

"Processo de remoção electroquímica
de crómio de soluções de clorato"

para que

TENNECO CANADA INC., pretende obter
privilégio de invenção em Portugal.

R E S U M O

O presente invento refere-se a um processo para a remoção de dicromato, ou de outros iões solúveis de crómio hexavalente, do licor de células ou de outros meios aquosos contendo estes iões, processo que compreende a redução catódica dos referidos iões a crómio trivalente que se deposita no cátodo na forma de hidróxido de crómio. O cátodo tem uma estrutura tridimensional, com grande área superficial, que expõe o electrólito à electrólise durante um período de tempo relativamente longo. Ao cátodo aplica-se um potencial de eléctrodo de cerca de 0 volt em relação ao eléctrodo de calomelanos saturados (ECS).

MEMÓRIA DESCRITIVA

O presente invento refere-se a um processo de remoção de teores de iões de crómio hexavalente, geralmente na forma de dicromato dos meios aquosos que os contém, geralmente soluções aquosas de clorato preparadas electrolicamente.

Uma solução aquosa de clorato de sódio e de cloreto de sódio é preparada, convencionalmente, por electrólise de cloreto de sódio aquoso, em células electrolíticas sem diafragma. Controla-se a extensão da electrólise de modo a produzir um efluente da célula no qual os pesos de clorato de sódio e cloreto de sódio têm a proporção desejada, usualmente na gama de cerca de 1:1 a cerca de 20:1 e preferivelmente na gama de cerca de 2:1 a cerca de 15:1. A solução aquosa pode depois ser ainda processada para remover por, cristalização, o clorato de sódio, para venda na forma de cristal que é utilizado, com várias finalidades, por exemplo, na preparação de dióxido de cloro, para utilização no branqueamento de polpas celulósicas químicas, por redução na presença de um ácido mineral forte, usualmente ácido sulfúrico, ou pode usar-se directamente a solução aquosa com esse objectivo.

Na electrólise do cloreto de sódio para formar clorato de sódio, é um procedimento convencional adicionar-se crómio hexavalente, usualmente na forma de dicromato de sódio ao electrólito na célula, para melhorar significativamente a eficácia da corrente das células na conversão do cloreto de sódio em clorato de sódio. Deste modo, o efluente da célula, também conhecido como "licor de célula", contém geralmente quantidades significativas de ião cromato.

É desejável remover o ião cromato do efluente da célula antes deste ser usado na produção de dióxido de cloro e é desejável recuperar o ião cromato para reutilização nas células electrolíticas. Adicionalmente, os iões cromato são um poluente tóxico, pelo que considerações ambientais requerem a remoção dos iões cromato, quando se pretende efectuar a descarga de uma corrente efluente contendo estes iões. Um certo

número de propostas anteriores tem sido feito para a remoção do ião cromato do licor da célula.

A Patente dos E.U.A. Nº. 3843769 descreve um processo onde soluções de clorato de metal alcalino contendo crómio hexavalente são tratadas com uma proporção, pelo menos 3 molar, de um sulfureto solúvel em água, tal como sulfureto de sódio, bissulfureto de sódio, bissulfureto de potássio ou sulfureto de hidrogénio. Acidifica-se então a solução até um valor de pH inferior a cerca de 5, precipitando o crómio trivalente na forma de um produto insolúvel que é removido da solução. Adicionalmente à formação de um precipitado de crómio trivalente, precipita também enxofre elementar. Além disso, o licor de célula contém iões sulfureto dissolvidos o que é prejudicial na produção de dióxido de cloro, uma vez que o meio ácido tenderá a formar H_2S a partir dos iões sulfureto, que reagirá então violentamente com o já instável dióxido de cloro. Adicionalmente, os ajustamentos de pH requeridos, a efectuar, consumirão grandes quantidades de produtos químicos e requerem grandes gastos de capital.

O problema da coprecipitação do enxofre elementar é ultrapassado pela proposta da Patente dos E.U.A. Nº. 4268486, de utilizar hidrazina para reduzir o Cr(VI) a Cr(III) embora subsistam os problemas da reacção indesejável com o ClO_2 e do ajustamento do pH. Um inconveniente adicional deste processo reside no facto de, se a reacção não for realizada suficientemente rápida ao valor de pH correcto, a hidrazina ou o sal de hidrazina, serão consumidos por reacção com o clorato em vez do Cr(VII). Na Patente Canadiana Nº. 1139080 sugere-se ser também a hidrazina um reagente redutor adequado. Um processo semelhante, descrito na O.S. 3032131 Alemã refere a utilização do hidrocloreto de hidroxilamina como redutor, embora existam de novo as mesmas deficiências.

A Patente dos E.U.A. Nº. 4259297 descreve um processo para a remoção de crómio hexavalente de soluções de clorato de metal alcalino, por reacção com, inter alia, sulfi-

-4-

tos, bissulfitos e ditionitos de metal alcalino e de metal alcalino-terroso. Neste processo, efectua-se um ajustamento inicial de pH para a gama de cerca de 9 a cerca de 13, adiciona-se o redutor para formar uma suspensão aquosa de partículas sólidas de compostos de crómio trivalente e divalente, ajusta-se o pH da suspensão a um valor de cerca de 2 a cerca de 4, ajusta-se de novo o pH a um valor de cerca de 6 a cerca de 8, e removem-se as partículas sólidas da solução aquosa.

A utilização de baixos valores de pH, na gama de cerca de 2 a cerca de 4, tal como é requerido nesta arte anterior, pode conduzir à formação de dióxido de cloro no licor da célula de clorato, o que é muito perigoso. Adicionalmente não está previsto qualquer processo para a remoção do excesso de redutor e ocorrem perdas de clorato de sódio.

No Pedido de Patente dos E.U.A. copendente Nº. de série 866726 depositado em 27 de Maio de 1986, atribuído ao presente requerente e cuja descrição é aqui incorporada como referência, descreve-se um procedimento químico eficaz para a remoção de crómio hexavalente do licor de célula, no qual se forma Cr(III), ou este precipita na forma de Cr(OH)₃, por redução do crómio hexavalente, sob condições alcalinas, com um ditionito, sob certas condições específicas de processo.

O presente invento refere-se a um novo processo electroquímico para a remoção de dicromatos e de outras formas de crómio hexavalente, do licor de célula e de outros meios aquosos que os contém, caracterizado por o meio aquoso ser sujeito a electrólise usando um cátodo tridimensional com uma grande área superficial que favorece a redução do crómio hexavalente a crómio trivalente, que precipita no cátodo na forma de Cr(OH)₃. Tanto, quanto é do conhecimento dos requerentes não existe qualquer proposta anterior para remover electroliticamente o crómio hexavalente de soluções aquosas de clorato.

-5-

Assim, o presente invento refere-se a um processo para a redução da concentração de crómio hexavalente de um meio aquoso, usualmente uma solução aquosa de clorato, que compreende a redução do crómio hexavalente a crómio trivalente, usando um cátodo de grande área superficial com uma superfície de contacto com o electrólito tridimensional, polarizada com um potencial de eléctrodo mais positivo do que -1 volt em relação ao eléctrodo de calomelanos saturado (ECS) e mais negativo do que o potencial do circuito aberto sob as condições dominantes, e a precipitação do crómio trivalente na superfície de contacto com o electrólito. A remoção do crómio hexavalente pode ser efectuada substancialmente de modo completo, ou até qualquer concentração residual desejada de crómio hexavalente, dependendo do período de tempo durante o qual se efectua o tratamento electrólítico.

O potencial de electrodo do electrodo, refere-se ao potencial de uma solução, medido no alimentador de corrente, de uma forma análoga à de um electrodo de placa lisa. Um electrodo tridimensional, tal como o que aqui se utiliza tem, inerentemente, uma distribuição de potencial na sua estrutura e o potencial real dependerá da localização da determinação e pode ser mais negativo do que -1 volt.

Na Figura 1 representa-se gráficamente a redução voltimétrica do Cr(VI) e do hipoclorito (vulgarmente designado por "hipo").

O presente invento utiliza a redução catódica do crómio hexavalente sob condições electrolíticas controladas, usando um cátodo de uma construção particular. O electrodo utilizado é um electrodo com uma grande área superficial. O termo "grande área superficial" em relação ao cátodo, refere-se a um electrodo do tipo no qual o electrólito é exposto a uma grande área superficial da superfície do electrodo, em comparação com as dimensões físicas do electrodo. O electrodo compreende interstícios através dos quais o electrolito flui, e assim, tem uma superfície de contacto com o electrólito, tridimensional.

-6-

O cátodo de grande área superficial usado no presente invento pode ser do tipo "flow through" onde o electrodo é constituído por um material electroconductor poroso, por exemplo, por camadas de um revestimento electroconductor através de cuja estrutura porosa o electrólito flui enquanto é sujeito a electrólise, estando deste modo exposto à grande área superficial devida à porosidade do eléctrodo.

O cátodo de grande área superficial usado no presente invento pode também ser do tipo "flow by" onde o eléctrodo compreende um leito empacotado de partículas individuais electroconductoras, através do qual o electrólito flui enquanto é sujeito a electrólise, estando deste modo exposto à grande área superficial das partículas electroconductoras no leito empacotado.

A grande área superficial do cátodo permite o contacto do electrólito com o cátodo por um período de tempo alargado, por forma a permitir que ocorra a redução electrolítica do crómio hexavalente a crómio trivalente. O crómio trivalente forma hidróxido crómico insolúvel que se deposita no cátodo. De acordo com o presente invento podem obter-se pequenas concentrações residuais de Cr(VI) na solução aquosa de clorato.

A área superficial utilizada e as condições de operação da célula electrolítica, dependem da concentração de crómio hexavalente presente no licor a ser tratado. Dependendo da capacidade da célula, o electrólito pode ser feito circular um certo número de vezes através do cátodo de grande área superficial para remover o crómio hexavalente dissolvido.

Para um cátodo de leito empacotado usando partículas electroconductoras, a área superficial varia usualmente de cerca de 50 a cerca de 500 cm^2/cm^3 , preferivelmente, de cerca de 100 a cerca de 200 cm^2/cm^3 .

O caudal de católito em contacto com o cátodo de grande área superficial pode variar grandemente e geralmente, o



-7-

caudal linear de católito é de cerca de 10 a cerca de 1000 cm^3/mn .

A célula electrolitica onde se efectua a remoção do crómio de acordo com o presente invento, pode ter qualquer construção desejada consistente com o requisito de o cátodo ter uma grande área superficial, por forma a ter-se um longo percurso para o fluxo de católito em contacto com a cadeia tridimensional da superfície do eléctrodo.

A célula pode estar guarnecida com um separador, por exemplo uma membrana de permuta iónica, usualmente uma membrana de permuta catiónica, separando o compartimento anódico do compartimento catódico, por forma a evitar a interacção dos gases produzidos no ânodo com a electrorredução no cátodo. Com uma célula dividida, o anólito pode ser qualquer electrólito desejado, tipicamente um meio ácido, ou pode alimentar-se salmoura fresca ao compartimento anódico, fazendo-se então passar o efluente resultante para as células de clorato.

É crítico para o processo de acordo com o presente invento, utilizar um potencial catódico, em relação ao ECS, mais positivo do que -1 volt, sob pena de não ocorrer a deposição contínua de crómio. Requer-se também que o potencial catódico seja mais negativo do que o potencial do circuito aberto sob as condições dominantes. Este valor varia, dependendo do pH do meio aquoso e da concentração de iões crómio (VI) e de outras espécies iónicas presentes no meio aquoso. Usualmente o potencial de eléctrodo é de cerca de 0 volt em relação ao ECS. O material de construção do cátodo não interfere praticamente no processo, e pode compreender grafite ou vários metais electrocondutores, ligas, óxidos ou compostos.

A voltagem aplicada entre o ânodo e o cátodo para fornecer o potencial de electrodo desejado, depende dos materiais de construção do cátodo e do ânodo, bem como da concepção da célula, mas é geralmente da ordem dos 2 a 3 volt e a

-8-

densidade de corrente superficial é de cerca de 200 a 300 A/m³.

O processo de acordo com o presente invento é capaz de remover crómio hexavalente de qualquer meio aquoso que o contenha. O processo tem particular utilidade na remoção de crómio hexavalente de soluções aquosas de clorato electroliticamente preparadas, usualmente soluções aquosas de clorato de sódio e de cloreto de sódio preparadas por electrólise de soluções aquosas de cloreto de sódio, na presença de crómio hexavalente, usualmente na forma de dicromato de sódio ("licor de célula").

Tal como se descreve em pormenor no pedido de patente copendente N^o de série 521 736 depositado em 29 de Outubro de 1986 transmitido ao cessionário e cuja descrição é aqui incorporada como referência, este licor de célula electroliticamente preparado contém também hipoclorito. Tal como se descreve no dito pedido de patente copendente, pode remover-se este hipoclorito electroliticamente, sob certas condições de electropotencial, após uma remoção inicial da maioria deste hipoclorito por aquecimento, se desejado. O processo desse pedido de patente copendente efectua-se usando um cátodo polarizado com um potencial eléctrico mais positivo do que -1 volt em relação ao ECS e mais negativo do que o potencial do circuito aberto.

De acordo com uma concretização do presente invento, a remoção electrolítica do dicromato do licor de célula é efectuada, quer sequencialmente após, quer simultaneamente com a remoção electrolítica do hipoclorito, dependendo das condições do potencial de electrodo e da natureza do material utilizado como electrodo, tal como se descreve exaustivamente no dito pedido de patente copendente.

O processo descrito nesse pedido de patente refere-se à remoção de hipoclorito ("hipo") de uma solução aquosa de clorato, preparada por electrólise de uma solução aquosa de um cloreto correspondente na presença de crómio hexavalente, a partir da qual se produz hipoclorito como pro-

duto secundário, que compreende a redução do hipoclorito a iões cloreto usando um cátodo polarizado com um potencial de electrodo mais positivo do que -1 volt em relação ao electrodo saturado de calomelanos (ESC) e mais negativo do que o potencial do circuito aberto sob as condições dominantes. A remoção do hipoclorito é, usualmente, substancial e completamente efectuada, ainda que se possa obter qualquer concentração residual desejada, dependendo do comprimento do intervalo de tempo durante o qual se efectua o tratamento electrolítico.

O processo de redução do hipoclorito é muito vantajosamente realizado sob condições de pH moderadamente ácidas, usualmente na gama de cerca de 4 a cerca de 7, sob as quais o hipoclorito se encontra principalmente na forma de HOCl.

Tal como é bem conhecido pelos peritos na arte da electroquímica, a sobretensão de um eléctrodo em relação à reacção electroquímica $\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{Cl}^-$ refere-se à relação entre o potencial aplicado a um electrodo e o potencial de equilíbrio necessário para manter a reacção electroquímica a uma velocidade razoável. Se o potencial de eléctrodo tem um valor próximo do potencial de equilíbrio considera-se então que o electrodo tem uma sobretensão "baixa", enquanto que, se é necessário um potencial muito mais negativo para conseguir uma velocidade de redução prática, considera-se então que o eléctrodo tem uma sobretensão "alta".

No caso onde o cátodo tem uma superfície electrocondutora constituída por um material que tem uma baixa sobretensão para a reacção electroquímica $\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{Cl}^-$ é possível a remoção electrolítica selectiva do hipoclorito para um potencial de eléctrodo aplicado de aproximadamente 0,5 volt vs. ESC. Conhecem-se estes materiais de baixa sobretensão e usam-se para construir os electrodos assim chamados "dimensionalmente estáveis". Estes electrodos compreendem usualmente um substrato constituído por titânio, zircónio, tantálo ou háfnio, com um revestimento electrocondutor de um metal precioso, por exemplo platina; de uma liga de me-

tais preciosos, por exemplo uma liga de platina-irídio; de um óxido de metal, por exemplo óxido de ruténio; de misturas de dois ou mais destes materiais; ou de um platinato, por exemplo platinato de lítio ou platinato de cálcio. Pode utilizar-se qualquer destes materiais electrocondutores por forma a obter-se a superfície electrocondutora. Uma superfície de platina tem tipicamente, para a reacção Cl_2/Cl^- , uma sobretensão de 40 mV. Para o eléctrodo podem também usar-se outros materiais adequados.

No caso de o cátodo ter uma superfície electrocondutora constituída por um material que tem uma grande sobretensão em relação à reacção Cl_2/Cl^- , por exemplo carbono que tem uma sobretensão de 0,5 V, é necessário um potencial mais negativo, de aproximadamente 0 volt vs. ESC, potencial para o qual ocorre a redução electrolítica, tanto do hipoclorito como do crómio hexavalente.

A redução electroquímica do crómio hexavalente a crómio trivalente, que precipita na superfície do cátodo como hidróxido de crómio, ocorre a uma velocidade muito mais baixa do que a redução electroquímica do hipoclorito e, com a grande área superficial disponível para a deposição do crómio, permanecem no cátodo centros expostos suficientes que possibilitam que, se efectue a redução do hipoclorito.

As áreas superficiais específicas e as condições de operação da célula electrolítica dependem das concentrações de hipoclorito e de dicromato presentes, bem como da forma física do electrodo. Dependendo da capacidade da célula, o electrólito pode ser feito circular um certo número de vezes através do cátodo de grande área superficial para remover o hipoclorito.

Adicionalmente à remoção electroquímica do hipoclorito, remove-se também algum hipoclorito por reacção química com o hidróxido de crómio electroquimicamente depositado, formando-se assim cloretos a partir do hipoclorito e do Cr(VI) do Cr(III).

-11-

Quando o eléctrodo de grande área superficial tridimensional começa a perder a sua eficácia em relação à remoção de crómio, à medida que o hidróxido crómico depositado começa a ocupar uma grande proporção das superfícies expostas do eléctrodo, o cátodo pode ser regenerado por remoção do crómio trivalente depositado, por conversão deste a crómio hexavalente solúvel. Deste modo recupera-se substancialmente todo o crómio removido para reutilização na preparação electrolítica de soluções aquosas de clorato.

Pode conseguir-se eficazmente esta regeneração do cátodo fazendo circular, através do electrodo, uma solução contendo cloro dissolvido ou hipoclorito, preferivelmente sob condições alcalinas. Como se descreve em maior pormenor no Pedido de Patente copendente dos E.U.A. Nº de série 521 737 depositado em 29 de Outubro de 1986, transmitida ao cessionário e cuja descrição é aqui incorporada como referência, na preparação electrolítica de clorato de sódio usando ânodos metálicos a elevadas temperaturas forma-se um volume considerável de condensado líquido que tem uma concentração significativa de ácido hipocloroso constituindo assim um efluente com um sério problema de rejeição.

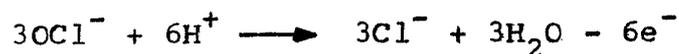
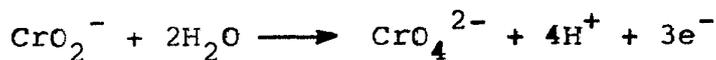
Tal como se discute nesse pedido de patente pode usar-se o condensado líquido para preparar crómio hexavalente para o processo de electrólise, por reacção do hipoclorito presente no condensado com uma fonte de crómio trivalente. De acordo com uma concretização do presente invento usa-se o condensado líquido como meio de regeneração para o cátodo de grande área superficial e a solução de crómio hexavalente que daí resulta pode ser usada como fonte desse material para posterior electrólise de cloreto de sódio para preparar soluções aquosas de clorato de sódio. Na oxidação do crómio trivalente depositado, a crómio hexavalente, os iões hipoclorito são reduzidos a iões cloreto.

Na electrólise de cloreto de sódio aquoso forma-se um sub-produto gasoso, principalmente hidrogénio mas também algum oxigénio, cloro e vapor, especialmente quando se utilizam ânodos metálicos e quando a electrólise ocorre a tem-

peraturas elevadas. Faz-se passar a corrente gasosa de produto secundário através de um condensador onde o vapor condensa formando-se uma solução de ácido hipocloroso tipicamente com cerca de 2 a 15 g/l de HOCl, que também contém pequenas quantidades de cloro dissolvido.

O processo pode efectuar-se numa grande gama de valores de pH mas o processo é muito eficaz para valores de pH de cerca de 6 a cerca de 14, preferivelmente de cerca de 8 a cerca de 10. Estas condições de pH facilitam a dissolução de crómio (III) e a sua conversão oxidativa a crómio (VI). Deste modo prefere-se adicionar hidróxido de sódio, ou outra base de metal alcalino adequada, ao condensado antes da reacção com o composto de crómio trivalente.

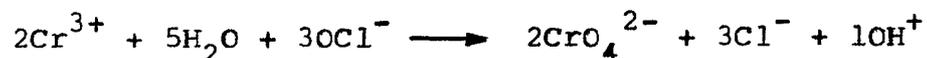
Sob condições de pH alcalino, o crómio (III) dissolve-se como cromito (CrO_2^- e CrO_3^{3-}) e as reacções que ocorrem na presença do hipoclorito podem representar-se como se segue:



A reacção global pode representar-se como se segue:



Sob condições ácidas a reacção global correspondente pode representar-se como se segue:

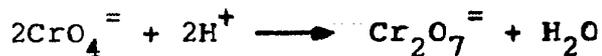


Deste modo duas moles de Cr (III) reduzem três moles de OCl^- para produzir duas moles de Cr (VI). Os hidrogénios que se formam são neutralizados, quando o processo se realiza sob condições alcalinas, pela alcalinidade do meio reaccional.

Ainda que as equações anteriores representem a formação de crómio hexavalente a partir do cromato, usualmente o cromato sofre uma outra reacção para formar dicromato que é

-13-

a seguinte:



A reacção do Cr (III) com o condensado produz uma solução contendo iões cloreto e crómio hexavalente e sem hipoclorito, que pode então ser enviada para a célula de clorato.

Uma outra fonte de hipoclorito oxidante para o crómio trivalente depositado no cátodo, é o hipoclorito presente no licor da célula de clorato, quer antes quer após a remoção de hipoclorito a alta temperatura.

Podem combinar-se os processos do pedido de patente dos E.U.A. Nº de série 521 736 e o do presente pedido de patente para uma operação em maior escala, onde várias células realizam alternadamente a remoção electroquímica de hipoclorito e a remoção de crómio, até a saturação do eléctrodo tridimensional com crómio trivalente depositado, a que segue a regeneração química do eléctrodo usando hipoclorito por forma a realizar a remoção química do hipoclorito e a recuperação simultânea do crómio hexavalente.

Ainda que o processo de acordo com o presente invento se refira principalmente à remoção de crómio de soluções de clorato de sódio contendo cloreto de sódio uma vez que estas são as soluções contendo crómio mais vulgares e assim as soluções para as quais o presente invento tem maior aplicabilidade, o presente invento tem uma grande aplicação na remoção de crómio hexavalente redutível, de qualquer solução aquosa de clorato. Estas soluções aquosas de clorato incluem soluções aquosas de cloratos de metais alcalinos tais como clorato de sódio, clorato de potássio, clorato de lítio, clorato de rubídio e clorato de cézio, de cloratos de metais alcalino-terrosos tais como clorato de berílio, clorato de magnésio, clorato de cálcio, clorato de estrôncio, clorato de bário e clorato de rádio, e de misturas de dois ou mais destes cloratos, que podem também conter quantidades dissolvidas de cloretos de metais alcalinos, cloretos de metais al



-14-

calino-terrosos e suas misturas.

O processo do presente invento tem particular aplicação no tratamento de soluções aquosas de clorato de sódio e cloreto de sódio preparadas por electrólise de uma solução aquosa de cloreto de sódio. Tal como foi anteriormente referido, estas soluções são vulgarmente designadas por "licor de célula". As concentrações de clorato de sódio e de cloreto de sódio no licor de célula podem variar grandemente, dependendo do grau de electrólise da solução inicial de cloreto de sódio. Geralmente, a concentração de clorato de sódio presente pode variar de cerca de 100 a cerca de 750 g/l, preferivelmente de cerca de 250 a cerca de 675 g/l, e a concentração de cloreto de sódio presente pode variar de cerca de 20 a cerca de 400 g/l, preferivelmente de cerca de 50 a cerca de 300 g/l. Tipicamente, o licor de célula contém cerca de 600 g/l de clorato de sódio e cerca de 100 g/l de cloreto de sódio.

O crómio hexavalente presente na solução aquosa de clorato de sódio e de cloreto de sódio, ou noutra solução aquosa de clorato, é usualmente adicionado ao electrólito na forma de dicromato de sódio, numa quantidade suficiente para se ter uma concentração de crómio hexavalente na gama de cerca de 0,1 a cerca de 20,0 gramas de dicromato de sódio por litro de solução, preferivelmente de cerca de 0,2 a cerca de 10,0 g/l, tipicamente de cerca de 2 g/l. Pelo processo do presente invento esta concentração diminui para um valor geralmente inferior a cerca de 0,05 g/l.

Ainda que se adicione usualmente à solução aquosa de electrólito de cloreto o crómio hexavalente na forma de dicromato de sódio ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), podem utilizar-se outras formas de crómio hexavalente solúveis em água, por exemplo, cromato de sódio (Na_2CrO_4), ácido crómico (HCrO_3), dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), cromato de potássio (K_2CrO_4) e misturas de dois ou mais destes materiais.

Deste modo, de acordo com o processo do presente invento, consegue-se uma rápida remoção electroquímica dos

-15-

iões dicromato do licor de célula, por redução catódica dos mesmos usando um cátodo tridimensional de grande área superficial, e formando-se hidróxido crómico que se deposita na superfície do cátodo. Tal não é possível por muitos procedimentos químicos da arte anteriores para a remoção do cromato em virtude dos vários problemas anteriormente referidos.

EXEMPLOS

Exemplo 1

Efectuaram-se estudos voltimétricos em duas soluções aquosas diferentes com um pH de cerca de 6,5, nomeadamente numa contendo cerca de 1,3 g/l de hipoclorito e cerca de 1,5 g/l de dicromato de sódio e numa segunda solução aquosa não contendo hipoclorito e contendo cerca de 8 g/l de dicromato, usando um eléctrodo de disco rotativo de platina com uma área superficial de 0,196 cm². Para cada solução representou-se a corrente de redução em função do potencial aplicado e os resultados estão reproduzidos na Figura 1.

Pode observar-se a partir destes valores, que o potencial para o qual ocorre a redução do hipoclorito é bastante diferente do potencial para o qual ocorre a redução do crómio (VI), isto para o eléctrodo de platina com uma baixa sobretensão. Pode também observar-se que a velocidade de redução (i.e. a corrente de redução) é cerca de 100 vezes superior para o hipoclorito do que para o crómio (VI).

Exemplo 2

Realizou-se um estudo sobre a remoção electroquímica de crómio do licor de célula a baixas voltagens, usando um eléctrodo tridimensional revestido a carbono. Os ensaios foram efectuados numa célula de laboratório compreendendo um ânodo expandido dimensionalmente estável e um cátodo de carbono poroso, separados por uma membrana de permuta iónica do tipo NAFION-125. O cátodo compreendia cinco camadas de revestimento de carbono (fornecido pela Stackpole Ltd.)

-16-

agregadas umas às outras e cosidas ao distribuidor de corrente de grafite estriado. O cátodo tinha uma área superficial externa de 42 cm^2 ainda que a área superficial real e electricamente eficaz fosse talvez 3 a 4 vezes superior em ordem de grandeza. O eléctrodo tinha um volume de aproximadamente 25 cm^3 .

Obtiveram-se os seguintes resultados:

(a) Sob condições de voltagem constante (variou-se a voltagem entre 1,8 e 2,2 volt para uma intensidade de corrente correspondente de 2 a 3 A com uma densidade de corrente superficial de 200 a 300 A/m^2), removeram-se, em cerca de 20 minutos, de 0,5 l de salmoura, não contendo hipoclorito, até 30% (0,5 g/l) de dicromato. Na presença de hipoclorito a quantidade de dicromato reduzida foi ligeiramente inferior, mas ainda significativa. Enquanto que os primeiros 20 minutos de electrólise resultaram na remoção de 0,26 g de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ de 0,5 l de electrólito, a electrólise durante mais 10 minutos não reduziu o teor em crómio.

(b) O processo electrolítico foi também muito eficaz na remoção de crómio de soluções mais diluídas (concentração de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ inferior a 0,5 g/l) tanto na presença como na ausência de hipoclorito. A concentração de dicromatos foi reduzida de 0,23 g/l a 10 ppm, em cerca de 15 minutos na presença de hipoclorito, enquanto que na ausência de hipoclorito, a concentração de crómio caiu de 0,41 g/l para 130 ppm em 20 minutos e para cerca de 2 ppm em mais 25 minutos.

Exemplo 3

Conduziu-se uma série de experiências usando uma célula electrolítica com as dimensões de $5 \times 6,3 \times 5$ (profundidade) em centímetros, dividida num compartimento anódico (com um volume de aproximadamente $0,015 \text{ dm}^3$) e num compartimento catódico (com um volume de aproximadamente $0,5 \text{ dm}^3$) por uma membrana de permuta catiónica do tipo "NAFION" (marca comercial da Du Pont). O compartimento catódico estava cheio com partículas de grafite empacotadas ("UCAR.A-20",



-17-

(Marca Comercial da Union Carbide Corporation)) de diâmetro médio de 1,5 mm. O ânodo era constituído por titânio revestido a platina. Aplicou-se a corrente ao cátodo utilizando um distribuidor de placa de grafite.

Fez-se circular o católito (0,5 l), contendo dicromato de sódio com uma concentração variável de 0,4 a 3 g/l, através do compartimento catódico com um caudal constante de 122 ml/mn. Usaram-se nestes ensaios, quer salmoura (150 g/l de NaCl) contendo dicromato de sódio, quer licor de célula sintético (500 g/l de NaClO_3 , 60 g/l de NaCl) contendo 2,5 g/l de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Ao compartimento anódico alimentou-se solução de salmoura (150 g/l de NaCl). A maioria dos ensaios foi conduzida a um valor de pH mantido na região de 6 a 7 usando HCl 1N. As electrólises realizaram-se a uma voltagem aproximadamente constante usando um equipamento convencional de alimentação de corrente (fonte de alimentação de DC Hewlett Packard 6024A). A voltagem variou usualmente entre 1,8 e 2,2 volt ainda que se tenha realizado um ensaio a 1,4 volt. A corrente correspondente era de 2 a 3 ampére, obtendo-se uma densidade de corrente superficial de 200 a 300 A/m^2 .

As determinações das concentrações de Cr (VI) foram efectuadas por espectrofotometria no Visível. Os resultados obtidos apresentam-se na Tabela I seguinte:

TABELA IA
 REMOÇÃO ELECTROQUÍMICA DE $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ DE LICOR DE CÉLULA

No.	TEMPO (min)	0	5	10	15	20	30	60	120
1	I (Amps)	2,7	1,46	1,39	1,30	1,24	-	-	-
	$\text{C}_{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ (g/l) Velocidade de remo- ção do $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ em (g/mn)	0,413	0,350	0,280	0,193	0,130	0,028	0,002	-
2	I (Amps)	0,64	0,29	0,28	0,23	0,18	0,14	0,04	-
	$\text{C}_{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ (g/l) Velocidade de remo- ção do $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ em (g/mn)	0,447	0,39	0,347	0,283	0,20	0,117	0,01	-
3	I (Amps)	1,45	0,70	0,39	0,39	0,34	0,27	-	0,10
	$\text{C}_{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ (g/l) Velocidade de remo- ção do $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ em (g/mn)	1,240	1,062	1,018	0,94	0,81	0,72	-	0,20
4	I (Amps)	1,53	0,64	0,42	0,38	0,33	0,26	-	0,08
	$\text{C}_{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ (g/l) Velocidade de remo- ção do $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ em (g/mn)	1,30	1,16	1,01	0,94	0,887	0,75	-	0,22
		-	0,014	0,015	0,007	0,005	0,007	-	0,003

TABELA IA (Cont.)
 REMOÇÃO ELECTROQUÍMICA DE $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ DE LICOR DE CÉLULA

No.	$\Delta C^* \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \Delta t$ (g/l mn)	** I_{cor}	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ REMOVIDO (g)	CONC. EM % APÓS:				OUTRAS CONDIÇÕES
				20	30	60	120 MIN	
1	-0,013	0,996	0,206	15	-	-	-	Voltagem da célula V=1,8-2,0 V t = 25°C pH = 6 catódito: salmoura+ + $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
2	-0,011	0,995	0,219	66	70	69	-	V=1,4 V t = 25°C pH = 6 catódito: salmoura+ + $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
3	-0,017	0,978	0,52	59	56	-	53	V = 1,8 - 2,0 V t = 25°C pH = 6 catódito: salmoura+ + $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
4	-0,018	0,976	0,54	57	60	-	58	V = 1,8 - 2,0 V t = 25°C pH = 6 catódito: salmoura+ + $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

TABELA IB
REMOÇÃO ELECTROQUÍMICA DE $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ DE LICOR DE CÉLULA

No.	TEMPO (min)	0	5	10	15	20	30	60	120
5	I (Amps)	1,60	0,81	0,63	0,22	0,21	0,18	-	0,09
	$\text{C}_{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ (g/l)	1,290	1,093	0,97	0,90	0,86	0,77	-	0,27
	Velocidade de remo- ção de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ em (g/mn)	-	0,020	0,012	0,007	0,004	0,004	0,004	-
6	I (Amps)	1,80	0,60	0,46	0,40	0,36	0,31	0,22	0,18
	$\text{C}_{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ (g/l)	2,56	2,42	2,34	2,32	2,16	2,02	1,40	1,10
	Velocidade de remo- ção de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ em (g/mn)	-	0,014	0,008	0,002	0,015	0,007	0,010	0,005
7	$\text{C}_{\text{NaClO}_3}$ (g/l)	497	-	-	-	-	482	-	-
	C_{NaCl} (g/l)	63,7	-	-	-	-	63,1	-	-
	I (Amps)	1,77	0,68	0,57	0,52	0,48	0,43	0,30	0,27
7	$\text{C}_{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ (g/l)	2,44	2,28	2,20	2,08	2,00	1,76	1,02	0,64
	Velocidade de remo- ção de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ em (g/mn)	-	0,016	0,008	0,012	0,008	0,012	0,012	0,003
	$\text{C}_{\text{NaClO}_3}$ (g/l)	481	-	-	-	-	-	487	-
	C_{NaCl} (g/l)	57,9	-	-	-	-	-	61,3	-

TABELA IB (Cont.)

REMOÇÃO ELECTROQUÍMICA DE $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ DE LICOR DE CÉLULA

No.	ΔC $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (g/l mn)	** I_{cor}	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ REMOVIDO (g)	CONC. EM % APÓS:				OUTRAS CONDIÇÕES
				20	30	60	120 MIN	
5	-0,016	0,941	0,51	54	57	-	61	V = 1,8 - 2,0 V t = 25°C pH não ajustado católito: salmoura + $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
6	-0,019	0,996	0,73	51	54	78	77	V = 1,8 - 2,0 V t = 25°C pH não ajustado católito: licor de célula sintético
7	-0,023	0,999	0,90	49	58	77	62	V = 1,8 - 2,0 V t = 60°C pH não ajustado católito: licor de célula sintético



Tal como se pode observar na Tabela I, a velocidade de remoção do dicromato é superior para concentrações iniciais de dicromato superiores. Nos ensaios 1 e 2, a remoção de dicromato foi substancialmente superior, obtendo-se concentrações residuais inferiores a 2 ppm e a 10 ppm respectivamente.

Os ensaios 6 e 7 indicam que uma temperatura elevada tem um efeito benéfico na velocidade de remoção do Cr (VI). Estes ensaios indicam também que o clorato de sódio é estável sob as condições de electrólise.

Após a saturação do leito pelo crómio trivalente depositado, efectou-se a regeneração fazendo circular, através do compartimento anódico, condensado de uma célula de clorato contendo HOCl, HCl e Cl₂ ou lexívia comercial vendida sob a Marca Comercial de "JAVEX".

Os resultados obtidos apresentam-se na Tabela II seguinte:

TEMPO DE CIRCULAÇÃO [mn]	Na ₂ Cr ₂ O ₇ POR ELECTRÓLISE [g/l]	Na ₂ Cr ₂ O ₇ RECUPERADO [g/l]	% RECUPERADA
6	0,72	0,38	53
12	0,72	0,56	78
22	0,72	0,66	92
33	0,72	0,70	97
40	0,72	0,70	97
45	1,04	1,02	98
45	1,46	1,38	95

Velocidade de circulação: 122 ml/mn

Temperatura: 25°C

Como se pode observar na Tabela II, a circulação de hipoclorito através do leito saturado recupera rapidamente mais do que 90% do crómio.

SUMÁRIO DA DESCRIÇÃO

Como sumário desta descrição pode dizer-se que o presente invento se refere a um processo electroquímico eficiente para a remoção de crómio hexavalente de licores de célula ou de outros meios aquosos que o contenham, por deposição do crómio na forma de hidróxido crómico num cátodo tridimensional de grande área superficial. Dentro do espírito do presente invento são possíveis modificações.

REIVINDICAÇÕES

1 - Processo de redução da concentração de iões crómio hexavalente dissolvidos num meio aquoso caracterizado por o crómio hexavalente dissolvido ser catodicamente reduzido a crómio trivalente, usando um cátodo de grande área superficial com uma superfície, de contacto com o electrolito, tridimensional, a um potencial de eléctrodo mais positivo do que -1 volt em relação ao eléctrodo de calomelanos saturado (ECS) e mais negativo do que o potencial do circuito aberto sob as condições dominantes e por se depositar na referida superfície de contacto com o electrólito.

2 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por durante a redução electrolítica se aplicar ao cátodo e a um ânodo uma voltagem constante.

3 - Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por a voltagem aplicada entre o ânodo e o cátodo ser da ordem dos 2 a 3 volt.

4 - Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores caracterizado por o referido meio aquoso ser uma solução aquoso de clorato produzida electroliticamente.

5 - Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por a referida solução aquosa de clorato produzida electroliticamente ser uma solução aquosa de clorato de sódio e de cloreto de sódio contendo cerca de 100 a cerca de 750 g/l de clorato de sódio e cerca de 20 a cerca de 400 g/l de cloreto de sódio.

6 - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 4 ou 5, caracterizado por os referidos iões de crómio hexavalente estarem presentes na referida solução aquosa de clorato de sódio e de cloreto de sódio, na forma de dicromato de sódio, numa concentração de cerca de 0,1 a cerca de

20,0 g/l.

7 - Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado por o potencial aplicado no cátodo ser de cerca de 0 volt.

8 - Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado por o referido cátodo ser constituído por camadas múltiplas em rede de material electroconductor, através de cujos interstícios passa o católito, geralmente na direcção paralela ao fluxo de corrente.

9 - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 7, caracterizado por o referido cátodo compreender um leito empacotado de partículas ^{individuais} electroconductoras através do qual passa o electrólito geralmente na direcção perpendicular ao fluxo de corrente.

10 - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 8 ou 9, caracterizado por o referido cátodo estar localizado numa célula contendo um ânodo e uma membrana de permuta iónica que separa uma câmara de cátodo de uma câmara de ânodo.

11 - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 8, 9 ou 10, caracterizado por as referidas camadas em rede serem constituídas por grafite.

12 - Processo de acordo com a reivindicação 9 caracterizado por as referidas partículas electroconductoras serem partículas de grafite.

13 - Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado por a redução se realizar sob condições, que permitam a redução da concentração de hipoclorito no meio reaccional.

14 - Processo de acordo com qualquer das reivindica-

-26-

ções anteriores, caracterizado por o composto de crómio tri
valente se depositar na superfície do cátodo e por o referi
do cátodo ser regenerado por conversão do composto de cró-
mio trivalente.

15 - Processo de acordo com a reivindicação 14 cara-
cterizado por o cátodo ser regenerado por tratamento com o
condensado obtido de uma célula de clorato.

Lisboa, 27.01.87

Por TENNECO CANADA INC.

- O AGENTE OFICIAL -



COMPARAÇÃO DA REDUÇÃO VOLTAMÉTRICA DO CR (VI) E DO HIPOCLORITO
A $\text{pH} \approx 6,5$, ELECTRODO DE DISCO DE PLATINA ($0,196 \text{ cm}^2$)

--- hipoclorito, ~1,3g/l
— $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, ~8g/L

