

CAPÍTULO 3: RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE I

3.1 ENSAIOS TECNOLÓGICOS

No início dos estudos que deram origem a este doutorado, dois aspectos nortearam a pesquisa: dar continuidade às investigações iniciadas por Penteado⁽¹⁾ e, estabelecer, a partir destes estudos, as condições experimentais que melhor favorecessem uma abordagem científica, tomando por base a viabilidade tecnológica da obtenção eletrolítica do gálio.

Neste capítulo são apresentados os resultados, em nível tecnológico, do efeito de diferentes variáveis sobre os rendimentos de eletrodeposição do gálio em meio de hidróxido de sódio. A seguir, se mostra como estes resultados preliminares influíram na definição do tema e nas condições experimentais em que o trabalho seria desenvolvido.

Em todos os ensaios descritos neste capítulo o rendimento de eletrólise, η , foi determinado através da relação:

$$\eta = \frac{Q_{Ga}}{Q_t}$$

onde:

Q_{Ga} - representa a carga catódica da deposição do gálio, obtida a partir do aumento de massa do eletrodo, empregando-se a lei de Faraday.

Q_t - representa a carga total, para o tempo de eletrólise utilizado, conhecida a corrente média neste intervalo de tempo.

3.1.1 Efeito do Complexante EDTA

A dissolução do óxido de gálio em hidróxido de sódio é bastante lenta. Penteadó⁽¹⁾ verificou que a adição de EDTA facilita a dissolução deste óxido no meio citado.

Com o uso do forno de microondas, verificou-se que o óxido de gálio se solubiliza na presença e na ausência de EDTA, o que mostra ser este um problema cinético (de dissolução) e não termodinâmico (de solubilidade).

O efeito do EDTA sobre os rendimentos de eletrodeposição foi estudado empregando cátodo e ânodo de aço inoxidável 430, NaOH 4,0 mol.L⁻¹ a 25° C. Na tabela 3.1 são apresentados os resultados de rendimentos obtidos, na ausência e presença de EDTA, para uma solução contendo 25 mmol.L⁻¹ de íons Ga (III), a partir da dissolução do óxido de gálio p.a., aplicando-se uma tensão de -2,45 V/ECS.

Tabela 3.1: Ensaio de eletrólise para soluções de Ga (III) 25 mmol.L⁻¹/ NaOH 4,0 mol L⁻¹, empregando eletrodos de aço inoxidável 430. T = 25° C. $E = (2,45 \pm 0,05) \text{ V/ECS}$. $\Delta t = 20 \text{ minutos}$

EDTA	j/A.dm⁻²	$\eta/\%$	Aspecto do depósito
Ausente	7,9	8 ± 1	Cinza metálico brilhante
Presente	9,8	9 ± 1	Cinza metálico brilhante

Penteadó⁽¹⁾ em seu estudo do sistema NaOH/Ga₂O₃ com eletrodo de disco rotativo de cobre, observou um aumento do rendimento de 3% para 18% com a adição de EDTA, porém, no presente trabalho, o emprego do EDTA não se mostrou relevante, quando se emprega cátodo de aço inoxidável ferrítico 430.

A comparação entre estes resultados sugere que a ação do EDTA deve ser atribuída a processos de adsorção, dependendo, portanto, da natureza do substrato metálico. A ação complexante do EDTA sobre o íon Ga (III) não parece afetar os resultados neste meio em que o íon Ga (III) é estabilizado como galato $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$.

3.1.2 Efeito do Surfatante Dodecilssulfato de Sódio (SDS)

Na tabela 3.2 se vêem os resultados obtidos quando se utilizam cátodo de cobre e ânodos de aço inoxidável 430, para Ga (III) 30 mmol.L^{-1} em NaOH $4,0 \text{ mol.L}^{-1}$, a 27° C , aplicando-se uma tensão de $-1,90 \text{ V/ECS}$.

Tabela 3.2: Efeito do SDS sobre os rendimentos de eletrodeposição para Ga (III) 30 mmol.L^{-1} /NaOH $4,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Cátodo de cobre e ânodos de aço inoxidável 430. $T = 27^\circ \text{ C}$. $E = (-1,90 \pm 0,05) \text{ V/ECS}$. $\Delta t = 20$ minutos

SDS	$j/\text{A.dm}^{-2}$	$\eta/\%$	Aspecto do depósito
Ausente	1,5	14 ± 2	Cinza fosco
Presente	1,5	16 ± 1	Cinza fosco

Verifica-se que, nas condições do ensaio, o surfatante SDS não exerce efeito significativo sobre os rendimentos de eletrodeposição. Estes resultados são bem distintos daqueles obtidos por Penteadó⁽¹⁾ sobre o mesmo substrato, o cobre. Estudos recentes feitos por Segala⁽²⁾, em sua dissertação de mestrado, mostraram que a ação do SDS depende do potencial aplicado e a elevação dos rendimentos em sua presença se dá a baixas sobretensões, condições em que Penteadó⁽¹⁾ trabalhou, a potenciais mais positivos do que $-1,50 \text{ V / ECS}$.

Estes estudos aqui apresentados serviram para definir o tema da dissertação de Segala⁽²⁾, que estudou o efeito de surfatantes, a vários potenciais, nos rendimentos de eletrodeposição do gálio.

3.1.3 Efeito do Tratamento Superficial com Lixas de Diferentes Granulometrias

Os estudos com cátodos de aço inoxidável 316 L, de uma maneira geral, foram precedidos de um tratamento superficial com lixas de diferentes granulometrias, seguido de imersão em solução HF/HNO₃.

A tabela 3.3 mostra o efeito do tratamento seqüencial com lixas de diferentes granulometrias e apenas com lixas 600, empregando Ga (III) 33 mmol.L⁻¹ em NaOH 4,0 mol.L⁻¹, a 27° C. Tensão aplicada: -2,25 V/ECS. Os desvios correspondentes aos rendimentos, apresentados em tabelas anteriores, não constam desta, em virtude de não haver réplicas.

Tabela 3.3: Efeito do tratamento superficial nos rendimentos de eletrodeposição para Ga (III) 33 mmol.L⁻¹/NaOH 4,0 mol.L⁻¹. Cátodo de aço inoxidável 316 L e ânodos de aço inoxidável 430. T = 27° C. E = (-2,25 ± 0,05) V/ECS. Δt = 20 minutos

Seqüência de Lixas*	j/mA.dm ⁻²	η/%	Aspecto do depósito
180; 220; 320	8,7	6,4	Cinza fosco
180; 220; 320; 400	9,5	2,8	Cinza fosco
180; 220; 320; 400; 600	8,7	8,9	Cinza fosco
220; 320; 400; 600	10,0	7,4	Cinza metálico
600	9,0	10,1	Cinza metálico

* os números indicam a granulometria das lixas de carbetto de silício

Observa-se que o emprego da lixa 600 leva a rendimentos maiores e à melhora do aspecto do depósito. Os resultados sugerem que o aumento da rugosidade, com emprego de lixas mais grossas, favorece a oxidação do depósito metálico, tornando-o menos brilhante.

3.1.4 Efeito do Potencial Aplicado

Nestes ensaios foram empregados ânodos de aço inoxidável 430 e cátodo de aço inoxidável 316 L.

A tabela 3.4 apresenta os valores de rendimentos a diferentes valores de potencial aplicado ao eletrodo de trabalho e medidos em relação ao ECS, para Ga (III) 33 mmol.L⁻¹ em NaOH 4,0 mol.L⁻¹, a 27° C.

Tabela 3.4: Efeito da variação do potencial aplicado sobre os rendimentos de eletrodeposição do gálio. Solução Ga (III) 33 mmol.L⁻¹/NaOH 4,0 mol.L⁻¹. Cátodo de aço inoxidável 316 L e ânodos de aço inoxidável 430. T = 27° C.

$\Delta t = 20$ minutos

<i>E/V (ECS)</i>	<i>j/mA.dm⁻²</i>	<i>η/%</i>	Aspecto do depósito
(-1,50 ±0,05)	1,0	-	-
(-1,90 ±0,05)	5,5	-	-
(-2,20 ±0,05)	7,7	12 ± 1	Cinza metálico
(-2,50 ±0,05)	20,8	6 ± 0,6	Cinza metálico com bolhas

Não se verificou depósito sobre aço inoxidável 316 L a -1,50 V/ECS e a -1,90 V/ECS. Observou-se, nas condições dos ensaios tecnológicos, um máximo de rendimentos por volta de -2,20 V/ECS e um depósito com melhores características, que foram observadas visualmente, como brilho e recobrimento total. Estes resultados podem ser atribuídos a uma menor velocidade da reação

H_2O/H_2 , quando comparados aos depósitos obtidos a potenciais mais negativos, como $-2,50$ V/ECS.

3.1.5 Efeito da Natureza do Cátodo

Experimentos realizados com ânodo de aço 430 e diferentes substratos como cátodo foram feitos a temperatura ambiente (27° C), e em soluções de Ga (III) 30 mmol.L^{-1} e NaOH $4,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Na tabela 3.5 se vê que o cobre apresenta os maiores rendimentos e a potenciais menos negativos. O aspecto cinza fosco, no caso do cobre, pode ser atribuído à maior oxidação da superfície pelo oxigênio do ar. A menor presença do gás H_2 , neste caso, promoveria uma menor ação redutora.

Tabela 3.5: Efeito da natureza do cátodo sobre os rendimentos de eletrodeposição do gálio. Solução Ga (III) 33 mmol.L^{-1} /NaOH $4,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Ânodos de aço inoxidável 430. $T = 27^\circ$ C. $\Delta t = 20$ minutos

Cátodos	E/V (ECS)	$j/\text{mA.dm}^{-2}$	$\eta/\%$	Aspecto do depósito
Aço inoxidável 430	-2,40	9,8	9 ± 1	Cinza metálico brilhante
Aço inoxidável 316 L	-2,20	7,9	9 ± 1	Cinza metálico
Cobre	-2,10	4,3	$11,7 \pm 0,7$	Cinza fosco

Estes resultados confirmam aqueles obtidos por Dorin⁽³⁾ que verificou que a sobretensão de hidrogênio sobre cobre é maior que a sobretensão sobre o aço 316.

3.1.6 Efeito da Temperatura

Estes estudos foram feitos empregando-se cátodo de aço inoxidável 316 L, ânodos de aço inoxidável 430 e temperaturas de 21° C e 60° C. Os resultados se encontram na tabela 3.6.

Tabela 3.6: Efeito da temperatura sobre os rendimentos de eletrodeposição do gálio. Cátodo de aço inoxidável 316 L e ânodos de aço inoxidável 430.

$$E = (-2,20 \pm 0,05) \text{ V/ECS. } \Delta t = 20 \text{ minutos}$$

Temperatura/°C	j/mA.dm ⁻²	$\eta/\%$	Aspecto do depósito
(21,0 ± 1,0)	7,5	7,4 ± 0,9	Cinza fosco
(60,0 ± 1,0)	18,0	7,7 ± 0,5	Cinza brilhante

A elevação da temperatura torna os depósitos mais brilhantes. A discreta elevação dos rendimentos a 60° C, dentro das condições experimentais estudadas, está dentro do desvio experimental. Não se observou, apesar do gálio ser líquido a 60° C, qualquer gotejamento do metal, isto é, o gálio metálico não se destacou da superfície do eletrodo, sendo pesado à temperatura ambiente, quando o gálio é sólido.

3.1.7 Efeito das Impurezas Presentes no Licor de Bayer

Os experimentos discutidos nos ítems 3.1.1 a 3.1.6 foram realizados a partir de uma solução preparada com reagentes p.a. (NaOH e Ga₂O₃) e água bidestilada. Neste item os estudos de eletrodeposição correspondem a sistemas constituídos de cátodo de aço inoxidável 316 L imerso na soda fraca (resíduo proveniente do licor de Bayer). A soda fraca, antes da imersão dos eletrodos, foi percolada em uma coluna de resina quelante poliamidoxima empregada para a extração do íon

Ga (III). A soda fraca contém toda a matéria orgânica ainda não eliminada: a contaminação natural proveniente de ácidos húmicos presentes nas amostras de bauxita natural, bem como dos aditivos empregados durante a separação do alumínio em meio alcalino.

Na tabela 3.7 se vêem os resultados obtidos para diferentes potenciais. Empregou-se cátodo de aço inoxidável 316 L e ânodos de aço inoxidável 430. A concentração do íon Ga (III) determinada por espectrofotometria de absorção atômica, foi de 50 mmol.L^{-1} .

Tabela 3.7: Efeito das impurezas presentes na soda fraca sobre a eletrodeposição do gálio. $[\text{Ga (III)}] = 50 \text{ mmol.L}^{-1}$. Cátodo de aço inoxidável 316 L e ânodos de aço inoxidável 430. $T = 27^\circ \text{ C}$. $\Delta t = 20$ minutos

Ensaio	<i>E/V</i> (ECS)	<i>η</i>/%	Aspecto do depósito
1	$(-2,10 \pm 0,05)$	-	-
2	$(-2,50 \pm 0,05)$	-	-
3	$(-3,0 \pm 0,05)$	-	-
4	$(-3,50 \pm 0,05)$	-	-

Os resultados obtidos mostram que as impurezas ainda presentes inibem completamente o processo de eletrodeposição do gálio, mesmo estando o íon Ga (III) em concentração superior às estudadas em soluções sem impurezas.

Estudos realizados no Laboratório de Eletroquímica II do IQUSP, sob condições de difusão convectiva, empregando EDR de cobre, mostraram os mesmos resultados: nenhum depósito de gálio a partir da solução de soda fraca.

3.2 DEFINIÇÃO DO TEMA E DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Os estudos de rendimento descritos nestes experimentos preliminares variando as condições experimentais, foram realizados dentro de uma abordagem macroscópica. Foram empregadas células de maior porte, eletrodos de maior área, soluções em maior volume do que os comumente empregados quando o sistema é investigado sob o ponto de vista microscópico. O que se desejava era, a partir destes experimentos, definir sistemas de estudos que, embora sob condições mais controladas, se aproximassem o máximo possível, das condições utilizadas numa indústria. Nestas circunstâncias, cada variável será analisada no sentido de determinar as escolhas feitas neste trabalho. Este relato também mostrará a evolução do entendimento do sistema eletroquímico em consideração.

3.2.1 A Presença ou Não do EDTA

Os estudos feitos por Penteado⁽¹⁾ sugeriram, primeiramente, que o EDTA atuasse como complexante, aumentando a solubilidade do gálio e em consequência, elevando o rendimento do processo. Os resultados relatados no item 3.1.1 mostraram que o EDTA deve atuar via adsorção e, portanto, o seu efeito depende da natureza do substrato. É possível, por outro lado, obter uma relação $[Ga(III)]/[NaOH]$ maior, mesmo sem EDTA, desde que se eleve a velocidade de dissolução do Ga_2O_3 (o que foi conseguido com o emprego do forno de microondas).

3.2.2 O Emprego de Tensoativos

Muito embora não seja objetivo desta tese o estudo do efeito de surfatantes, os ensaios com SDS serviram (além dos estudos com EDTA) para mostrar a importância significativa de moléculas adsorvidas sobre os rendimentos de eletrodeposição do gálio em meio alcalino. Os estudos feitos por Segala⁽²⁾

mostraram que surfatantes podem aumentar o rendimento de eletrodeposição, à medida que ocupam sítios de adsorção que, de outro modo, seriam ocupados por moléculas de água e inibir a reação H_2O/H_2 . Por outro lado, a sobretensões mais elevadas, a sua ação sobre a reação acima pode ser catalisadora, à medida que etapas de adsorção deixam de ser limitantes do processo. Nestas condições a função do surfatante é a de facilitar a liberação do gás H_2 .

3.2.3 A Escolha do Tratamento Superficial

Os resultados obtidos neste trabalho, somados aos relatados por Segala⁽²⁾ levaram à escolha do tratamento superficial: emprego de lixa de granulometria igual a 600 mesh.

3.2.4 A Escolha do Potencial

Neste caso, as condições de trabalho em nível tecnológico são bem diferentes. Em virtude das grandes dimensões empregadas (áreas de eletrodos, distâncias entre eles), as correntes envolvidas são bem maiores e a queda ôhmica resultante é significativa. A escolha do potencial, neste trabalho, na sua abordagem científica (parte 2), obedece aos valores sugeridos nos trabalhos de Penteadó⁽¹⁾ e Segala⁽²⁾, como será visto.

3.2.5 A Escolha do Cátodo

Foi escolhido o cátodo de cobre, por várias razões: o cobre pode ser utilizado em alta pureza, o que favorece a interpretação dos processos na sua superfície; o cobre se mostrou o mais apropriado a aplicações tecnológicas, de acordo com os rendimentos obtidos (tabela 3.5) e com as informações da literatura⁽³⁾.

3.2.6 A Escolha da Temperatura

Escolheu-se a temperatura ambiente, por simplicidade, uma vez que a 25° C o gálio é sólido e se obtêm rendimentos significativos de eletrodeposição.

3.2.7 A Escolha da Impureza a Ser Estudada

O licor de Bayer apresenta uma variedade muito grande de impurezas de natureza orgânica. A bauxita é coletada à superfície, arrastando consigo restos de vegetais e, em conseqüência, ácidos húmicos. Na indústria do alumínio, com o objetivo de precipitar o $\text{Al}(\text{OH})_3$, se adicionam agentes floculantes e dispersantes, que proporcionam a precipitação do hidróxido numa granulometria desejada. Entre os compostos orgânicos adicionados⁽⁴⁾, se situam os acrilatos e poliacrilatos, adicionados em concentrações entre 100 e 1000 ppm⁽⁵⁾.

Diante da complexidade e multiplicidade das impurezas, escolheu-se aquela que, com grande probabilidade, está presente na soda fraca e em concentrações relativamente elevadas: o acrilato de sódio.

Nos ensaios realizados neste trabalho foi empregado o acrilato de sódio em concentração inferior ao limite máximo de 1000 ppm utilizado em indústrias brasileiras fabricantes de alumínio⁽⁵⁾.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) PENTEADO, M.F.C. **Estudos Eletroquímicos do Gálio em Meio Alcalino.** Dissertação de Mestrado. 1997. p. 90. Instituto de Química - Universidade de São Paulo.
- 2) SEGALA, K. **Efeito de Surfatantes na Eletrodeposição do Gálio em Meios de KOH 5,0 mol.L⁻¹ e NaOH 5,0 mol.L⁻¹.** Dissertação de Mestrado. 2003. p. 92. Instituto de Química - Universidade de São Paulo.
- 3) DORIN, R. & FRAZER, E.J. The Electrodeposition of Gallium from Synthetic Bayer-Process Liquors. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.18, n.1, p. 134-141, 1988.
- 4) JONES, F.; FARROW, J.B.; van BRONSWIJK, W. Flocculation of Haematite in Synthetic Bayer Liquors. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 135, p. 183-192, 1988.
- 5) MÁRTIRES, R.A.C. Alumínio. **Balanço Mineral Brasileiro 2001.** Disponível em <http://www.dnpm.br/balanço01/pdf/aluminio.pdf>. Acesso em 05/06/2003.