T. (2008). Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes. *Journal of Hazardous Materials* **154**, 381-389.
- Inglezakis, V. J., Loizidou, M. D., and Grigoropoulou, H. P. (2003). Ion exchange of Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, and Cr<sup>3+</sup> on natural clinoptilolite: selectivity determination and influence of acidity on metal uptake. *Journal of Colloid and Interface Science* **261**, 49-54.
- Issabayeva, G., Aroua, M. K., and Sulaiman, N. M. (2006). Electrodeposition of copper and lead on palm shell activated carbon in a flow-through electrolytic cell. *Desalination* **194**, 192-201.
- Jenkins, R. (2000). "X-ray Techniques: Overview - Encyclopedia of Analytical Chemistry," John Wiley & Sons Ltd, Chichester.
- Jihen, E. H., Imed, M., Fatima, H., and Abdelhamid, K. (2008). Protective effects of selenium (Se) and zinc (Zn) on cadmium (Cd) toxicity in the liver and kidney of the rat: Histology and Cd accumulation. *Food and Chemical Toxicology* **46**, 3522-3527.
- Kamarudzaman, A. N., Aziz, R. A., and Jalil, M. F. A. (2011). Removal of Heavy Metals from Landfill Leachate Using Horizontal and Vertical Subsurface Flow Constructed Wetland Planted with *Limncharis flava*. *International Journal of Civil & Environmental Engineering* **11**, 85-91.
- Kjeldsen, P., Morton, A. B., Alix, P. R., Anders, B., Ledin, A., and Christensen, T. H. (2002). Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **32**, 297-336.
- Kurniawan, T. A., Chan, G. Y. S., Lo, W.-H., and Babel, S. (2006). Physicochemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal* **118**, 83-98.
- Lazaridis, N. K., Bakoyannakis, D. N., and Deliyanni, E. A. (2005). Chromium(VI) sorptive removal from aqueous solutions by nanocrystalline akaganite. *Chemosphere* **58**, 65-73.
- Levis, J. W. (2011). On the sustainability of modern landfills. USA.
- Lu, H., Wang, J., Yan, B., and Bu, S. (2010). Recovery of nickel ions from simulated electroplating rinse water by electrodeionization process. *Water Science and Technology* **61**, 729-735.
- Ma, H., Zhang, X., Ma, Q., and Wang, B. (2009). Electrochemical catalytic treatment of phenol wastewater. *Journal of Hazardous Materials* **165**, 475-480.
- Malpass, G. R. P., Miwa, D. W., Machado, S. A. S., Olivi, P., and Motheo, A. J. (2006). Oxidation of the pesticide atrazine at DSA® electrodes. *Journal of Hazardous Materials* **137**, 565-572.

- Marder, L., Bernardes, A. a. M., and Zoppas Ferreira, J. (2004). Cadmium electroplating wastewater treatment using a laboratory-scale electro dialysis system. *Separation and Purification Technology* **37**, 247-255.
- Mayén-Mondragón, R., Ibanez, J. G., Vasquez, R. C., Baeza, A., and Oropeza, M. T. (2008). Electrochemical Recovery of Cadmium from Simulated Waste Nickel - Cadmium Battery Solutions. *Water, Air, and Soil Pollution* **194**, 45-55.
- Mendoza-Huizar, L. H., Robles, J., and Palomar-PardavÃ©, M. (2002). Nucleation and growth of cobalt onto different substrates: Part I. Underpotential deposition onto a gold electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **521**, 95-106.
- Mohan, S., and Gandhimathi, R. (2009). Removal of heavy metal ions from municipal solid waste leachate using coal fly ash as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials* **169**, 351-359.
- Montiel, T., Solorza, O., and Sánchez, H. (2000). Study of Cadmium Electrochemical Deposition in Sulfate Medium. *Journal of The Electrochemical Society* **147**, 1031-1037.
- Mouli, P. C., Mohan, S. V., and Reddy, S. J. (2004). Electrochemical processes for the remediation of wastewater and contaminated soil: Emerging technology. *Journal of Scientific & Industrial Research* **63**, 11-19.
- Ogundiran, M. B., Ogundele, D. T., Afolayan, P. G., and Osibanjo, O. (2012). Heavy metals levels in forage grasses, leachate and lactating cows reared around lead slag dumpsites in Nigeria. *Int. J. Environ. Res* **6**, 695-702.
- Oliveira-Brett, A. M., and Brett, C. (1996). "Electroquímica-Princípios, Métodos e Aplicações," Edições Almedina, Coimbra
- Oman, C. B., and Junestedt, C. (2008). Chemical characterization of landfill leachates - 400 parameters and compounds. *Waste Management* **28**, 1876-1891.
- Oztekin, Y., and Yazicigil, Z. (2006). Recovery of metals from complexed solutions by electrodeposition. *Desalination* **190**, 79-88.
- Pletcher, D., Peter, L., Peat, R., Robinson, J., and Greef, R. (2001). "Instrumental methods in electrochemistry," Woodhead Publishing, Cambridge, GB.
- Pourbaix, M. (1974). "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions," 2nd English/Ed. National Association of Corrosion Engineers, Texas.
- Rajkumar, D., and Kim, J. G. (2006). Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials* **136**, 203-212.
- Rajkumar, D., and Palanivelu, K. (2004). Electrochemical treatment of industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials* **113**, 123-129.
- Ramos, A., Miranda-Hernández, M., and González, I. (2001). Influence of Chloride and Nitrate Anions on Copper Electrodeposition in Ammonia Media. *Journal of The Electrochemical Society* **148**, C315- C321.
- Rao, K. S., Mohapatra, M., Anand, S., and Venkateswarlu, P. (2010). Review on cadmium removal from aqueous solutions. *International Journal of Engineering, Science and Technology* **2**, 81-103.
- Renou, S., Givaudan, J. G., Poulain, S., Dirassouyan, F., and Moulin, P. (2008). Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials* **150**, 468-493.
- Rodrigues, P. (2010). Degradação Electroquímica Aplicada ao Tratamento de Lixiviados de Aterros Sanitários, Universidade da Covilhã, Covilhã.
- Santos, I. M. d. B. T. d. (2008). Diagnóstico e avaliação da gestão de lixiviados produzidos em Aterros Sanitários de Resíduos Urbanos-Caso de estudo:

- Sistemas intermunicipais, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.
- Scharifker, B., and Hills, G. (1983). Theoretical and experiment studies of multiple nucleation. *Electrochimica Acta* **28**, 879-889.
- Senthilkumar, R., Vijayaraghavan, K., Jegan, J., and Velan, M. (2010). Batch and column removal of total chromium from aqueous solution using Sargassum polycystum. *Environmental Progress & Sustainable Energy* **29**, 334-341.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., and Crouch, S. R. (2007). "Principles of Instrumental Analysis," 6th /Ed. Thomson Brooks/Cole, Belmont, USA.
- Srivastava, N. K., and Majumder, C. B. (2008). Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials* **151**, 1-8.
- Ștefănuț, M. N., Căta, A., and Sfirloagă, P. (2008). Electrochemical Recovery of Nickel and Cadmium from Spent Ni-Cd Batteries. *Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. (Timișoara)* **53**, 1-2.
- Sulaymon, A. H., Sharif, A. O., and Al-Shalchi, T. K. (2011). Effect of tubes bundle electrode on removal of cadmium from simulated wastewaters by electrodeposition. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **86**, 651-657.
- Suna Erses, A., and Onay, T. T. (2003). In situ heavy metal attenuation in landfills under methanogenic conditions. *Journal of Hazardous Materials* **99**, 159-175.
- Szpyrkowicz, L., Kaul, S. N., Neti, R. N., and Satyanarayan, S. (2005a). Influence of anode material on electrochemical oxidation for the treatment of tannery wastewater. *Water Research* **39**, 1601-1613.
- Szpyrkowicz, L., Kelsall, G. H., Souto, R. M., Ricci, F., and Kaul, S. N. (2005b). Hydrodynamic effects on the performance of an electrochemical reactor for destruction of copper cyanide -"Part 1: in situ formation of the electrocatalytic film. *Chemical Engineering Science* **60**, 523-533.
- Thompson, K. C., Wadhia, K., and Loibner, A. P. (2005). "Environmental Toxicity Testing," Blackwell Publishing, Ltd, Oxford.
- Wang, J. (2006). "Analytical Electrochemistry," 3rd/Ed. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.
- Wang, L. K., Hung, Y. T., and Shammass, N. K. (2007). "Advanced Physicochemical Treatment Technologies.," New Jersey.
- Wiszniewski, J., Robert, D., Surmacz-Gorska, J., Miksch, K., and Weber, J. V. (2006). Landfill leachate treatment methods: A review. *Environmental Chemistry Letters* **4**, 51-61.
- Xiong, Y., He, C., Karlsson, H. T., and Zhu, X. (2003). Performance of three-phase three-dimensional electrode reactor for the reduction of COD in simulated wastewater-containing phenol. *Chemosphere* **50**, 131-136.
- Yalcuk, A., and Ugurlu, A. (2009). Comparison of horizontal and vertical constructed wetland systems for landfill leachate treatment. *Bioresource Technology* **100**, 2521-2526.
- Yang, C.-C. (2003). Recovery of heavy metals from spent Ni-Cd batteries by a potentiostatic electrodeposition technique. *Journal of Power Sources* **115**, 352-359.
- Yang, C.-L. U., and Kravets, G. (2002). Removal of cadmium in leachate from waste alumina beads using electrochemical technology. *Chemical Engineering Communications* **189**, 827-848.

- Yilmaz, D. D., and Parlak, K. U. (2011). Changes in proline accumulation and antioxidative enzyme activities in *Groenlandia densa* under cadmium stress. *Ecological Indicators* **11**, 417-423.

---

## *7. ANEXOS*

---

## 7. ANEXOS

Ficheiros da base de dados de difração de raios X segundo o *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) para as espécies:

- Aço – PDF 33-0397
- Cádmió (Cd) – PDF 05-0674
- Óxido de cádmio (CdO) – PDF 05-0640
- Hidróxido de cádmio (Cd(OH)<sub>2</sub>) – PDF 31-0228

33-0397		Wavelength= 1.541880				*
Cr0.19Fe0.7Ni0.11	2 $\theta$	Int	h	k	l	
Chromium Iron Nickel	43.621	100	1	1	1	
	50.837	45	2	0	0	
	74.772	26	2	2	0	
	90.794	30	3	1	1	
	96.074	12	2	2	2	
	118.320	3	4	0	0	
Rad.: CuK $\alpha$	$\lambda$ : 1.541880	Filter: Mono	d-sp: Diff.			
Cut off:	Int.: Diffract.	l/lor.: 1				
Ref: Pfoertsch, Ruud, Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1982)						
Sys.: Cubic	S.G.: Fm $\bar{3}$ m (225)					
a: 3.5911(1)	b:	c:	A:	C:		
$\alpha$ :	$\beta$ :	$\gamma$ :	Z: 4	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 7.950	Dm:	SS/FOM: F $_6$ = 57(.0177 , 6)				
Color: Black						
Quantitative analysis by Atomic Absorption Spectroscopy: chromium 17.9%, nickel 11.4%, molybdenum <0.01%, silicon 0.88%. Austenitic Steel. Synthetic taenite is Ni-Fe rich analog. Cu type. Also called: 304-stainless steel, austenite, Silicon used as an internal stand. PSC: cF4. To replace 31-619. Mwt: 55.43. Volume[CD]: 46.31.						

 . 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.2

05-0674		Wavelength= 1.5405				*
Cd	2 $\theta$	Int	h	k	l	
Cadmium	31.830	65	0	0	2	
	34.741	32	1	0	0	
	38.351	100	1	0	1	
Cadmium, syn	47.805	32	1	0	2	
	61.072	26	1	0	3	
Rad.: CuK $\alpha$	$\lambda$ : 1.5405	Filter: Ni Beta	d-sp:			
Cut off:	Int.: Diffract.	l/lor.: 2.00				
Ref: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, III, 10 (1954)	62.255	19	1	1	0	
	66.544	3	0	0	4	
	71.648	17	1	1	2	
	73.324	2	2	0	0	
	75.509	13	2	0	1	
	77.245	4	1	0	4	
Sys.: Hexagonal	S.G.: P6 $_3$ /mmc (194)					
a: 2.9793	b:	c: 5.6181	A:	C: 1.8857		
$\alpha$ :	$\beta$ :	$\gamma$ :	Z: 2	mp:		
Ref: Ibid.	82.141	3	2	0	2	
	92.962	5	2	0	3	
	96.765	3	1	0	5	
	97.818	4	1	1	4	
	104.341	2	2	1	0	
	106.565	9	2	1	1	
	108.330	1	2	0	4	
	110.703	1	0	0	6	
	113.469	4	2	1	2	
	122.110	2	1	0	6	
	125.863	10	2	1	3	
	127.181	2	3	0	0	
	130.753	1	2	0	5	
	139.010	5	3	0	2	
	148.145	2	2	1	4	
Dx: 8.644	Dm:	SS/FOM: F $_{26}$ = 74(.0131 , 27)				
Color: Gray						
Pattern taken at 26 C. Specimen from New Jersey Zinc Company, Sterling Hill, New Jersey, USA. CAS #: 7440-43-9. Spectroscopic analysis: <0.01% Hg, <0.001% Si, <0.001% Ca, Cu, Fe, Mg, Pb. Mg type. Zinc Group, Class Member. PSC: hP2. See ICSD 64702 (PDF 85-1328). Mwt: 112.41. Volume[CD]: 43.19.						

 . 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.2

05-0640		Wavelength= 1.54060				*
CdO		$2\theta$	Int	h	k	l
Cadmium Oxide		33.00	100	1	1	1
		38.286	88	2	0	0
		55.260	43	2	2	0
Monteponite, syn		65.912	28	3	1	1
		69.290	13	2	2	2
Rad.: CuK $\alpha$	$\lambda$ : 1.5405	Filter: Ni	Beta	d-sp:		
Cut off:	Int.: Diffract.	I/ICor.:	8.60			
Ref: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, II, 27 (1953)		81.994	5	4	0	0
		91.302	9	3	3	1
		94.393	13	4	2	0
		106.977	11	4	2	2
		116.965	9	3	3	3
		136.273	5	4	4	0
Sys.: Cubic		S.G.: Fm $\bar{3}m$ (225)				
a: 4.6953	b:	c:	A:	C:		
$\alpha$ :	$\beta$ :	$\gamma$ :	Z: 4	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 8.240	Dm: 8.150	SS/FOM: F $_{11}$ = 69(.0146 , 11)				
$\epsilon\alpha$ :	$\eta\omega\beta$ : 2.49	$\epsilon\gamma$ :	Sign: 2V:			
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 502						

Color: Red, dark brown  
 Pattern taken at 27 C. Sample from Johnson Matthey Company, Ltd.  
 Spectroscopic analysis: very faint traces of Ca, Mg, Cu, Ag, Na and Si in sample. Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Cl Na type. Halite Group, oxide Subgroup. PSC: cF8. See ICSD 24802 (PDF 73-2245); ICSD 29289 (PDF 75-591); ICSD 29290 (PDF 75-592); ICSD 29291 (PDF 75-593); ICSD 29292 (PDF 75-594); ICSD 31055 (PDF 75-1529); ICSD 61554 (PDF 78-653). Optical data reference: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 502. Structural reference: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 502. Mwt: 128.41. Volume[CD]: 103.51.



. 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
 PCPDFWIN v. 2.2

31-0228		Wavelength= 1.5405				*
Cd(OH) $_2$		$2\theta$	Int	h	k	l
Cadmium Hydroxide		18.861	90	0	0	1
		29.489	85	1	0	0
		35.220	100	1	0	1
		38.169	14	0	0	2
Rad.: CuK $\alpha$	$\lambda$ : 1.5406	Filter: Mono	d-sp: Guinier			
Cut off:	Int.: Film	I/ICor.:	2.6			
Ref: Poulsen, K., Henslee, Dow Chemical Company, Freeport, Texas, USA, Private Communication		48.961	60	1	0	2
		52.306	40	1	1	0
		56.092	35	1	1	1
		58.753	5	0	0	3
		61.170	11	2	0	0
		64.618	20	2	0	1
		66.565	10	1	1	2
Sys.: Hexagonal		S.G.: P $\bar{3}m1$ (164)				
a: 3.4947	b:	c: 4.7106	A:	C: 1.3479		
$\alpha$ :	$\beta$ :	$\gamma$ :	Z: 1	mp:		
Ref: Ibid.						
		67.095	16	1	0	3
		74.433	13	2	0	2
		82.535	6	1	1	3
		84.644	8	2	1	0
		87.723	15	2	1	1
		89.157	5	1	0	4
		89.947	6	2	0	3
		96.954	13	2	1	2
Dx: 4.880	Dm:	SS/FOM: F $_{19}$ = 84(.0113 , 20)				

Silicon used as an external stand. PSC: hP5. To replace 13-226.  
 Mwt: 146.42. Volume[CD]: 49.82.



. 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
 PCPDFWIN v. 2.2