

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**Modelagem de um reator eletroquímico de
configuração perpendicular utilizando eletrodos de
aço- 316 e DSA (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂)[®] expandido.**

Georgiana Maria Vasconcelos Martins

Campina Grande-PB

2009

**Modelagem de um reator eletroquímico de configuração perpendicular
utilizando eletrodos de aço-316 e DSA (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂)[®] expandido**

Georgiana Maria Vasconcelos Martins

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Desenvolvimento de Processos Químicos

ORIENTADOR: D.Sc Eudésio Oliveira Vilar.

**Campina Grande – PB
Abril de 2009**



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCCG

M386m

2009 Martins, Georgiana Maria Vasconcelos.

Modelagem de um reator eletroquímico de configuração perpendicular utilizando eletrodos de aço-316 e DSA (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂)[®] expandido / Georgiana Maria Vasconcelos Martins. – Campina Grande, 2009.

78 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências.

Orientador: Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar.

1. Reator Eletroquímico. 2. Configuração Perpendicular. 3. Eletrodos de Aço-316. 4. DSA Expandido. I. Título.

CDU – 66.087(043)

**Modelagem de um reator eletroquímico de configuração perpendicular
utilizando eletrodos de aço-316 e DSA (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂)[®] expandido**

Georgiana Maria Vasconcelos Martins

Esta dissertação foi avaliada segundo as normas do Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina
Grande.

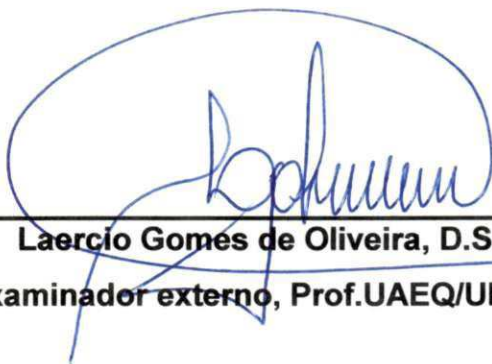
Campina Grande, 14 de Abril de 2009.

BANCA EXAMINADORA



Eudésio Oliveira Vilar, D.Sc

Orientador, UAEQ/UFCG.



Laercio Gomes de Oliveira, D.Sc

Examinador externo, Prof.UAEQ/UFCG.



Severino Rodrigues de Farias Neto, D.Sc

Examinador interno, Prof. UAEQ/UFCG.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Joana Dark e Geová e as minhas irmãs: Gabriela, Glória e Geovana o meu sincero e carinhoso agradecimento.

AGRADECIMENTOS

Ao Senhor Jesus Cristo e a Nossa Senhora por sempre estarem presentes na minha vida, me encorajando para que a cada dia pudesse superar todos os meus limites, sou eternamente grata.

À Universidade Federal de Campina Grande, pela formação sólida e de qualidade.

Ao orientador Eudésio Oliveira Vilar pela objetividade em todas as suas explicações e nas discussões dos resultados.

Ao professor Laércio Gomes de Oliveira pela sua contribuição.

Ao Professor Severino Rodrigues de Farias Neto pela sua contribuição.

À Professora Flora Nelly Bravo Nahui pela sua contribuição.

Ao CNPq pelo apoio financeiro da bolsa de estudo sem a qual não seria possível a realização deste trabalho.

Aos meus grandes amigos: Shirley, Tereza Bárbara, Elisângela, Raquel, Vandeilton, Ivanete, Vanildo, Maria José, Antônio, Maria da Paz, Zélia, Romana, Maria da Luz, Ruth, Ilza, Verônica, Jailson e ao grupo de oração da Paróquia de Nossa Senhora do Perpétuo Socorro.

Aos colegas do Laboratório de Engenharia Eletroquímica da Universidade Federal de Campina Grande: Antônio Fábio, Cleidimario, Kátya, Kaline e Vanine.

A secretária da Pós-graduação de Engenharia química Sra Maricé pela presteza nos momentos que a solicitei.

Aos professores da unidade acadêmica de Engenharia Química e da Pós-Graduação em Engenharia Química pelos ensinamentos transmitidos.

Epígrafe

Dêem graças em todas as circunstâncias, porque está é a vontade de Deus a respeito de vocês em Jesus Cristo (Ts 5,18).

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo estudar a transferência de massa em um reator eletroquímico tubular do tipo PFR ("Plug Flow Reactor") de configuração perpendicular, utilizando eletrodos comerciais formados por placas perfuradas em aço-inox 316 (contra eletrodo) e placa expandida de DSA(Ti|Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂)[®] (eletrodo de trabalho). Para isto foi utilizada a técnica eletroquímica de eletroredução do íon ferricianeto de potássio, em meio alcalino, sob regime de controle difusional. A relação entre a influência do escoamento hidrodinâmico sobre o coeficiente médio de transferência de massa foi estabelecida a partir da aplicação do teorema π de Buckingham. O modelo empírico encontrado no presente trabalho expresso pela relação entre o número de Sherwood e o número de Reynolds, foi comparado com outros modelos da literatura. A análise comparativa evidenciou um modelo semelhante ao encontrado para um reator eletroquímico do tipo filtro-prensa operando, em regime laminar, completamente desenvolvido.

[®] DE NORA

ABSTRACT

This work aimed to study the mass transfer in a tubular electrochemical reactor of the type PFR (Plug Flow Reactor) Flow-by configuration, using commercial electrodes formed by perforated plates in stainless steel-316 (control electrode) and plate Extended DSA (Ti|Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂)[®] (working electrode). For this was the technique of electrochemical electroreduction of potassium ferricyanide ion in alkaline medium, under diffusional control. The relationship between the influence of hydrodynamic flow on the mean coefficient of mass transfer was established from the application of the Buckingham π theorem. The empirical model found in this work expressed by the relationship between the Sherwood number and Reynolds number, was compared with other models in the literature. The comparative analysis revealed a pattern similar to that found for an electrochemical reactor of the type filter-press operating in the laminar, fully developed.

[®] DE NORA

SUMÁRIO

Capítulo 1	1
1.INTRODUÇÃO	1
1.1JUSTIFICATIVAS	2
CAPÍTULO 2	4
2. OBJETIVOS	4
2.1 Objetivo Geral	4
2.2 Objetivo Específico	4
CAPÍTULO 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
3.1 Generalidades da eletroquímica	5
3.1.1 Reações e Reatores Eletroquímicos	5
3.1.2 Principais Fatores que Afetam a Reação Eletroquímica	6
3.1.3 Sobrepotencial do eletrodo	7
3.1.4 Material do Eletrodo	8
3.1.5 Configuração dos Reatores Eletroquímicos	8
3.2 Transporte de massa por difusão/convecção e sua relação com a hidrodinâmica	12
3.3 Transporte de massa em células eletroquímicas	19
3.4 Grupos adimensionais	19
3.4.1 Número de Sherwood (Sh)	19
3.4.2 Número de Reynolds (Re)	20

3.4.3 Número de Schmidt (Sc)	20
CAPÍTULO 4	22
4.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
4.1 Estudos de Transferência de massa em células eletroquímicas de configuração perpendicular ("Flow-by")	22
4.2 Correlações de células eletroquímicas do tipo filtro-prensa	29
CAPÍTULO 5	31
5. MATERIAIS E MÉTODOS	31
5.1 Materiais	31
5.1.1 Equipamentos e Reagentes	31
5.1.2 Reator Eletroquímico	34
5.1.3 Eletrodos	36
5.2 Metodologias	38
5.2.1 Estudo da Transferência de massa	38
5.2.2 Coeficiente médio da transferência de massa, K_d	38
5.2.3 Propriedade Físico-químicas do eletrólito	41
5.2.4 Determinação do Coeficiente de Difusão (D_A)	41
5.2.5 Viscosidade cinemática	43
5.2.6 Massa específica e Viscosidade dinâmica	44
5.2.7 Determinação da concentração real dos íons ferricianetos	44
5.3 Modelagem empírica do sistema em estudo	47
5.4 Determinação dos parâmetros a e b da correlação	48

CAPÍTULO 6	50
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
6.1 Determinação do coeficiente de difusão (D_A)	50
6.2 Determinação da concentração real dos íons de ferricianetos	53
6.3 Curvas polarográficas da transferência de massa	55
6.4 Coeficiente de transferência de massa (K_d)	57
6.5 Correlação empírica do sistema	59
6.6 Correlação empírica da célula eletroquímica com a literatura	59
7. CONCLUSÕES	62
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	64
9.REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	65
ANEXOS	70
Anexo A: Cálculos da Análise Dimensional e semelhança	71
Anexo B: Cálculos das áreas eletroquimicamente ativa dos eletrodos de aço 316 e DSA®	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema da célula eletroquímica e suas principais componentes.	5
Figura 2: Fatores que influenciam na reação do eletrodo	7
Figura 3: Representação esquemática das diferentes geometrias entre fluxo de corrente e eletrólito: (a) eletrodo de fluxos paralelos; (b) eletrodos de fluxos perpendiculares.	11
Figura 4: Reação de Redução Eletroquímica.	12
Figura 5: Ondas polarográficas que caracteriza o transporte de massa e suas regiões de controle.	14
Figura 7: Curva de densidade de corrente ($i(A/m^2)$) em função da sobrepotencial ($\eta(V)$).	16
Figura 8: Correlações dos grupos adimensionais de um fluido escoando em um canal de placa plana retangular de um reator eletroquímico comercial do tipo filtro prensa aplicado em escala de laboratório e piloto	30
Figura 9: Sistema experimental composto pela célula eletroquímica, equipamentos (elétricos e hidráulicos) e os acessórios	34
Figura 10: Vista lateral do reator eletroquímico e do tanque/alimentação	35
Figura 11: Superfície de uma Placa de DSA®	36
Figura 12: Superfície de uma Placa perfurada de aço- inox 316.	37
Figura 13: Eletrodo de disco rotante utilizado nas determinações de $C_{A\infty}$	37
Figura 14: Eletrodo de referência de Hg HgO utilizada nas determinações do coeficiente de transferência de massa (D_A) e da concentração real dos íons ferricianetos ($C_{A\infty}$)	38

Figura 15: Eletrodo auxiliar com pontas de DSA®	38
Figura 16: Representação esquemática do sistema da determinação do coeficiente da transferência de massa (K_d).	41
Figura 17: Representação esquemática do sistema experimental da determinação do coeficiente de difusão D_A .	44
Figura 18: Representação da determinação da concentração dos íons ferricianetos presente no eletrólito.	45
Figura 19: Relação de $\log(Sh/Sc^{1/3})$ em função de $\log(Re)$	50
Figura 20: Variação da intensidade da corrente em função da variação do sobrepotencial catódico em relação ao eletrodo de referencia (Hg HgO NaOH)	52
Figura 21: Variação da intensidade de corrente limite em função da raiz quadrada da velocidade rotacional	53
Figura 22: Variação da intensidade de corrente em função da variação de sobrepotencial em relação ao eletrodo de referencia de óxido mercurioso Hg HgO NaOH	54
Figura 23: Variação da intensidade de corrente limite em função do volume de cloreto de cobalto	55
Figura 24: Variação da intensidade de corrente em função da variação do sobrepotencial em relação ao eletrodo de referência (fio de níquel) para a variação da vazão de alimentação do eletrólito entre $8,33 \cdot 10^{-6}$ a $56,67 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.	57
Figura 25: Variação do coeficiente de transferência de massa (K_d) em função da variação da velocidade de alimentação do eletrólito.	58
Figura 26: Curva linearizada do coeficiente de transferência de massa em função da velocidade do eletrólito (u).	59

Figura 27: Comparação da correlação experimental com as correlações da literatura expressa pelo número de Sherwood (Sh) em função do número de Reynolds (Re).	61
Figura A 1: Representação esquemática de escoamento do fluido em um canal.	73
Figura B1: Representação de uma amostra da placa de DSA® com área geométrica de 1,86x2,30 (cm ²).	76
Figura B 2: Representação de uma placa comercial de DSA® com área geométrica de 4x17 (cm ²).	77
Figura B 3: Representação da superfície de uma placa perfurada de aço-316 utilizada como ânodo.	78
Figura B 4: Representação esquemática de uma amostra da placa de aço-316 utilizada como ânodo.	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Correlações da transferência de massa do eletrólito através de uma placa plana do tipo “filtro-prensa”	25
Tabela 2: As Correlações de um fluido escoando em um canal retangular de placas planas paralelas do reator eletroquímico do tipo filtro-prensa aplicado em escala piloto e laboratório.	31
Tabela 3: Valores calculados da velocidade de alimentação do eletrólito, corrente limite, coeficiente de transferência de massa e os números adimensionais de Sherwood e Reynolds.	50
Tabela 4: Propriedades físico-químicas da solução eletroquímica, em hidróxido de sódio.	56
Tabela A 1: Representação dos parâmetros envolvidos na análise dimensão do sistema em estudo e as dimensões das grandezas.	73

SIMBOLOGIA

a	Constante da equação matemática da transferência de massa
A	Íon reagente do eletrólito, mol/l
A_e	Área da superfície ativa, m^2
$A_{DSA^{\circledR}}$	Área ativa das placas de DSA [®] , m^2
$A_{aço-316}$	Área ativa das placas do aço-316, m^2
b	Constante do expoente do número de Reynolds
B	Íon produto do eletrólito, mol/l
c	Constante do expoente do número de Schmidt
C	Constante de proporcionalidade
a_a	Afinidade do íon A presente no eletrólito
a_b	Afinidade do íon B presente no eletrólito
C_A	Concentração molar da espécie A, $mol.m^{-3}$
C_{AE}	Concentração da espécie A na entrada do reator, mol/l
$C_{A,t=t'}$	concentração mássica do corante em um tempo t qualquer, $g.l^{-1}$
C_{AO}	concentração do corante antes da eletrólise, g/l
C_{Ael}	Concentração na superfície do eletrodo, mol/l
C_{AS}	Concentração da espécie A na saída do reator, mol/l
$C_{A\infty}$	Concentração da espécie A no seio da solução, $mol.m^{-3}$
d_p	Diâmetro da partícula dos grânulos, m
d_w	Diâmetro do fio, m
D_c	Diâmetro da cavidade cônica, m
D	Diâmetro hidráulico do tubo, $m(Q_v/\pi.r^2)$
D_A	Coefficiente de difusão, m^2/s
D_i	Diâmetro interno de uma placa de aço-316, m
d_{maior}	Diâmetro maior de um losango de uma placa do DSA [®] , m
d_{menor}	Diâmetro menor de um losango de uma placa do DSA [®] , m
e^-	Número de elétrons envolvido na reação eletroquímica
E	Variação do sobrepotencial, V
E_{eq}	potencial de equilíbrio, V
E^*	potencial metal/eletrólito, V

E_o^*	Potencial padrão, V
F	Constante de Faraday, C.mol ⁻¹
h	Altura da cavidade cônica, m
h_c	Altura de uma amostra da placa de DSA [®] , m
Ha	Altura de uma placa de aço-316, m
H_c	Altura de uma placa de DSA [®] , m
I	Intensidade de corrente, A
I_L	Corrente limite, A
i	Densidade de corrente, A.m ⁻²
i_a	Densidade de corrente anódica, A.m ⁻²
i_A	Densidade de corrente da espécie A, A.m ⁻²
i_c	Densidade de corrente catódica, A.m ⁻²
$(i_L)_a$	Densidade de corrente limite anódica, A.m ⁻²
$(i_L)_c$	Densidade de corrente limite catódica, A.m ⁻²
i_o	Densidade de corrente no equilíbrio, A.m ⁻²
J	Fator de transferência de massa, St.Sc ^{0,66}
$J_{A, j}$	Fluxo de mássico da espécie A, Kg.s ⁻¹
K_d	Coefficiente de transferência de massa, m.s ⁻¹
L	Espessura do eletrodo de configuração de fluxo paralela, m
L_c	Comprimento da placa de DSA [®] , m
la	Comprimento de uma amostra da placa de aço-316, m
l_c	Comprimento de uma amostra da placa de DSA [®] , m
\bar{u}_A	Velocidade de fluxo do eletrólito, m/s
Q_v	Vazão volumétrica na entrada do reator, m ³ .s ⁻¹
r	Raio do reator eletroquímico, m
R	Constante dos gases, J/mol.K
Re	Número de Reynolds, ($\rho.u.D/\mu$)
Re_p	Número de Reynolds, ($Re_p = u.d_p/\nu$)
Re_L	Número de Reynolds da fase líquida, ($\rho.u.d_w/\mu$)
Re_g	Número de Reynolds da fase gasosa ($\rho.u_g.d_w/\mu$)
Sc	Número de Schmidt, (ν/D_A)
Sh	Número de Sherwood, ($K_d.D/D_A$)

Sh_p	Número de Sherwood,
St	Número de Stanton, (K_d/u)
T	Temperatura, K
t	Tempo total de operação do reator, s
t_R	Tempo de residência da solução no reator, s
t_T	Tempo de residência da solução no tanque de reciclo, s
u	Velocidade do eletrólito, $m \cdot s^{-1}$;
u_g	Velocidade do gás, $m \cdot s^{-1}$
ν	Viscosidade cinemática, $m^2 \cdot s^{-1}$
ν_e	Número de elétrons da reação eletroquímica, $A \cdot m^{-2}$
V_R	Volume do reator, m^3
$X_{A,t}^{PFR}$	taxa de remoção do corante no tempo qualquer de remoção, %

LETRAS GREGAS

η	Sobrepotencial, V
η_a	Sobrepotencial de ativação, V
η_c	Sobrepotencial de concentração, V
μ_A	Mobilidade da espécie A em solução, $m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$
ϕ	Potencial aplicado, V
δ	Espessura da camada limite, m
ρ	Massa específica do eletrólito, $kg \cdot m^{-3}$;
μ	Viscosidade dinâmica, $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$.
ω	Velocidade de rotação do eletrodo, $rad \cdot s^{-1}$
θ	Mobilidade da espécie A em solução, $m^2 V^{-1} s^{-1}$

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

De uma forma geral, o estudo de transferência de massa em reatores eletroquímicos tem por finalidade a obtenção de um diagnóstico referente à capacidade de conversão ou desempenho do reator durante um determinado processo. Este desempenho está diretamente relacionado a diversos fatores como: a densidade de corrente elétrica, potencial de célula, o tipo, composição e morfologia dos eletrodos, composição e velocidade de fluxo da espécie eletrolítica, além de outros fenômenos ocorridos na interface eletrodo-eletrólito (WALSH, 1993).

Os primeiros trabalhos de transferência de massa utilizando reatores eletroquímicos de leito fixo datam das décadas de 70 e 80, com fluxos de eletrólito e corrente paralelo ("flow-trough") e perpendicular ("flow-by").

Tem sido reportado na literatura alguns trabalhos, entre eles pode-se destacar: COUERET (1975), que investigou a transferência de massa em regime laminar em um reator eletroquímico de configuração perpendicular de eletrodo poroso percolante de leito fixo de partículas esféricas. O trabalho de MARRACINO *et al.* (1987), que estudaram a taxa de transferência de massa, usando como eletrodo de trabalho, o feltro de espuma metálica porosa de níquel, com configuração de fluxos de eletrólito e corrente paralelos. Em seus resultados mostraram que, por apresentar uma grande área específica, este tipo de eletrodo pode ser atrativo para tratamentos eletroquímicos de soluções diluídas, porém, a retenção de bolhas de ar dentro da estrutura limita a área superficial específica do eletrodo de trabalho. Além desses, pode-se destacar o estudo de SIMONSSON (1984) que avaliou o "design" e a performance de eletrodos particulados de configuração perpendicular, objetivando realizar o "scale-up" do reator eletroquímico de eletrodos de leito de partículas ("packed-bed"). Os resultados mostraram que a aplicação industrial é alcançada utilizando uma célula de múltiplos estágios, baseado no princípio do reator do tipo "filtro-prensa" com o número apropriado de leito de eletrodos ("packed-bed").

Embora a literatura dos estudos de transferência de massa em reatores de leito fixo, com fluxos de corrente e potencial paralelo e perpendicular seja antiga. Todavia nas últimas décadas ainda têm despertado o interesse de alguns pesquisadores, entres eles pode-se destacar: CARTA *et al.* (1991), MOBARAK *et al.* (2000), ZAKI *et al.* (2005) e SOLTAN *et al.* (2003), os quais de uma maneira geral estudaram a transferência de massa em células eletroquímicas com e/ou sem a influência de bolhas de gás, da configuração de fluxo de eletrólito e corrente perpendicular.

Segundo SOLTAN *et al.* (2003), os estudos de transferência de massa em células eletroquímicas com os fluxos de corrente e potencial através de eletrodos de leito fixo, quando são desenvolvidos em células com arranjo de fluxos paralelos, sofrem com a não uniformidade do potencial e distribuição de corrente, ao longo do leito, o que ocasiona baixas conversões de redução de íons presentes no eletrólito, características estas que dificultam, a sua aplicação em escala piloto. Desta forma, para se obter uma distribuição uniforme de potencial e corrente, em um reator com eletrodo de leito fixo, este deve estar operando com fluxos de eletrólito e correntes perpendiculares, pois essa configuração proporciona maiores tempos de residência, maiores conversões por passo, favorecendo a sua aplicação em escala piloto.

1.1 Justificativas

Os pontos a seguir são os principais motivos para a realização do presente estudo:

- As correlações empíricas, em geral, obtidas apresentam uma importância relevante quando se deseja fazer a ampliação de escala de reatores ("scale-up"). O presente trabalho contribui para se estabelecer um modelo ou função matemática de transferência de massa a partir de um reator eletroquímico de leito fixo de configuração perpendicular utilizando como eletrodo de trabalho a placa expandida de DSA (Ti|Ti_{0,3}Ru_{0,7}O₂)[®]. A importância deste estudo é que normalmente este tipo de material é frequentemente utilizado como contra-eletrodo, ou seja, como eletrodo auxiliar (ânodo), devido as suas propriedades semicondutoras (anti-corrosivas). São poucos os trabalhos encontrados

na literatura que estudaram a transferência de massa neste material utilizando-o como eletrodo de trabalho ou como elemento catódico;

- Os trabalhos desenvolvidos por: PANNIZZA *et al.* (2007), CATANHO *et al.* (2006) e MALPASS *et al.* (2007) avaliaram a eficiência do processo eletroquímico de corantes sintéticos e reais, utilizando como eletrodo de trabalho ligas de DSA ($\text{Ti|Ti}_{0,3}\text{Ru}_{0,7}\text{O}_2$)[®] preparadas em laboratório ou do tipo comercial. O trabalho desenvolvido por Catanho *et al.* (2006), destaca-se em relação aos de PANIZZA *et al.* (2007) e MALPASS *et al.* (2007), em virtude dele ter estudado a eficiência do processo eletroquímico no mesmo elemento catódico do presente trabalho, a placa comercial expandida DSA ($\text{Ti|Ti}_{0,3}\text{Ru}_{0,7}\text{O}_2$)[®](De Nora, Brasil). Os resultados mostraram que o processo eletroquímico via eletrólise direta é eficiente na degradação de um corante sintético remazol vermelho 198.

CAPÍTULO 2

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Diante o exposto este trabalho tem com objetivo principal estudar a transferência de massa em um reator eletroquímico tubular do tipo PFR ("Plug Flow Reactor") de configuração perpendicular, com eletrodos comerciais: o aço-inox 316 de placa perfurada (contra eletrodo) e a placa expandida de DSA ($\text{Ti}|\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$)[®] (eletrodo de trabalho), utilizando a técnica eletroquímica de redução do íon ferricianeto de potássio, em meio alcalino, sob regime de controle difusional. Como resultado do estudo propõe-se uma correlação empírica entre os números adimensionais Sherwood e Reynolds, que é comparada com a literatura.

2.2 Objetivo Específico

Diante do que foi exposto, esse trabalho tem como objetivo específico:

- Propor uma correlação empírica do reator de configuração perpendicular, entre os números adimensionais de Sherwood e Reynolds;
- Comparar os resultados da correlação empírica proposta com outros modelos encontrados na literatura para células eletroquímicas e condições de trabalho semelhantes.

CAPÍTULO 3

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo será apresentada uma fundamentação teórica que contribuirá para o desenvolvimento dos experimentos. Os assuntos que serão abordados são: generalidades da eletroquímica (reações e reatores eletroquímicos, principais fatores que afetam a reação eletroquímica e as configurações de reatores eletroquímicos); transferência de massa por difusão/convecção e sua relação com a hidrodinâmica; transporte de massa em células eletroquímicas e grupos adimensionais.

3.1 Generalidades da eletroquímica

3.1.1 Reações e Reatores Eletroquímicos

A reação eletroquímica é um processo químico heterogêneo, que envolve transferência de carga através da interface entre o eletrodo e o eletrólito, normalmente uma interface sólido/solução.

Os componentes mínimos exigidos para que uma reação numa célula eletroquímica ocorra são: dois eletrodos (ânodo e cátodo), contato iônico entre os eletrodos (por meio de um eletrólito) e um contato elétrico externo entre eles, como mostra a Figura 1.

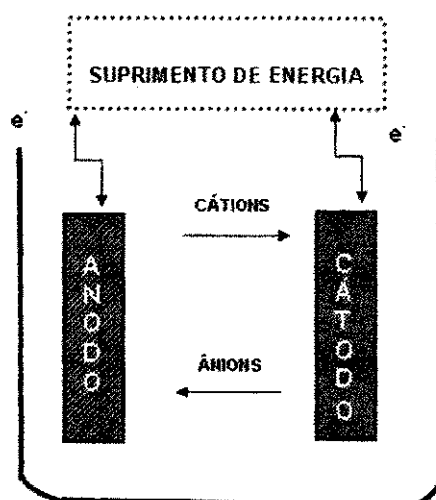


Figura 1: Esquema da célula eletroquímica e seus principais componentes.

Os eletrodos são usualmente bons condutores elétricos. Como o circuito elétrico externo, eles apresentam pequena resistência ao fluxo de elétrons. Normalmente os eletrodos são metais sólidos, embora uma grande variedade de outros materiais também pode ser utilizada, incluindo cerâmicas e polímeros condutivos.

O eletrólito é usualmente um condutor iônico, como uma solução aquosa de um sal, um ácido ou uma base.

O circuito elétrico em uma célula eletroquímica pode ser convenientemente dividido em duas partes. No circuito elétrico externo, a corrente (I) se desloca em uma direção, do ânodo para o cátodo, com um fluxo de elétrons. Dentro da célula, a corrente flui eletronicamente dentro da estrutura dos eletrodos e ionicamente no eletrólito entre os eletrodos. No eletrólito, a corrente passa por migração de íons, ânions movem-se em direção ao ânodo e cátions movem-se em direção ao cátodo (WALSH, 1993).

3.1.2 Principais Fatores que Afetam a Reação Eletroquímica

Muitas variáveis podem afetar a taxa de reação do eletrodo, como indicado na Figura 2. São elas: as variáveis externas: pressão e tempo; variáveis do eletrólito: temperatura, composição, concentração do reagente, velocidade e condutividade; variáveis do eletrodo: composição do material, área superficial, geometria e movimento e as variáveis elétricas: potencial, corrente e carga.

O desempenho de uma célula eletroquímica será determinado por interações complexas entre várias variáveis, tendo como principais: potencial do eletrodo, material do eletrodo, concentração das espécies eletroativas, eletrólito, temperatura, pressão, regime de transportes de massa e de carga.

Segue-se o detalhamento de algumas variáveis relevantes no estudo. O sobrepotencial do eletrodo, velocidade do eletrólito e a geometria.

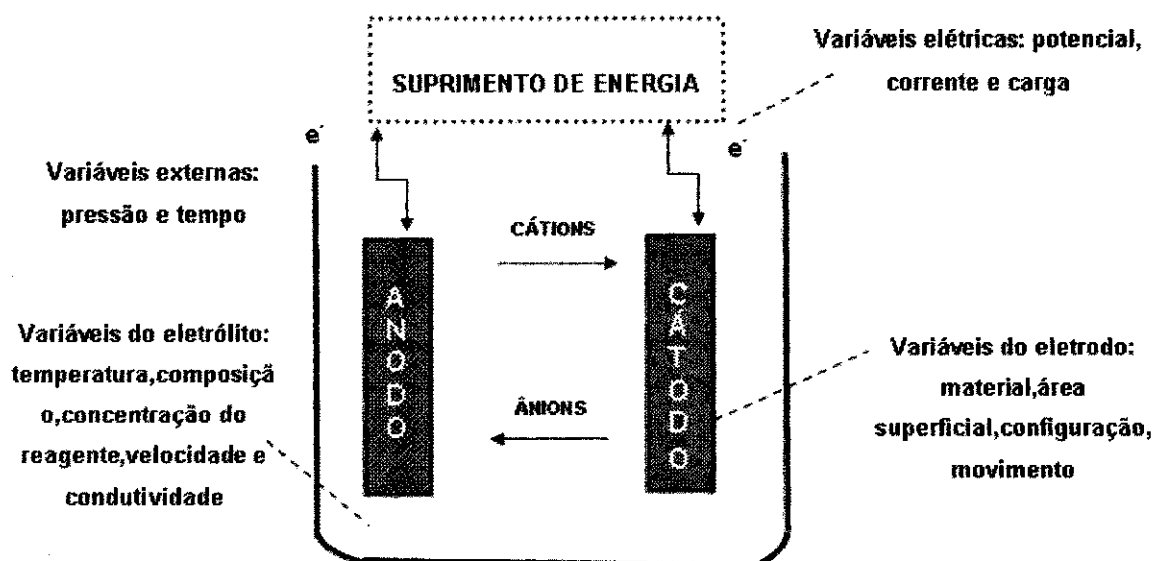


Figura 2: Fatores que influenciam a reação no eletrodo.

3.1.3 Sobrepotencial do eletrodo

Quando uma corrente de elétrons passa num eletrodo, que antes se encontrava num potencial de equilíbrio (E_{eq}) em que não há corrente resultante tem-se um deslocamento de potencial, denominado de sobrepotencial expresso por:

$$\eta = E' - E_{eq} \quad (1)$$

Sendo:

E_{eq} , o potencial de equilíbrio da equação de Nernst é expresso por:

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{v_e F} \ln \frac{a_a}{a_b} \quad (2)$$

Onde,

E_0 é o potencial padrão, V;

v_e é o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica;

R é a constante dos gases perfeitos igual a $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$;

a_a é a atividade do íon a presente no eletrólito;

a_b é a atividade do íon b presente no eletrólito;

T é a temperatura do eletrólito, K;

F é a constante de Faraday igual a 96.500C.mol^{-1}

3.1.4 Material do Eletrodo

O material ideal para um eletrodo, para a maioria dos processos eletroquímicos, deve ser totalmente estável no eletrólito e permitir que a reação desejada aconteça com maior eficiência de corrente a um baixo valor de sobrepotencial (WALSH, 1993).

BRASILEIRO (2006) estudou a transferência de massa nas células eletroquímicas de fluxo ascendente e descendente nas configurações paralela e perpendicular, utilizando com material catódico a placa expandida de DSA[®]. Os resultados obtidos por BRASILEIRO (2006) mostraram que o reator de fluxo ascendente aplicado no processo de oxidação eletroquímica de poluentes orgânicos da indústria de petróleo, trabalhando com eletrodos de DSA[®] e eletrodos de aço-inox 316, na configuração perpendicular, apresentou maior eficiência na taxa de transferência de massa, pois os valores dos números de Sherwood foram mais significativos, quando comparado com os valores apresentados para o reator de fluxo descendente.

ALBUQUERQUE (2006) utilizou os eletrodos de placa perfurada e a tela da liga comercial SAE 1020, ambos aplicados no estudo de transferência de massa, visando aumentar a eficiência do processo de produção de cloro soda. Os resultados obtidos por ALBUQUERQUE (2006) indicaram que para se obter uma maior taxa de transferência de massa em um reator de escala de bancada para a produção de cloro, a geometria tela perfurada SAE 1020 é indicada para altas velocidades de percolação (acima de $1,3 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$), enquanto que para baixas velocidades menores que $1,3 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$, a geometria placa perfurada é mais apropriada.

3.1.5 Configuração dos Reatores Eletroquímicos

Existem diversos tipos de reatores eletroquímicos, de acordo com: o modo de operação (contínuo ou de bateladas), a característica do eletrodo (plana ou tridimensional), a movimentação do eletrodo (estático ou dinâmico), a

extração do produto (contínua ou intermitente) e da natureza do material de construção.

Os dois tipos de configurações apresentadas em reatores eletroquímicos são os chamados de perpendicular ("Flow-by") e paralela ("Flow-through"), ambas relacionadas ao campo elétrico (COEURET, 1992 e WALSH, 1993).

Na configuração paralela ("Flow through") o fluxo de alimentação é paralelo ao campo elétrico (Figura 3-a). Esse arranjo é frequentemente limitado pela distribuição irregular do potencial e corrente, que concentra a maior parte da reação em uma pequena região próxima da superfície do contra-eletrodo, dificultando assim, principalmente, o aumento da escala (SOLTAN *et al.* 2003). Esse tipo de configuração foi utilizada na maior parte dos estudos em escala de laboratório:

MARRACINO *et al.* (1987) usaram o eletrodo de feltro de espuma metálica porosa de níquel e o reator, com fluxos de eletrólito e corrente paralelos. Observaram que, por apresentar uma grande área específica, este tipo de eletrodo pode ser atrativo para muitos tratamentos eletroquímicos de soluções diluídas, porém, a retenção de bolhas de ar dentro da estrutura limita a área superficial específica.

DELANGHE *et al.* (1990) estudaram a transferência de massa em uma célula eletroquímica tubular de geometria paralela com eletrodos de fibra grafite (eletrodo de trabalho) e de carbono. As soluções utilizadas foram: concentrações equimolares de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4+}$ iguais a 1.10^{-3}M , com eletrólito suporte de NaOH de concentração igual a 0,5M; a outra situação foi a de $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0$, nas concentrações de 2.10^{-5}M e 5.10^{-6}M , com eletrólito suporte de KCl de concentração igual a 3 M. As correlações obtidas foram em função da área superficial e o coeficiente de transferência de massa ($a_e.K_d$) em função da velocidade do eletrólito (u), obtida para a redução do Ferricianeto de potássio. Os resultados de DELANGHE *et al.* (1990) mostraram que, a correlação é reprodutível e, independente da espessura do eletrodo. Enquanto que as correlações obtidas para a solução de $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0$ mostrou-se menor e variante com a espessura do feltro. Com também que, a área específica do eletrodo varia com a reação eletroquímica e com a natureza da superfície do feltro.

VILAR e COEURET (1995), realizaram um estudo experimental da transferência de massa em eletrodos porosos com configuração de fluxo paralelo, trabalhando em regime laminar e utilizado a redução do ferricianeto de potássio. Ambas as situações de distribuição de velocidade uniforme e parabólica foram consideradas. Os resultados foram comparados com a literatura. Os resultados de VILAR e COEURET (1995) indicaram quanto erroneamente poderia ser descrita a transferência de massa em eletrodos porosos percolados através de um fluxo hidrodinamicamente estabilizado.

BERTAZZOLI *et al.* (1998) caracterizaram o transporte de massa na recuperação de íons chumbo de soluções ácidas contendo nitrato e borato, simulando as condições reais de um efluente. Eles Utilizaram um reator eletroquímico operando em fluxos de corrente e eletrólito paralelos e cujo catodo era composto por carbono vítrio reticulado. Os parâmetros adimensionais de Sherwood e Reynolds foram correlacionados para caracterizar as propriedades da transferência de massa do reator.

RAGNINI *et al.* (2000) estudaram a remoção do chumbo em solução aquosa utilizando um reator eletroquímico de geometria paralela com eletrodo de feltro de nióbio. As condições operacionais do reator foram otimizadas em função da taxa de fluxo e da remoção do Pb (II) presente no eletrólito, com objetivo de caracterizar as propriedades de transporte do eletrodo de feltro de nióbio. O desempenho do cátodo de feltro de nióbio foram avaliados na faixa de Reynolds de 50 a 400 L/h. Os resultados de RAGNINI *et al.* (2000) mostraram que a concentração do chumbo cai de 50 para 0,5 ppm, obtendo um percentual de remoção de 99% em um tempo de eletrólise entre 94 a 150 min, dependendo da taxa de fluxo. Os números adimensionais Sherwood, Reynolds e Schmidt foram correlacionados para caracterizar a transferência de massa do feltro de nióbio. A correlação empírica encontrada foi:

$$Sh = 22,9 \cdot Re^{0,43} \cdot Sc^{0,33} \quad (3)$$

A validade desta correlação está compreendida entre: $198,50 < Re < 1586,60$; $1034,90 < Sh < 2550,80$ e $Sc = 143,20$.

No arranjo de fluxos de corrente e eletrólito de geometria perpendicular ("flow-by"), o fluxo de alimentação é perpendicular ao campo elétrico (Figura 3-

b). Este tipo de geometria proporciona maiores tempos de residência, maiores conversões por passo e possui uma distribuição de potencial/corrente mais uniforme o que facilita a sua aplicação em escala piloto (SOLTAN, 2003). Exemplos desse tipo de geometrias podem ser visualizados nos trabalhos desenvolvidos por: COEURET (1975), SIMONSSON (1984), SCHMAL et al. (1986), CARTA et al. 1991, MOBARAK et al. (2000), ZAKI et al. (2005). Os trabalhos desenvolvidos por esses autores, com exceção o de SIMONSSON (1984), serão detalhados no Capítulo 3.

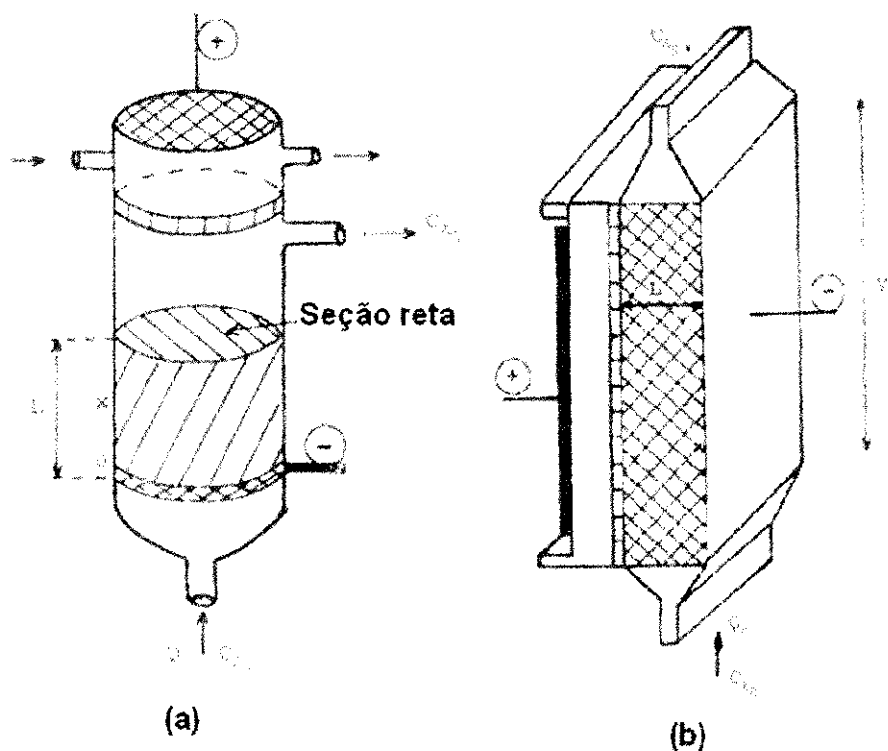


Figura 3: Representação esquemática das diferentes geometrias entre fluxo de corrente e eletrólito: (a) eletrodo de fluxos paralelos; (b) eletrodos de fluxos perpendiculares. Fonte: COEURET, 1992.

3.2 Transporte de massa por difusão/convecção e sua relação com a Hidrodinâmica

O transporte do íon A presente no eletrólito, em condição isotérmica, até o seio da solução eletrolítica, depende de vários parâmetros, conforme já citados anteriormente. Estes parâmetros são responsáveis pela transformação eletroquímica do reagente A em B, conforme mostra a Figura 4 (COEURET, 1992).

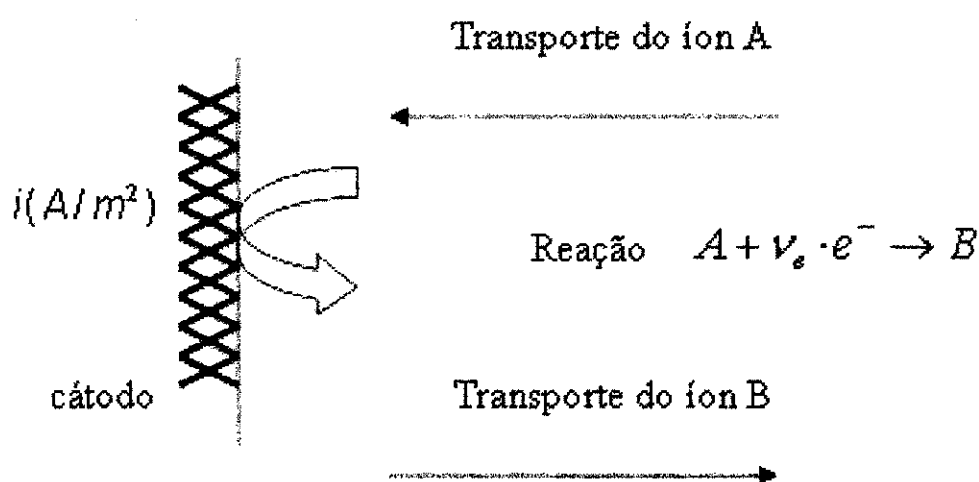


Figura 4: Reação de Redução Eletroquímica. Fonte: COUERT, 1992.

De acordo com o esquema, o processo correspondente à transformação de A em B, segue-se em três etapas:

- Transporte do íon A do seio do eletrólito até à superfície do eletrodo;
- Reação eletroquímica no eletrodo;
- Transporte do íon B da interface do eletrodo até o seio da solução eletrolítica, podendo haver ou não formação de bolhas de gás.

Dentre estas três etapas, aquela cuja velocidade for menor, controlará o processo de transformação do reagente A em B. Assim, o processo pode ser

controlado pelo mecanismo cinético (região 1), misto (região 2) ou difusional (região 3), ver a Figura 5.

A Figura 5 mostra o perfil da curva de densidade de corrente (i), em função do sobrepotencial do eletrodo (η), onde é possível distinguir três regiões controladas pelos seguintes mecanismos: controle cinético (região 1), misto (região 2) e difusional (região 3) (COUERT, 1992; WALSH, 1993):

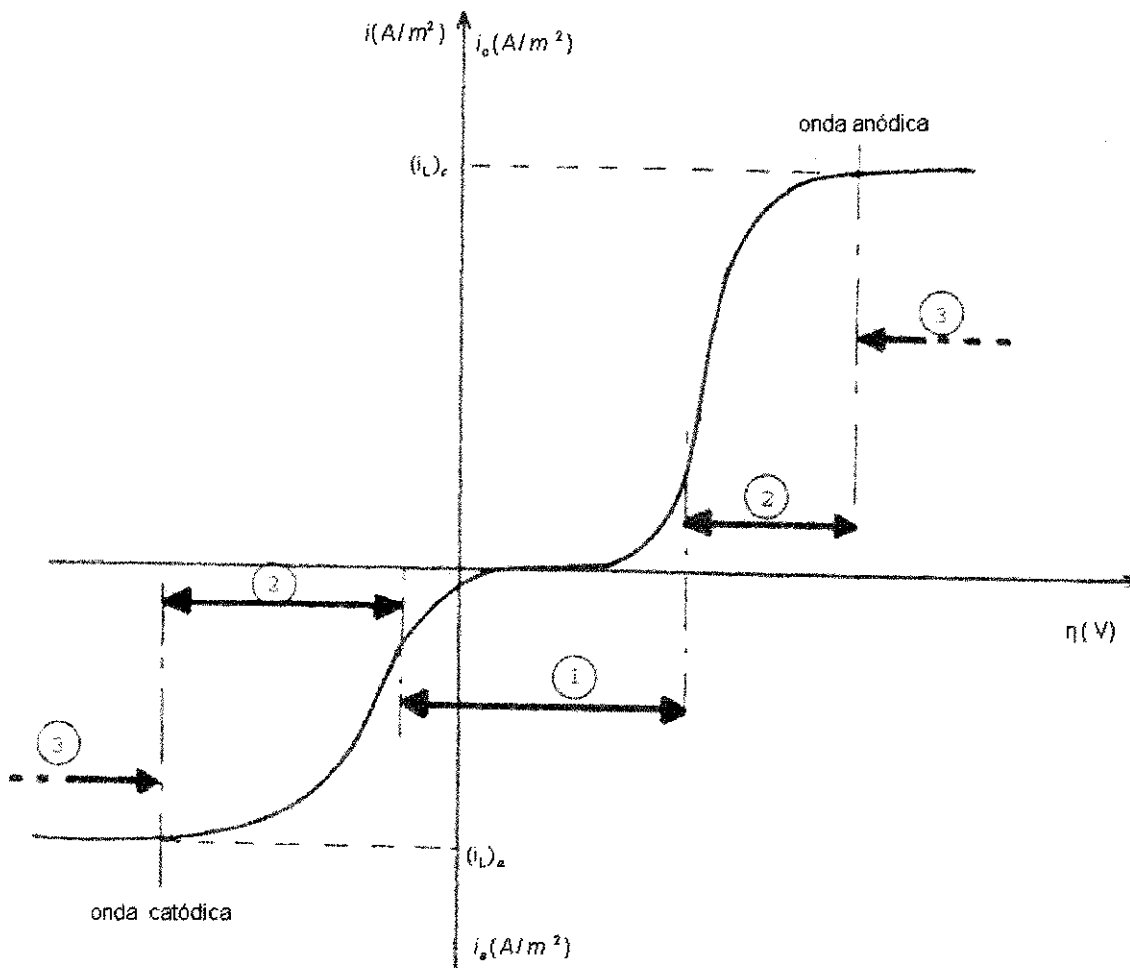


Figura 5: Ondas polarográficas que caracteriza o transporte de massa e suas regiões de controle. Fonte: COEURET, 1992.

- Zona de controle cinético (região 1): o controle é dado pela cinética eletroquímica ou controle por transferência de carga (elétrons). O que interfere quase que unicamente é a sobretensão de ativação, a qual está ligada a cinética da reação eletroquímica, representada pela seguinte expressão:

$$i = i_o \cdot \frac{v_e F}{RT} \eta_a \quad (4)$$

onde,

i é a densidade de corrente, $A.m^{-2}$;

i_o é a densidade de corrente no equilíbrio, $A.m^{-2}$;

v_e é o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica;

η_a é a sobretensão de ativação, $A.m^{-2}$;

R é a constante dos gases perfeitos igual a $8,314 J.mol^{-1}K^{-1}$;

F é a constante de Faraday igual a $96.500 C.mol^{-1}$;

T é a temperatura do eletrólito, K .

Esta expressão identifica a Lei de OHM e sugere uma aproximação da linear da Lei de Tafel, expressa por:

$$\eta_a = a + b \ln |i| \quad (5)$$

onde,

a e b são constantes

- Zona de controle misto (região 2): nesta região intervêm de forma simultânea os dois fenômenos: cinético e difusional, existindo uma competição entre a transferência de massa e de carga. Expressando os dois fenômenos pela Lei de Tafel, tem-se:

$$\eta = a + b \ln |i| + c \ln \frac{|i_L|}{|i_L| - |i|} \quad (6)$$

Onde, o primeiro termo representa o fenômeno de ativação e o segundo, o fenômeno de concentração.

Sendo,

i é a densidade de corrente, $A.m^{-2}$;

i_L é a densidade de corrente limite, $A.m^{-2}$;

a, b e c são constantes.

- Zona de controle difusional (região 3): o controle é dado pela transferência de massa. A densidade de corrente é máxima e igual à densidade de corrente limite, no ânodo e cátodo. Nesta região intervém de maneira considerável a sobretensão de concentração, a qual está relacionada à existência de uma variação de concentração do seio do eletrólito da solução ($c_A = c_{A\infty}$) e da superfície do eletrodo ($c_A = c_{Ael}$) e que deriva da equação de Nernst, expressa na equação (2). No caso de uma solução diluída, a equação se reduz a:

$$\eta_c = c \ln \frac{c_{A\infty}}{c_{Ael}} \quad (7)$$

Onde,

$c_{A\infty}$ é a concentração no seio da solução, mol.L⁻¹;

c_{Ael} é a concentração na superfície do eletrodo, mol.L⁻¹

F é a constante de Faraday igual a 96.500C.mol⁻¹.

Assim, o transporte de massa em reatores eletroquímicos pode ocorrer de três maneiras:

- a) Difusão: é o movimento de íons devido aos gradientes de concentração.
- b) Migração: é o movimento de espécies iônicas devido à ação de gradientes de potencial elétricos.
- c) Convecção: é o movimento de íons por meio de uma solução como resultado da agitação, vibração (convecção forçada) ou de gradientes de temperatura (convecção natural).

Na zona de controle difusional intervém de maneira predominante a sobretensão de concentração, obedecendo à seguinte equação:

$$I_L = v_e \cdot F \cdot K_d \cdot c_{A\infty} \cdot A_e \quad (8)$$

Onde:

I_L é a corrente limite de A;

K_d é o coeficiente de transferência de massa, $m \cdot s^{-1}$;

$c_{A\infty}$ é a concentração no seio da solução, $mol \cdot L^{-1}$;

A_e é área da superfície ativa do eletrodo, m^2 .

A Figura 7 apresenta o comportamento da curva quando o controle é regido por difusão, tem-se o aparecimento de uma densidade de corrente limite (I_L), formando assim um patamar (platô), onde o aumento do sobrepotencial não interfere no valor da densidade de corrente reacional. Enquanto no regime cinético ocorre o aumento da densidade de corrente reacional em relação o aumento do valor da sobrepotencial (η).

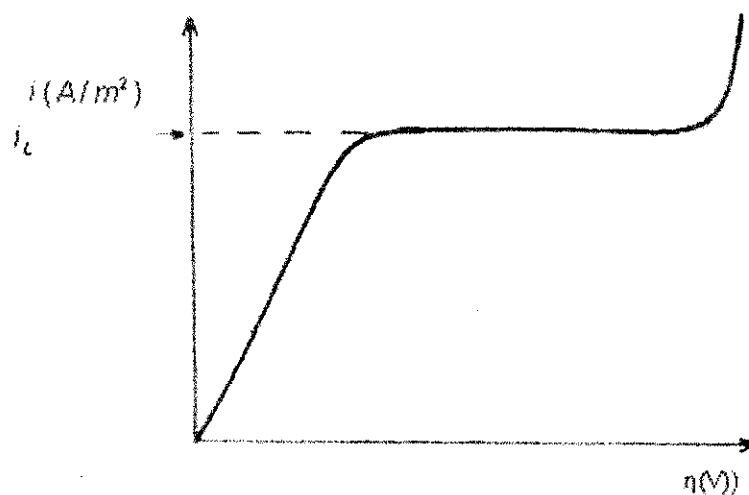


Figura 7: Curva de densidade de corrente ($i(A/m^2)$) em função da sobrepotencial ($\eta(V)$).

3.3 Transporte de massa em células eletroquímicas

De maneira geral, os três processos típicos de transporte de massa normalmente são conduzidos da seguinte forma por: difusão, migração e convecção. Considerando um modelo unidimensional:

$$J_{A,j} = -D_A \cdot \frac{dc_A}{dx} + c_A \cdot u_A - \theta_A \cdot c_A \cdot \frac{d\varphi}{dx} \quad (9)$$

Sendo:

$J_{A,J}$ é o fluxo de massa da espécie A, $\text{Kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$;

D_A é o coeficiente de difusão da espécie A, $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$;

c_A é a concentração da espécie A, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

u_A é a velocidade da espécie A em solução, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$;

φ é o potencial aplicado, V;

θ é a mobilidade da espécie A em solução, $\text{m}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$;

O primeiro o termo da Equação (9) corresponde ao processo de transferência de carga (elétrons), considerando uma reação de A produzindo B, na superfície de um eletrodo, atinge-se uma camada limite, onde a concentração de A é baixa e a concentração de B é maior que no seio da solução. Nestas condições, pode-se utilizar a primeira lei de Fick que prevê, que o fluxo das espécies A através de um plano paralelo à superfície do eletrodo. Enquanto que, o segundo termo representa a convecção e o terceiro a migração.

A adição de um excesso de eletrólito suporte na solução eletrolítica, leva a Equação (9) ser simplificada, considerando-se que a densidade de corrente transportada pelo eletrólito é dada pela soma dos fluxos de todas as espécies carregadas no eletrólito, desta forma, o fluxo por migração da espécie eletroativa (terceiro termo da Equação 9), torna-se desprezível e o fluxo total torna-se uma combinação dos fluxos por difusão e por convecção e a Equação (9) pode ser simplificada para:

$$J_{A,J} = -D_A \cdot \frac{dc_A}{dx} + c_A \cdot u_A \quad (10)$$

A Equação 10 pode ser ainda mais simplificada considerando-se que próximo a superfície do eletrodo ($x = 0$), o fluxo devido à condição de não deslizamento é praticamente zero e o fluxo é dado pela primeira lei de Fick:

$$J_{A,J} = -D_A \cdot \frac{dc_A}{dx} \quad (11)$$

A densidade de corrente no eletrólito é dada pela soma dos fluxos de todas as espécies carregadas no eletrólito ou seja:

$$i = \sum n_A J_{A,Z} \quad (12)$$

Onde,

n_A é o número de espécies presentes no eletrólito;

Substituindo a Equação (11) na Equação (12) obtém-se:

$$i_A = -v_e \cdot F \cdot D_A \cdot \frac{dc_A}{dx} \quad (13)$$

Onde,

c_A é a concentração da espécie presente em solução, mol.L⁻¹;

D_A é o coeficiente de difusão da espécie A, m².s⁻¹;

F é a constante de Faraday igual a 96.500C.mol⁻¹;

v_e é o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica.

Integrando a Equação (13) para valores pequenos de x, ou seja em regiões muito próximo da superfície do eletrodo, onde a convecção e a migração não se façam presentes, ou seja na região de camada limite, de espessura δ esta equação pode ser reorganizada:

$$i = - \frac{v_e \cdot F \cdot c_A \cdot (c_A - c_{A\infty})}{\delta} \quad (14)$$

onde,

c_A é a concentração da espécie, mol.L⁻¹;

$c_{A\infty}$ é a concentração no seio da solução da espécie A, mol.L⁻¹;

δ é a espessura da camada limite;

O modelo da camada difusional de Nernst considera linear a concentração da espécie eletroativa próxima da superfície do eletrodo, enquanto que na prática estas concentrações aproximam-se dos valores do seio da solução.

Esta camada de difusão oferece uma certa resistência à transferência de massa e, por isso, possui uma espessura constante sobre a superfície do eletrodo. Através da substituição dos valores dos perfis de concentração com uma aproximação linear, a densidade de corrente pode ser escrita em termos de coeficiente de transferência de massa, K_d . Expresso pela seguinte equação:

$$K_d = - \frac{i_L}{v_e \cdot F \cdot (C_A - C_{A\infty})} \quad (15)$$

3.4 Grupos adimensionais

O número de grupos adimensionais em uma correlação é dado pelo teorema de Vaschy-Buckingham ou "Teorema π ". Na engenharia é comum usar grupos adimensionais que relacionam o escoamento propriamente dito e os transportes de massa difusional e/ou convectivo para definir um reator e caracterizar um sistema específico (BIRD, 2004 e ROMA, 2006).

3.4.1 Número de Sherwood (Sh)

O número de Sherwood (Sh) que relaciona a razão do fluxo mássico pelo fluxo difusivo, ou seja:

$$Sh = \frac{K_d \cdot D}{D_A} \quad (16)$$

K_d é o coeficiente de transporte de massa, $m \cdot s^{-1}$;

D é o diâmetro hidráulico do tubo, m ;

D_A é o coeficiente de difusão, $m^2 \cdot s^{-1}$;

3.4.2 Número de Reynolds (Re)

O número de Reynolds (Re) relaciona as forças inércias, que tendem a manter o movimento, e as forças viscosas, que tendem a amortecer o movimento:

$$Re = \frac{\rho \cdot D \cdot u}{\mu} \quad (17)$$

onde:

u é a velocidade do eletrólito, $m \cdot s^{-1}$;

ρ é a massa específica do eletrólito, $kg \cdot m^{-3}$;

D é o diâmetro hidráulico do tubo do reator, m ;

μ é a viscosidade absoluta ou dinâmica, $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$.

3.4.3 Número de Schmidt (Sc)

O número de Schmidt (Sc) compara a taxa de transporte por convecção e pela difusão:

$$Sc = \frac{v}{D_A} \quad (18)$$

onde:

v é a viscosidade cinemática, $m^2 \cdot s^{-1}$;

D_A é o coeficiente de difusão, $m^2 \cdot s^{-1}$;

No caso de um reator, onde ocorre transporte de massa, é clássica a seguinte correlação (WALSH, 1993):

$$Sh = a \cdot Re \cdot Sc^c \quad (19)$$

onde a , b e c são constantes que dependem da geometria do reator e das condições de fluxo.

Com relação à classificação do fluxo hidrodinâmico é possível caracterizá-lo nos regimes: laminar, transição e turbulento. O regime laminar pode ser caracterizado, quando o expoente do número de Reynolds (Re), for inferior ou igual 0,5; quando o expoente for superior ou igual a 0,7, o regime

hidrodinâmico é caracterizado como turbulento e, caso o expoente do número de Reynolds esteja dentro da faixa de $0,5 < b < 0,7$, descreve-se o regime de transição (LANGLOIS apud VILAR, 1996 e BIRD, 2004).

Sendo a análise dos grupos adimensionais um método poderoso para expressar a transferência de massa em um reator eletroquímico, é importante citar alguns cuidados que devem ser observados na utilização das correlações WALSH (1993):

- a) as expressões são usualmente obtidas através de um pequeno número de parâmetros experimentais, portanto, extrapolações para outras condições devem ser realizadas com extrema cautela;
- b) as correlações fornecem valores médios de Sh em relação às variáveis. Não são mostradas, por exemplo, as variações no fluxo devido a efeitos de parede ou imperfeições na superfície do eletrodo;
- c) a forma da Equação (19) depende da configuração particular do sistema eletrodo/eletrólito.

CAPITULO 4

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo está dividido em dois subtítulos. No primeiro será apresentado os trabalhos da literatura que estudaram, especificamente, a transferência de massa em reatores eletroquímicos de leito fixo, com configuração de corrente e eletrólito perpendicular ("Flow-by") e, no segundo será apresentado algumas correlações de células eletroquímicas do tipo filtro-prensa.

4.1 Estudos de Transferência de massa em células eletroquímicas de configuração perpendicular ("Flow-by")

COEURET (1975) investigou a transferência de massa em reator eletroquímico de eletrodo poroso percolante de leito fixo de partículas esféricas em regime laminar. O método utilizado foi à redução catódica dos íons ferricianetos, em meio alcalino, sob regime de controle difusional. Eles utilizaram como eletrólito suporte uma solução de concentração igual a 1N de hidróxido de sódio e, o ferricianeto de potássio com uma concentração molar de 0,001M, aproximadamente. O objetivo era determinar experimentalmente a corrente limite em condição difusional, deduzir o coeficiente de transferência de massa a um modelo de um reator do tipo pistão em condição difusional e a variação do K_d em função da velocidade de percolação do líquido e do diâmetro das partículas esféricas. A correlação empírica que representa o reator é expressa por:

$$Sh_p = 5,4 \cdot Re_p^{1/3} \cdot Sc^{1/4} \quad (20)$$

As faixas válidas dos números adimensionais foram:

$$0,04 < Re_p < 30 \text{ e } 1.700 < Sc < 11.000$$

onde,

Re_p é o número de Reynolds, definido por $Re_p = \frac{u \cdot d_p}{\nu}$;

u é a velocidade de percolação do líquido ao longo do tubo reator, cm/s;

d_p é o diâmetro das partículas dos grânulos, cm;

ν é a viscosidade cinemática, cm^2/s .

Os resultados apresentados por COEURET (1975) da variação do número de Sc mostraram que, com o valor igual a 1.000, da correlação empírica obtida, obtém-se um bom ajuste, em relação às correlações desenvolvidas por: Linton e Sherwood (1950); Garner e Keey (1958); Wilson e Geankoplis (1966); Williamson *et al.* (1963); Kasaoki e Nitta (1969) e Jolls e Hanratty (1969). COEURET (1975) obteve às seguintes conclusões: o eletrodo poroso de leito fixo é um sistema grosseiro na determinação do coeficiente de transferência de massa entre o líquido e o leito fixo de partículas. O diâmetro das partículas do regime de fluxo do líquido, sob certas condições, pode ser um método de determinação, mais fácil de implementar do que com a dissolução do sólido. O rendimento de recuperação da condução de corrente independe do rendimento global, pois o eletrodo está funcionando sob regime de controle difusional.

SCHMAL *et al.* (1986) estudaram a transferência de massa em um eletrodo de fibras de carbono utilizando a redução do $K_3[Fe(CN)_6]$, em meio alcalino, sob regime de controle difusional. As condições estudadas de configuração perpendicular foram: feixes de fibras de tecido soltas com fluxo paralelo às fibras de carbono, tecido entrelaçado com fio de carbono, com líquido escoando paralelamente ao tecido e feltro confeccionado com fibras de carbono, com líquido escoando através do feltro em direção longitudinal. Os dados empíricos ajustaram a seguinte correlação:

$$Sh = 7 \cdot Re^{0,40} \quad (0,04 < Re < 0,20) \quad (21)$$

SCHMAL *et al.* (1986) concluíram que esta correlação empírica pode ser usada como uma boa aproximação para os eletrodos de fibras de carbono de configuração perpendicular. Os resultados experimentais revelaram, ainda que a transferência de massa do eletrodo de feixes de fibras de carbono mostrou-se inferior ao eletrodo de tecido, devido à canalização no leito (zonas preferências).

CARTA *et al.* (1991) investigaram a propriedade do eletrodo de feltro de carbono, com configuração de corrente e eletrólito perpendicular, com aplicação na recuperação de metais pesados. A transferência de massa foi estudada com a redução catódica dos íons ferricianeto e do cobre no eletrodo de feltro de grafite, operando sobre condição de corrente limite. A correlação empírica obtida entre os números de Sherwood e Reynolds, foi utilizada para comparar os resultados experimentais com correlações de eletrodos porosos.

RALPH *et al.* (1996) estudaram a transferência de massa em uma célula eletroquímica do tipo "filtro-prensa" utilizada em laboratório, com eletrodo de trabalho constituído por uma liga de Pt/Ti, usando a técnica eletroquímica de redução catódica dos íons $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$, presentes em uma solução equimolar de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ e $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$, de concentrações iguais a 0,05M, diluída no eletrólito de hidróxido de potássio, a uma concentração de 1M, sob a temperatura de 298K. Os resultados obtidos para os coeficientes de transferência de massa, sem a presença dos promotores de turbulência no canal catódico, revelaram que no canal de placa plana, o coeficiente de transferência de massa variou linearmente entre $2,3 \cdot 10^{-6}$ a $2,7 \cdot 10^{-5}$ ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$), a uma faixa de vazão volumétrica entre 0,1 a $4,2 \cdot 10^{-4}$ $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Por outro lado, a análise dos resultados dos coeficientes de transferência de massa, com a presença no canal catódico dos promotores de turbulência: Netlon CE121, Expamet PV876, Netlon CE111, Netlon STR7017, Netlon Cladding e Netlon garden mesh, foi possível observar um aumento dos valores dos fatores dos coeficientes de transferência de massa de 1,05 a 2,20; nas mesmas condições de vazão volumétrica. Os resultados experimentais da transferência de massa que representa a correlação empírica da transferência de massa no canal catódico sem promotores de turbulência é expressa por:

$$Sh = 0,28 \cdot Re^{0,70} \cdot Sc^{1/3}, 148 < Re < 6109 \text{ e } Sc = 1588 \quad (22)$$

A correlação empírica da Equação (22) foi comparada com outras correlações de células eletroquímicas em escala de laboratório e piloto, representadas na Tabela 1.

Tabela 1: Correlações da transferência de massa do eletrólito através de um reator eletroquímico do tipo filtro-prensa.

Autores	Condições	Correlações
HAMMOND et al. apud RALPH 1996	Eletrolisador FM21-SP, $65 < Re < 450$, $Le = 94 \text{ cm} / 1,02 \text{ cm} = 92$	$Sh = 0,125 \cdot Re^{0,66} \cdot Sc^{1/3}$ (23)
HAMMOND et al. apud RALPH 1996	Eletrolisador $120 < Re < 450$, $Le = 16/0$, $967 = 16,6$, área do eletrodo = 2250 cm^2	$Sh = 0,174 \cdot Re^{0,58} \cdot Sc^{1/3}$ (24)
CARLSSON et al. apud RALPH 1996	Célula Electrosyn em um canal catódico vazio	$Sh = 5,570 \cdot Re^{0,40} \cdot Sc^{1/3}$ (25)
CARLSSON et al. apud RALPH 1996	com promotores de turbulência: $70 < Re < 800$, $Sc = 1572$, $Le = 28 \text{ cm} / 2,2 \text{ cm} = 13$, área do eletrodo = 440 cm^2 reator "baffled" de placas planas paralelas	$Sh = 5,570 \cdot Re^{0,40} \cdot Sc^{1/3}$ (26)
GOODRIGE et al. apud RALPH 1996	Área do eletrodo = 225 cm^2 , $Le = 15 \text{ cm} / 2,3 \text{ cm} = 6,5$	$Sh = 0,380 \cdot Re^{0,68} \cdot Sc^{1/3}$ (27)
GOODRIGE et al. apud RALPH 1996	Área do eletrodo = 225 cm^2 , $Le = 45 \text{ cm} / 2,4 \text{ cm} = 19$, $3000 < Re < 15000$,	$Sh = 0,200 \cdot Re^{0,63} \cdot Sc^{1/3}$ (28)
WRAGG et al. apud RALPH 1996	Canal vazio, $1250 < Re < 6897$	$Sh = 0,460 \cdot Re^{0,66} \cdot Sc^{1/3}$ (29)
WRAGG et al. apud RALPH 1996	Célula "Baffed" $3000 < Re < 15000$	$Sh = 0,18 \cdot Re^{0,75} \cdot Sc^{1/3}$ (30)

RALPH *et al.* (1996) concluíram que: os fluxos catódicos estão em regime turbulento, provavelmente, devido à dimensão relativamente pequena do reator, como também dos efeitos de entrada. Já com relação aos resultados da performance dos promotores de turbulência, expresso pelo fator γ que é a razão entre: o coeficiente de transferência de massa sem a influência dos promotores $K_d(s)$ e o coeficiente de transferência de massa com a influência dos promotores $K_d(P)$, foi possível verificar a partir desse fator a seguinte ordem do desempenho dos promotores: Netlon CE121 > Expamet PV876 > Netlon CE111 > Netlon STR7017 > Netlon Cladding > Netlon garden mesh, mostrando claramente que, o promotor de turbulência Netlon CE121 apresenta uma máxima eficiência de taxa de transferência de massa.

MOBARAK *et al.* (2000) estudaram as efeitos da taxa transferência de massa em reator eletroquímico de leito fixo, com fluxos de eletrólito e corrente perpendicular em uma tela vertical trabalhando em duas fases: fase única (corrente de líquido) e fase bifásica (corrente de gás-líquido). As medidas experimentais foram realizadas sob condições de corrente limite, a partir da redução catódica dos íons ferricianetos, em uma solução equimolar de $K_4[Fe(CN)_6]$ e $K_3[Fe(CN)_6]$ a concentração de 0,01M, diluída em excesso de hidróxido de sódio, o eletrólito suporte. As três concentrações de NaOH utilizadas foram: 1, 2 e 4 M. As variáveis estudadas foram: as características da tela (número de malha e diâmetro do fio metálico), as propriedades físico-químicas do eletrólito (viscosidade cinemática, viscosidade dinâmica e massa específica), a taxa de fluxo da solução, a taxa de fluxo gasosa e os agentes surfactantes ativos. Os resultados da taxa de transferência de massa mostraram que: na fase monofásica (líquido) os coeficientes de transferência de massa estão correlacionados pela equação:

$$J=0,55 \cdot Re_L^{-0,55} \quad (31)$$

Onde a faixa de aplicabilidade é:

$1250 < Sc < 8270$; $0,60 < Re_L < 124$; $0,28 < d_w < 1,20$ mm, com um desvio médio de ± 6 e o desvio do fio utilizado como a dimensão característica (d_w).

onde,

J é o fator da transferência de massa, expresso por: $J = St \cdot Sc^{0,66}$;

St é o número de Stanton expresso pela razão entre o coeficiente de transferência de massa e a velocidade superficial, $u = \frac{Q_V}{S}$, da solução da fase bifásica.

Re_L é o número de Reynolds da fase líquida expresso por: $Re_L = \frac{\rho_L \cdot u_L \cdot d_w}{\mu_L}$;

Os dados que englobam a fase bifásica (gás-líquido) estão correlacionados por:

$$Sh = 0,87 \cdot Sc^{0,33} \cdot Re_L^{0,35} \cdot Re_g^{0,12} \quad (32)$$

Com faixa válida de Reynolds da fase líquida e gasosa, respectivamente:

$$10 < Re_L < 125 \text{ e } 1,4 < Re_L < 77$$

onde,

O número de Reynolds da fase líquida expresso por: $Re_L = \frac{\rho_L \cdot u_L \cdot d_w}{\mu_L}$;

O número de Reynolds da fase gasosa expresso por: $Re_L = \frac{\rho_g \cdot u_g \cdot d_w}{\mu_L}$;

A correlação obtida também por MOBARAK *et al.* (2000):

$$Sh = 0,62 \cdot Sc^{0,33} \cdot Re_L^{0,11} \cdot Re_g^{0,25} \quad (33)$$

A Faixa de aplicabilidade da correlação representa pela Equação (33) é a seguinte:

$$1,10 < Re_L < 22,0 \text{ e } 1,40 < Re_L < 77,0$$

MOBARAK *et al.* (2000) concluíram que, as correlações da transferência de massa das fases: corrente líquida (fase monofásica) e corrente dupla gás-líquido (fase bifásica) foram obtidas para telas verticais, sob a influência de vários parâmetros geométricos da tela (diâmetro do fio, distância entre os fios,

área superficial, porosidade da tela). A taxa de transferência de massa bifásica foi determinada a uma velocidade da solução inferior a $2,94 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ pela velocidade superficial do gás, quando o aumento da velocidade da solução foi superior a $3,8 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, desta forma a taxa de transferência de massa foi controlada, principalmente pela velocidade da solução. A presença de surfactantes na solução reduziu a taxa da transferência de massa da fase monofásica e da transferência massa bifásica de um máximo de 40% a 29%, respectivamente. Além disso, a taxa de transferência massa em condições bifásica na tela horizontal mostrou-se mais elevada, que a da tela vertical.

ZAKI *et al.* (2005) pesquisaram a taxa de transferência de massa em um reator eletroquímico de cavidade cônica dentro da parede vertical de um duto retangular de área igual a 16 cm^2 e altura igual a 294 cm. A cavidade cônica foi fixada na parede do tubo a uma distância de 70 vezes o diâmetro equivalente do duto (d_e), com a finalidade de se obter um fluxo completamente desenvolvido. Eles utilizaram a técnica eletroquímica de redução catódica dos íons $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, em meio alcalino, sobre regime de controle difusional, com ânodo de aço inoxidável e cátodo de níquel. As principais variáveis pesquisadas foram: a taxa de transferência de massa, variação da velocidade de fluxo, propriedades físicas da solução e o vértice do ângulo de cavidade cônica. Os resultados revelaram que, o coeficiente de transferência de massa encontrado no interior da cavidade foi menor em relação ao valor da superfície plana e, que decresce com aumento do vértice do ângulo da cavidade cônica. A correlação empírica adimensional é proposta pela Equação (34):

$$\text{Sh} = 0,549 \cdot \text{Sc}^{0,33} \cdot \text{Re}^{0,33} \cdot (h/d_c)^{-0,524} \quad (34)$$

A validade desta correlação representada pela Equação (34), expressas pelos parâmetros: Schmidt, Reynolds e a razão altura e diâmetro da cavidade cônica, $\frac{h}{d_c}$. Onde h é a altura da cavidade e d_c o diâmetro do bocal da cavidade nas seguintes condições:

$$1585 < \text{Sc} < 5676; 113 < \text{Re} < 1643 \text{ e } 0,13 < (h/d_c) < 1,22$$

ZAKI *et al.* (2005) concluíram que a taxa de transferência de massa entre os fluxos laminar completamente desenvolvido, na cavidade cônica posicionada na parede retangular do duto, mostrou-se que a superfície plana tem o mesmo diâmetro que a cavidade cônica. Com relação à correlação empírica obtida é possível prever a taxa de revestimento do metal dentro das cavidades cônicas sob o regime de fluxo laminar, com fluxos de corrente e potencial perpendicular.

4.2 Correlações de células eletroquímicas do tipo filtro-prensa

Na Tabela 2 estão apresentadas as curvas das correlações das correlações representadas a seguir na Figura 8, com suas especificações condições de aplicabilidade e seus respectivos autores.

Tabela 2: As correlações de um do reator eletroquímico do tipo filtro-prensa.

Especificações	Correlações	Condições de aplicabilidade	Autores
Fluxo laminar em uma placa plana retangular (curva a)	$Sh = 2,54 \cdot Re^{0,30} \cdot Sc^{0,30} \cdot (de/L)^{0,30} \quad (35)$	$0,08 < (de/L) < 5,95$, $58 < Re < 2000$ e $2850 < Sc < 5140$	PICKET apud RALPH (1996)
Fluxo turbulento em uma placa plana retangular (curva b)	$Sh = 0,023 \cdot Re^{0,80} \cdot Sc^{0,33} \quad (36)$	$2000 < Re < 20.000$ e $(L/de) > 12,5$ $2850 < Sc < 5140$	PICKET apud RALPH (1996)
Eletrodo poroso de espessura, $\epsilon=2,4$ mm (curva c)	$Sh = 0,055 \cdot Re^{1,0} \cdot Sc^{0,33} \quad (37)$	-----	WALSH, 1993
Eletrodo com Metal expandido (curva d)	$Sh = 0,82 \cdot Re^{0,61} \cdot Sc^{0,33} \quad (38)$	-----	WALSH, 1993
Eletrodo de placa plana do reator (curva e)	$Sh = 0,39 \cdot Re^{0,58} \cdot Sc^{0,33} \quad (39)$	$70 < Re < 800$; $Sc=157$ $2, Le=13$ área do eletrodo = 440cm^2	CARLSSON et al. apud RALPH 1996
Eletrodo de placa plana com promotores de turbulência (curva f)	$Sh = 0,82 \cdot Re^{0,40} \cdot Sc^{0,33} \quad (40)$	-----	WALSH, 1993

A Figura 8 apresenta as curvas das correlações para a transferência de massa de um fluido escoando em um canal retangular de placas planas paralelas de um reator eletroquímico desenvolvido pela "ElectroSyn cell", denominado do tipo filtro-prensa, aplicado nas escalas piloto e laboratório, sob as seguintes condições de fluxos: laminar completamente desenvolvido (curva a); turbulento completamente desenvolvido (curva b); eletrodo rugoso ($\epsilon = 2,4$ mm) (curva c); placa plana (curva d); eletrodo de metal expandido (curva e); placa plana com promotores de turbulência composto por um polímero (curva f) (WALSH, 1993 e RALPH *et al.* 1996).

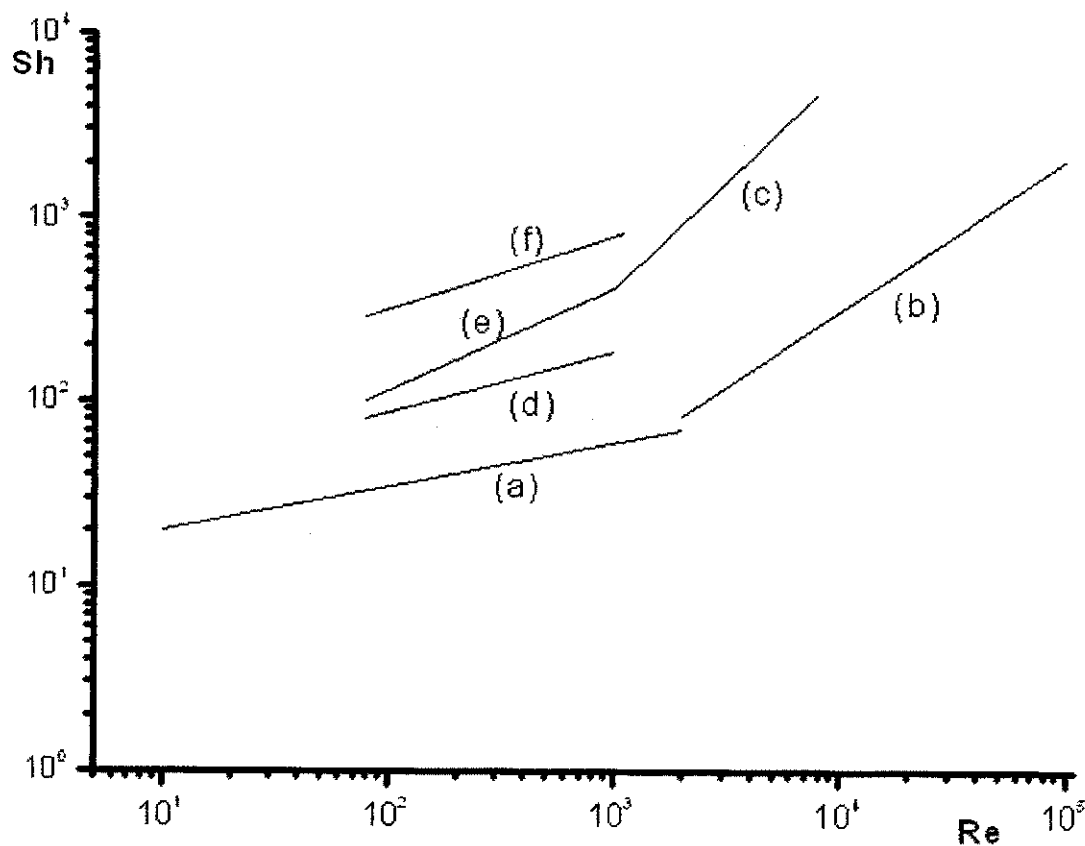


Figura 8: Curvas das correlações apresentadas na Tabela 2. Fonte: WALSH, 1993 e RALPH *et al.* 1996.

- Controlador de velocidade de rotação do eletrodo rotante: CVT101 com faixa de rotação de 0-5000 rpm, fabricado pela radiometer analytical;
- Termostato e Temporizador;
- Picnômetros de 50 ml (Pyrex);
- Computador;
- Rotâmetro de material sintético modelo 440 da CONAUT, a $100 < Q_v < 1000$ L/h e o rotâmetro da Fischer Controls limited croydon England a $0,4 < Q_v < 3,4$ L/min;
- Balança analítica da Scientech (S.A. 210 / 210 x 0,0001 g);
- Agitador magnético DP union da coleparmer;
- Reagentes: Ferricianeto de potássio (Vetec), ferrocianeto de potássio (Vetec), hidróxido de sódio (P.A), cloreto de cobalto (CoCl_2) (Vetec), hidróxido de sódio (NaOH) (Vetec), cloreto de amônia (NH_4Cl) (Vetec) e hidróxido de amônio (NH_4OH) (Vetec);
- Cilindro de gás nitrogênio: gás de trabalho.

A Figura 9 representa o sistema experimental composto pelos os seguintes equipamentos: reator eletroquímico (1); (2) potenciostato (MQPC-01); (3) região do reator onde estão dispostos os eletrodos; (4) rotâmetro na escala de L/h; (5) rotâmetro na escala de L/min; (6) compartimento da região calmante preenchida por anéis de poliestireno; (7) regulador de frequência que controla a rotação da bomba; (8) bomba hidráulica, os equipamentos (elétricos e hidráulicos) e os acessórios (válvulas e tubulações).

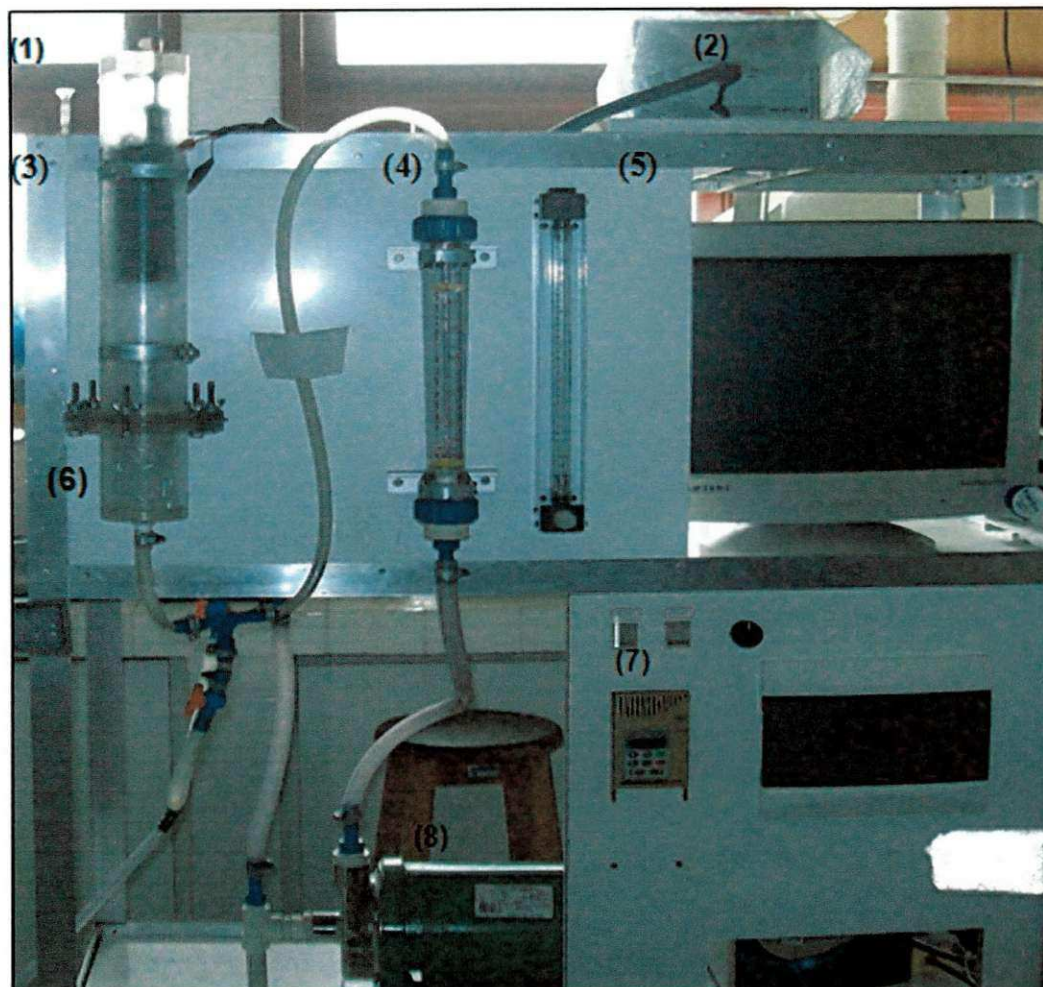


Figura 9: Sistema experimental composto pela célula eletroquímica, equipamentos (elétricos e hidráulicos) e os acessórios.

A Figura 10 representa o reator eletroquímico mostrando com detalhes as partes que compõem o reator eletroquímico: alimentação, zona calmante, placas perfuradas de aço-316 e placas expandidas de DSA[®], descarga e o tanque de reciclo/alimentação.

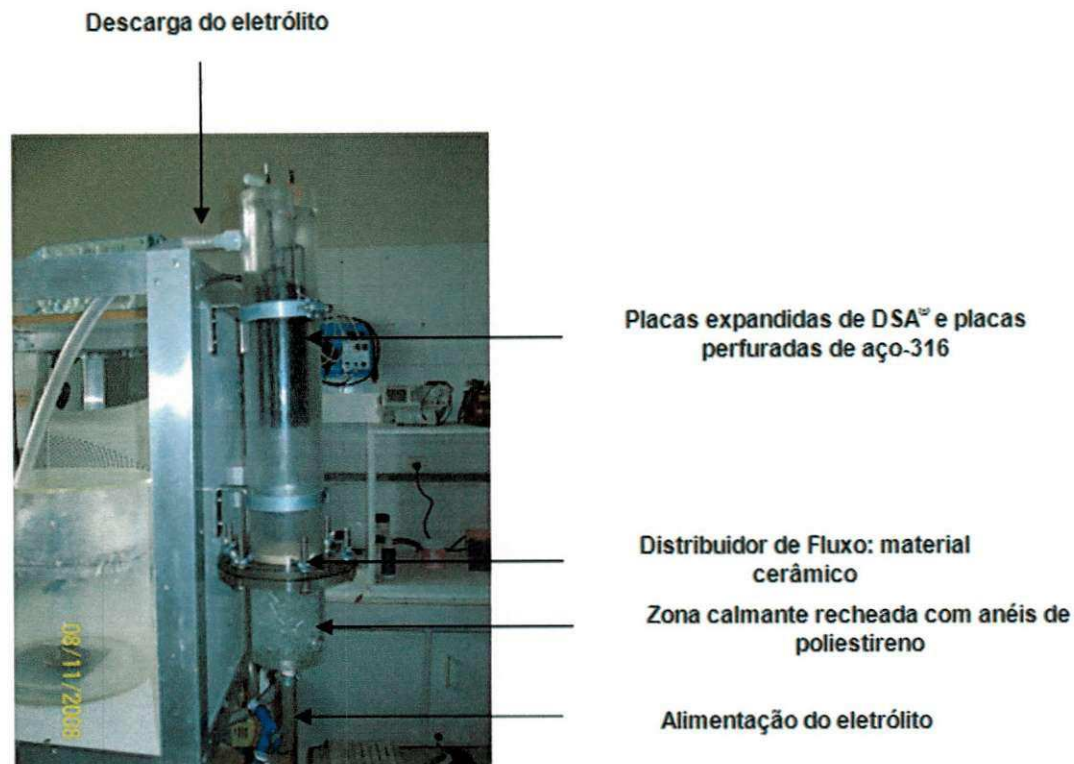


Figura 10: Vista lateral do reator eletroquímico e do tanque de reciclo/alimentação.

5.1.2 Reator Eletroquímico

O reator eletroquímico de configuração perpendicular e geometria cilíndrica é constituído por um tubo de PVC com diâmetro hidráulico interno de 6,4 cm e altura de 37 cm, possui duas regiões: a região superior é o local onde estão dispostos os eletrodos constituídos por: 4 placas expandidas de DSA[®] e 3 placas perfuradas de aço-inox 316, ambas separadas por um espaço intereletrodico de 2 mm; a outra região, localizada na região inferior do tubo com dimensão de 13 cm, corresponde ao compartimento do reator, onde está localizada a zona calmante com dimensão de 13 cm x 6,4 cm, preenchida por anéis de poliestireno, com diâmetros de 0,5 mm. Essas duas zonas do tubo cilíndrico transparente estão separadas por um distribuidor de fluxo constituído de superfície porosa de material cerâmico.

As áreas eletroquimicamente ativas dos eletrodos: cátodo (DSA[®]) e ânodo aço-inox 316 foram determinadas geometricamente. Os valores das

áreas ativas das placas são: 0,4525 m² e 0,3676 m², respectivamente. O detalhamento desse cálculo pode ser visualizado no ANEXO B.

5.1.3 Eletrodos

Cátodo

O cátodo de trabalho é constituído por quatro placas expandida de DSA[®] (De Nora Brasil), com composição de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7} O₂ e tendo como dimensão 15 cm x 4 cm, disposta no canal tubular de forma paralelamente. A Figura 11 ilustra a superfície de uma placa do cátodo de DSA[®].

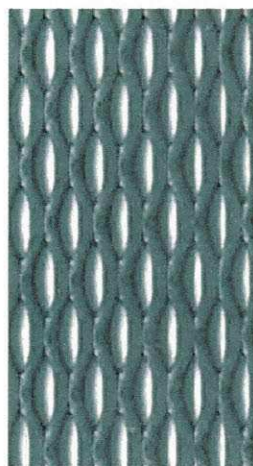


Figura 11: Superfície de uma placa de DSA[®].

Ânodo

O ânodo utilizado foram três placas perfurada de aço-inox 316, com dimensões de 15 cm x 4 cm, a Figura 12 ilustra a superfície de uma placa, disposta no canal tubular de maneira paralelamente.



Figura 12: Superfície de uma Placa perfurada de aço- inox 316.

Eletrodo de disco rotante

O eletrodo de disco rotante é acoplado à célula de disco rotante com pontas de platina, modelo fabricado pela radiometer analytical, com diâmetro de 2 cm. É o eletrodo de trabalho utilizado nas determinações da concentração real dos íons de ferricianeto no seio da solução ($C_{A\infty}$) e do coeficiente de difusão (D_A). A Figura 13 mostra este eletrodo de trabalho.



Figura 13: Eletrodo de disco rotante utilizado nas determinações de $C_{A\infty}$ e de D_A .

Eletrodo de referência de Hg|HgO|NaOH

A Figura 14 representa o eletrodo de referência constituído por óxido mercurioso, em meio alcalino, a uma concentração de 0,5 M de hidróxido de sódio. Este eletrodo de referência é utilizado nas determinações do coeficiente de difusão (D_A) e da concentração real dos íons ferricianetos ($C_{A\infty}$).



Figura 14: Eletrodo de referência de Hg|HgO utilizada nas determinações do coeficiente de transferência de massa (D_A) e a concentração real dos íons ferricianetos de potássio no seio da solução ($C_{A\infty}$).

Eletrodo auxiliar de DSA[®]

A Figura 15 representa o contra-eletrodo confeccionado com pontas de DSA[®] com dimensões: 1 cm x 1 cm, utilizado na determinação da concentração real dos íons ferricianetos presentes no seio da solução.



Figura 15: Eletrodo auxiliar com pontas de DSA[®].

5.2 Metodologias

5.2.1 Estudo da Transferência de Massa

No estudo da transferência de massa do reator eletroquímico de configuração perpendicular foi utilizada a técnica clássica de eletroredução do íon ferricianeto de potássio, sob regime de controle difusional, em um meio alcalino, utilizando uma concentração de 1 M de NaOH, como eletrólito suporte. A reação de redução do íon ferricianeto de potássio nas superfícies catódicas do eletrodo de trabalho o DSA[®]. Obedece a seguinte reação eletroquímica reversível:



Esta determinação tem por finalidade o controle da sobretensão de concentração, para obter a intensidade de corrente limite a partir da Equação 8.

A composição do eletrólito utilizada foi constituído por uma concentração do $[Fe(CN)_6K_3]$ igual a 0,0025 M, $[Fe(CN)_6K_4]$ igual a 0,125 M e de $[NaOH]$ igual a 1 M, com um volume de trabalho de 6 L.

5.2.2 Coeficiente médio de transferência de massa, K_d

O método empregado na determinação do coeficiente médio de transferência de massa (K_d), foi a polarografia, a qual consiste na varredura de potencial catódico, desde o potencial de equilíbrio até o sobrepotencial. O objetivo é conhecer a influência da transferência de massa relacionada às condições hidrodinâmicas do sistema, variando as vazões de alimentação de $8,33 \cdot 10^{-6}$ a $194 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$.

O método polarográfico foi aplicado utilizando três eletrodos: as placas expandidas do eletrodo de trabalho (DSA[®]), as placas perfuradas do contra eletrodo de aço 316 e um eletrodo de referência (fio de níquel), seguindo as seguintes condições (COEURET, 1992):

- Em geral escolhe-se uma reação onde não haja depósito sobre a superfície do eletrodo de trabalho, apenas transferência de elétrons;
- O material do eletrodo de trabalho deve ser compatível com a solução eletrolítica e com a reação escolhida;
- A densidade de corrente no contra-eletrodo deve ser muito menor que a do eletrodo de trabalho, para assegurar que a limitação por difusão tenha lugar apenas sobre o eletrodo de trabalho;
- A reação eletroquímica mais utilizada é a redução do íon ferricianeto de potássio, com uma solução eletrolítica: ferricianeto de potássio $[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3]$ e ferrocianeto de potássio $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$; hidróxido de sódio $[\text{NaOH}]$;
- A concentração dos íons ferricianeto presentes no seio da solução (C_{A^∞}) que é a espécie mais eletroativa presente no eletrólito é determinada por titulação amperométrica. Esta utiliza o eletrodo de disco giratório de platina, e como reativo uma solução de sal de cobalto em meio amoniacal, ajustada no pH igual a 10 com cloreto de amônia (NH_4Cl) e amônia (NH_4OH). Os detalhes dessa determinação podem ser observados no item 4.3.

A Figura 16 representa o esquema experimental da determinação do coeficiente médio de transferência de massa (K_d).

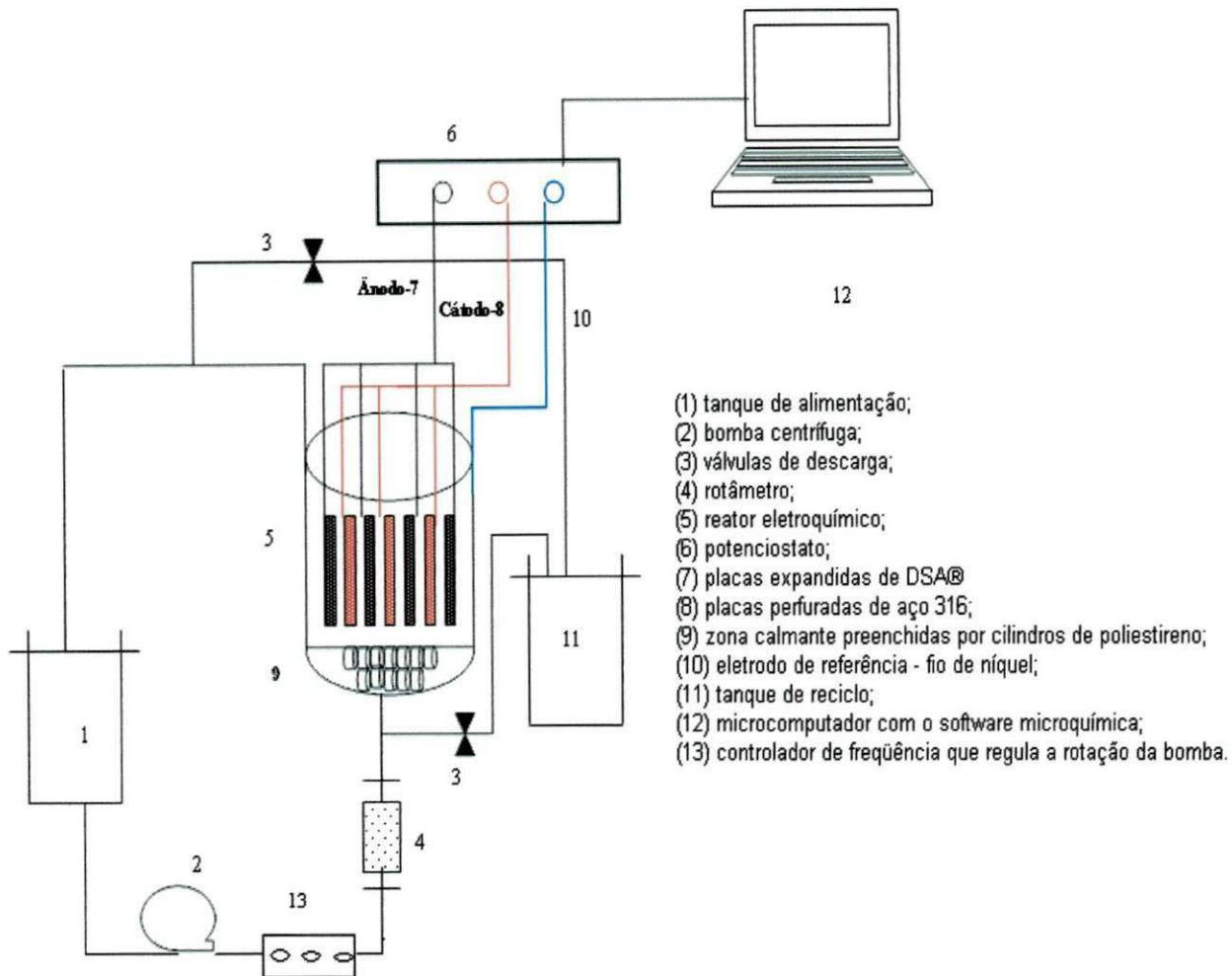


Figura 16: Representação esquemática do sistema da determinação do coeficiente médio de transferência de massa (K_d).

Os valores da intensidade de corrente em função do potencial catódico de DSA®, para uma faixa de vazão de alimentação compreendida entre ($8,33 \cdot 10^{-6}$ a $194 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$), foram obtidos a partir da varredura de potencial (2 mV/s), desde potencial de equilíbrio até o sobrepotencial, com um potencial inicial de $+150 \text{ mV}$ e potencial final de -300 mV , em relação ao eletrodo de referência (níquel). Esses últimos dados citados foram inseridos, no “software” microquímica, antes de inicializar a polarização dos eletrodos.

Assim, o sistema em estudo está sob controle difusional, existindo somente a reação controlada pela transferência de massa. Desta forma, o coeficiente médio de transferência de massa foi obtido aplicando a Equação 8, citada no Capítulo 3.

Analisando a Equação 8 observa-se que o coeficiente de transferência de massa, depende da corrente limite e da área eletroquimicamente ativa dos eletrodos de DSA[®], portanto é indispensável às determinações destes parâmetros. A área ativa dos eletrodos foi determinada geometricamente. No ANEXO C mostra-se o detalhamento dessa determinação. Por outro lado, a corrente limite foi determinada, pelo platô de cada polarograma, a região da curva polarográfica em que a tangente é nula.

5.2.3 Propriedades Físico-químicas do Eletrólito

Segue a descrição sucinta da determinação dos parâmetros físico-químicos da alíquota da solução utilizada na determinação dos coeficientes de transferência de massa sob influência da seguinte faixa de fluxo:

$$8.10^{-6} < Q_V < 194.10^{-6} \text{ m}^3. \text{s}^{-1}$$

O eletrólito de trabalho é composto por uma solução de $K_4[Fe(CN)_6]$ e $K_3[Fe(CN)_6]$, em meio alcalino, de hidróxido de sódio a 1 M de concentração. Os parâmetros determinados foram: coeficiente de difusão (D_A), viscosidade cinemática (ν_e), massa específica (ρ) e viscosidade dinâmica (μ). Segue-se a descrição das determinações destes parâmetros.

5.2.4 Determinação do Coeficiente de Difusão (D_A)

A Figura 16 representa o sistema experimental dessa determinação, constituído de: o eletrodo de trabalho de disco rotante (da radiometer analytical modelo EDI101) de pontas de platina (cátodo), o eletrodo de referência de óxido mercurioso (Hg|HgO) e uma ponte salina de 0,5 M de hidróxido de sódio (NaOH), esses eletrodos foram conectados ao potenciostato PAR VMP3 a uma velocidade de varredura de 5 mV/s e o eletrodo de disco rotante ao controlador de velocidade (radiometer analytical modelo CTV101). Uma amostra do eletrólito utilizado na transferência de massa, a uma temperatura ambiente, foi conduzida na célula de vidro, onde para cada velocidade de rotação do eletrodo de trabalho na faixa de variação de 26,18 a 314,16 rad.s^{-1} , fez-se uma

varredura do potencial, desde potencial de equilíbrio até o sobrepotencial. A purga de um fluxo de N_2 foi acrescentada à solução para evitar a formação de reações paralelas, garantindo apenas a reação de redução dos íons ferricianetos de potássio, conforme mostra o esquema representado na Figura 17.

Assim, os valores das correntes limites determinados pelo platô de cada polarograma (local da curva polarográfica, onde a tangente da curva é zero), correspondente a cada velocidade de rotação do eletrodo compreendida entre 24,18 a 314,16 $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ e com os valores das outras constantes: $C_{A\infty}$, F , ν_e , D_A e A_e . Aplica-se a Equação de Levich representada pela Equação 42:

$$I_L = 0,621 \cdot \nu_e \cdot F \cdot c_{A\infty} \cdot A_e \cdot D_A^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} \quad (42)$$

onde,

I_L é a intensidade de corrente limite, A;

ν_e é o número de elétrons da reação eletroquímica;

F é a constante de Faraday com o valor de $96.500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$;

$c_{A\infty}$ é a concentração real dos íons ferricianetos no seio da solução, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

ν é a viscosidade cinemática, $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$;

A_e é a área da superfície do eletrodo, m^2 ;

ω é a velocidade de rotação do eletrodo, $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$;

D_A é o coeficiente de difusão, $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$.

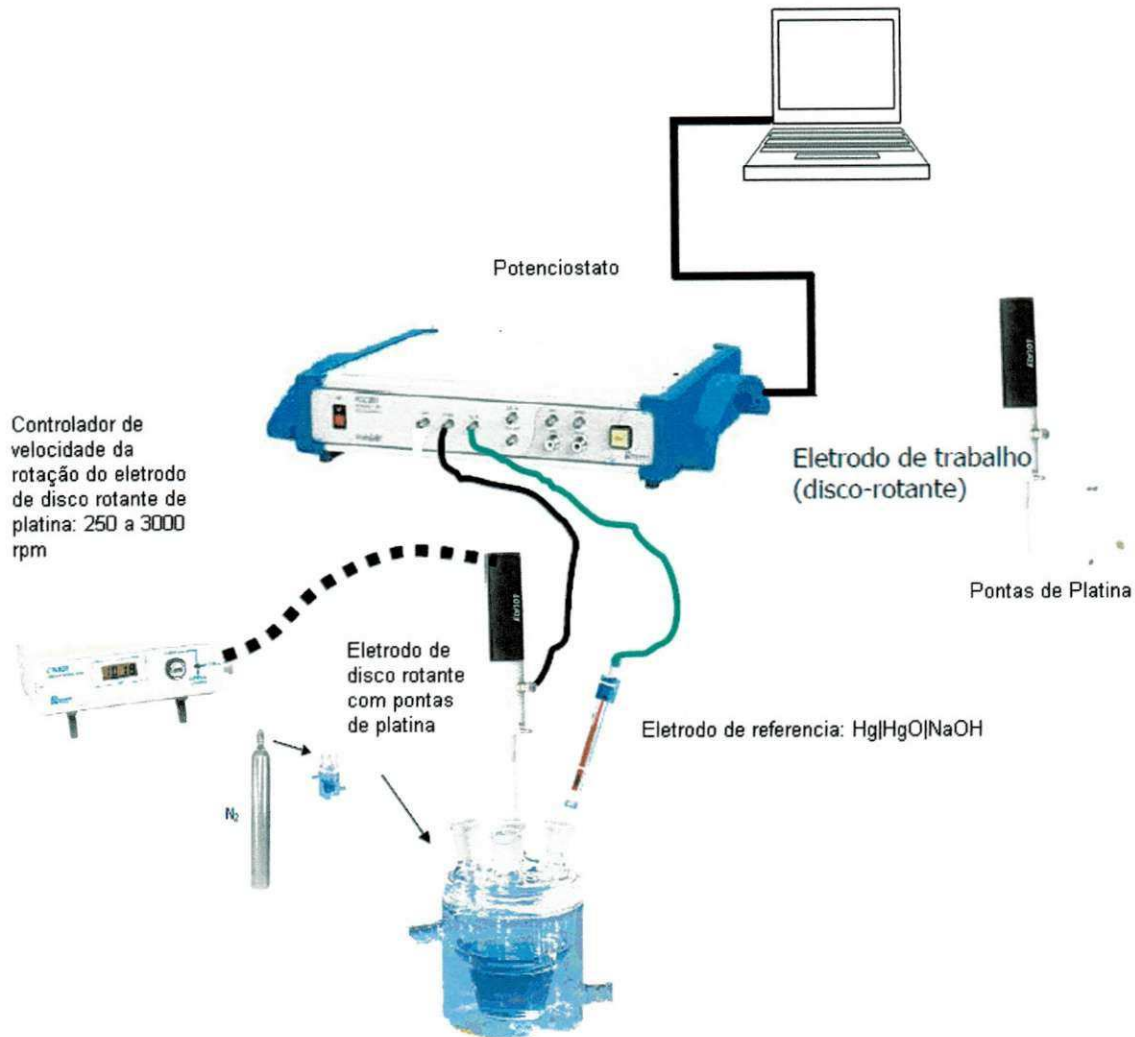


Figura 17: Representação esquemática do sistema experimental da determinação do coeficiente de difusão D_A . Fonte: ALBUQUERQUE, 2006.

5.2.5 Viscosidade Cinemática

A viscosidade cinemática (ν_e) foi determinada no viscosímetro de CANNON-FENSKE do laboratório de físico-química da UAEQ-UFCG. O método empregado nesta determinação foi o método ASTM D445, onde uma alíquota de volume de líquido foi colocado no capilar do viscosímetro de Cannon-Fenske, imerso em um banho termostato a 27°C. Em seguida, se induz o líquido a escoar por gravidade pelo capilar de vidro calibrado e mede o tempo de escoamento, entre dois pontos fixos do capilar do viscosímetro. A viscosidade foi então calculada a partir do tempo de escoamento e o fato de calibração do viscosímetro - 520 23/300. Foram feitas 5 leituras do tempo de

escoamento da mesma amostra do eletrólito. Após isso calculou-se a viscosidade cinemática em cada tempo e determinou-se a média.

5.2.6 Massa específica e Viscosidade dinâmica

A massa específica (ρ) foi determinada a partir do método do picnômetro, o qual consiste na determinação da massa específica do eletrólito, tendo como referência a massa específica da água, a temperatura de 27°C. A amostra de 50 mL foi conduzida ao picnômetro de capacidade volume igual ao volume da amostra. Foi aplicando a seguinte relação:

$$\rho_s = \rho_{H_2O} \cdot (m_{PS} - m_{PV}) / (m_{PA} - m_{PV}) \quad (43)$$

onde,

ρ_s é massa específica da solução, Kg.L⁻¹;

ρ_{H_2O} é a massa específica da água, Kg.L⁻¹;

m_{PS} é a massa do picnômetro com a solução, Kg;

m_{PV} é a massa do picnômetro vazio, Kg;

m_{PA} é a massa do picnômetro com a amostra de água, Kg;

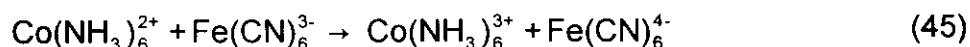
A viscosidade dinâmica (μ) foi obtida pelo produto entre a massa específica e da viscosidade dinâmica do eletrólito determinada experimentalmente na mesma temperatura da determinação da viscosidade cinemática. Foi utilizada a seguinte relação:

$$v = \mu / \rho \quad (44)$$

5.2.7 Determinação da concentração real dos íons ferricianetos

A técnica utilizada foi a titulação amperométrica, a qual consiste em determinar a concentração real do íon ferricianeto, presente na amostra do eletrólito utilizado na determinação dos coeficientes de transferência de massa, sob influência do fluxo de alimentação (descrita no item 5.2.3).

Essa técnica consiste em adicionar alíquotas de cloreto de cobalto (CoCl_2) à solução amoniacal que contém os íons de ferricianeto até reduzi-los, de acordo com a seguinte reação:



A partir da aplicação do princípio da equivalência, tem-se que:

$$C_{\text{amostra}} \cdot V_{\text{amostra}} = C_{\text{CoCl}_2} \cdot V_{\text{CoCl}_2} \quad (46)$$

onde,

C_{amostra} é a concentração do íon ferricianeto presente na amostra de análise, mol.L^{-1} ;

V_{amostra} é o volume da amostra de análise, mol.L^{-1} ;

C_{CoCl_2} é a concentração de cloreto de cobalto adicionados, mol.L^{-1} ;

V_{CoCl_2} é o volume de cloreto de cobalto adicionados, mol.L^{-1} ;

Isolando o termo correspondente a concentração do íon ferricianeto da Equação 46, tem-se a seguinte relação:

$$C_{\text{amostra}} = \frac{0,0339 \cdot V_{\text{CoCl}_2}}{V_{\text{amostra}}} \quad (47)$$

Este procedimento é realizado em uma solução tampão de 3 M de hidróxido de amônio (NH_4OH) e 4 M de cloreto de amônia (NH_4Cl) de forma a obter um pH próximo a 10, com o objetivo de evitar a precipitação do íon hexamino cobalto na forma do íon cloreto de cobalto.

A partir de uma solução contendo os íons de ferricianeto de potássio, utiliza-se uma célula eletroquímica básica de vidro, termostaticada a 30°C , utilizando três eletrodos: o eletrodo de trabalho de disco rotante com pontas de platina, o eletrodo auxiliar de pontas de DSA[®] e o eletrodo de referência de $\text{Hg}|\text{HgO}|\text{NaOH}$, como mostra o esquema representado na Figura 18.

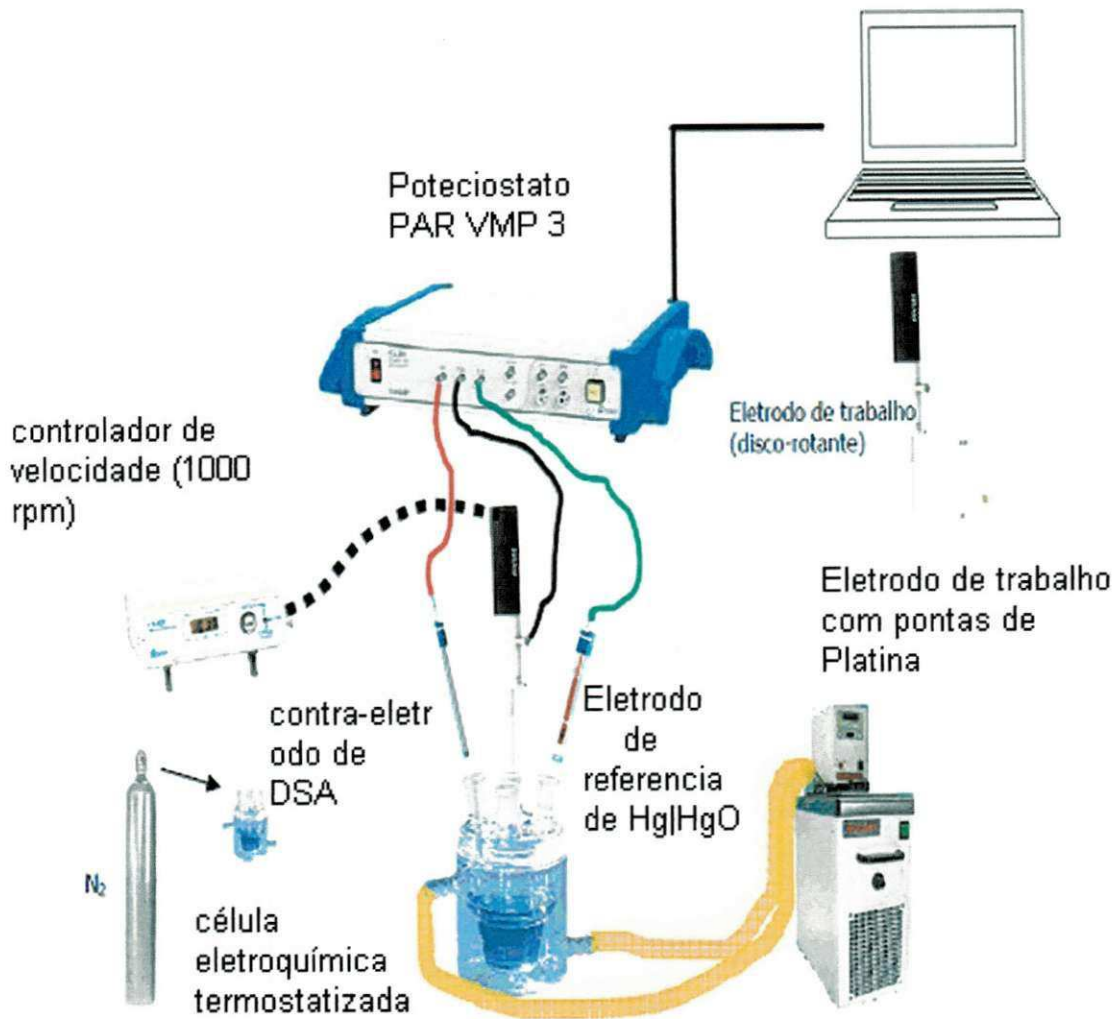


Figura 18: Esquema experimental da concentração dos íons ferricianetos presente no eletrólito.

O volume total da amostra foi de 50 mL, sendo 40 mL da solução de ferricianeto de potássio, ferrocianeto de potássio em meio alcalino de hidróxido de sódio, e os 10 mL restantes, da solução tampão.

A velocidade rotacional escolhida do eletrodo de trabalho (disco rotante) foi constante e igual a $104,72 \text{ rad.s}^{-1}$, para diferentes volumes de cloreto de cobalto (CoCl_2) adicionados a amostra do eletrólito. Esta velocidade rotacional do eletrodo rotante proporciona uma hidrodinâmica estável no eletrólito, significa dizer que os íons ferricianetos de potássio mais rapidamente atingiram a superfície do eletrodo de trabalho, ocorrendo assim às reações de redução desses íons. A hidrodinâmica do eletrólito mantém a condição de corrente limite nas curvas polarográficas (local onde a tangente da curva é nula).

Após a aplicação da varredura do potencial com velocidade de 3 mV/s obtêm-se as curvas de intensidade de corrente em função do potencial. Aplica-se a varredura de potencial, desde do potencial de equilíbrio até o sobrepotencial. Neste caso, a primeira curva obtida é a corresponde a não adição do CoCl_2 , as curvas subseqüente correspondem a adição de um volume de aproximadamente de 1mL de CoCl_2 a solução. A partir das curvas encontradas, obtêm-se os valores de intensidade de corrente limite (platô) para cada volume de cloreto de cobalto adicionados.

Com os valores da corrente limite e os volumes de CoCl_2 adicionados. Plota-se os gráficos de corrente limite em função dos volumes de CoCl_2 e, em seguida, realiza-se a linearização e encontra-se o ponto de equivalência que vai representar o volume total de cloreto de cobalto necessário para reduzir todos os íons de ferricianeto de potássio presente na amostra. Com os valores do volume, determinado graficamente e, da concentração da amostra, aplica-se a equação 47 e determina-se a concentração real dos íons ferricianetos de potássio presente no eletrólito.

5.3 Modelagem empírica do sistema em estudo

Na análise do reator em estudo em relação ao processo de transferência de massa por convecção forçada em um sistema com geometria cilíndrica é indispensáveis considerar alguns parâmetros: velocidade do fluido (u); massa específica (ρ); viscosidade dinâmica (μ); coeficiente médio de transferência de massa (K_d); coeficiente de difusão molecular dos íons ferricianetos (D_A) e diâmetro hidráulico do tubo do reator (D). No ANEXO A encontra-se maiores detalhes da análise dimensional do sistema. A seguir será apresentada, a metodologia para a determinação dos parâmetros a e b da correlação obtida para os dados experimentais do sistema em estudo.

5.4 Determinação dos parâmetros a e b da correlação empírica

A partir da análise dimensional é possível estabelecer uma correlação experimental que envolva a relação entre transferência de massa (número de Sherwood, Sh), propriedade hidrodinâmica do fluido (número de Reynolds), o número de Schmidt, Sc e a propriedade geométrica do sistema (dimensão característica- neste estudo foi considerado o diâmetro hidráulico do tubo interno do reator eletroquímico).

De posse da análise dimensional descrita (ANEXO A), observa-se que a correlação encontrada que melhor representa o sistema experimental em estudo é a seguinte:

$$Sh = a \cdot Re^b \cdot Sc^c \quad (48)$$

A partir da linearização da Equação 48, pode-se determinar os valores dos coeficientes de a e b. Esta equação fica da seguinte forma:

$$\log\left(\frac{Sh}{Sc^{1/3}}\right) = \log(a) + b \cdot \log(Re) \quad (49)$$

A Tabela 3 estão representados os valores das correntes limites, determinadas pelo platô de cada polarograma (região das curvas polarográficas, onde a tangente é nula) mostrados nas curvas polarográficas dos fluxos volumétricos ($8,33 \cdot 10^{-6}$ a $1,94 \cdot 10^{-4}$ m³/s). E a aplicando as definições utilizadas para os números adimensionais: Sherwood, Reynolds e Schmidt, definidos a partir da análise dimensional do sistema (ANEXO A). Todos esses dados citados estão relacionados com a variação do fluxo de alimentação do eletrólito entre $8,33 \cdot 10^{-6}$ a $1,94 \cdot 10^{-4}$ m³/s.

Tabela 3: Valores calculados da velocidade de alimentação do eletrólito, corrente limite, coeficiente de transferência de massa e os números adimensionais de Sherwood e Reynolds.

Q_v (m ³ /s)	u (m/s)	I_L (A)	K_d (m/s)	Re	Sh
$8,33 \cdot 10^{-6}$	$6,48 \cdot 10^{-4}$	$8,02 \cdot 10^{-2}$	$2,00 \cdot 10^{-6}$	7,49	208,03
$1,67 \cdot 10^{-5}$	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$8,22 \cdot 10^{-2}$	$2,05 \cdot 10^{-6}$	14,98	213,06
$2,50 \cdot 10^{-5}$	$1,94 \cdot 10^{-3}$	$8,27 \cdot 10^{-2}$	$2,06 \cdot 10^{-6}$	22,47	214,47
$3,33 \cdot 10^{-5}$	$2,59 \cdot 10^{-3}$	$9,37 \cdot 10^{-2}$	$2,34 \cdot 10^{-6}$	29,96	243,03
$4,17 \cdot 10^{-5}$	$3,24 \cdot 10^{-3}$	$9,78 \cdot 10^{-2}$	$2,44 \cdot 10^{-6}$	37,45	253,59
$5,00 \cdot 10^{-5}$	$3,89 \cdot 10^{-3}$	$9,95 \cdot 10^{-2}$	$2,48 \cdot 10^{-6}$	44,94	257,95
$5,67 \cdot 10^{-5}$	$4,41 \cdot 10^{-3}$	$1,12 \cdot 10^{-1}$	$2,79 \cdot 10^{-6}$	50,94	290,46
$2,78 \cdot 10^{-5}$	$2,16 \cdot 10^{-3}$	$8,06 \cdot 10^{-1}$	$2,01 \cdot 10^{-6}$	24,97	208,96
$5,56 \cdot 10^{-5}$	$4,32 \cdot 10^{-3}$	$1,03 \cdot 10^{-1}$	$2,56 \cdot 10^{-6}$	49,94	266,00
$8,33 \cdot 10^{-5}$	$6,48 \cdot 10^{-3}$	$1,17 \cdot 10^{-1}$	$2,92 \cdot 10^{-6}$	74,91	304,11
$1,11 \cdot 10^{-4}$	$8,64 \cdot 10^{-3}$	$1,27 \cdot 10^{-1}$	$3,16 \cdot 10^{-6}$	99,88	329,26
$1,39 \cdot 10^{-4}$	$1,08 \cdot 10^{-2}$	$1,32 \cdot 10^{-1}$	$3,29 \cdot 10^{-6}$	124,85	341,96
$1,67 \cdot 10^{-4}$	$1,30 \cdot 10^{-2}$	$1,37 \cdot 10^{-1}$	$3,41 \cdot 10^{-6}$	149,81	354,67
$1,94 \cdot 10^{-4}$	$1,51 \cdot 10^{-2}$	$1,81 \cdot 10^{-1}$	$4,50 \cdot 10^{-6}$	174,78	468,74

A Figura 19 mostra o $\log_{10} \left(\frac{Sh}{Sc^{1/3}} \right)$ em função $\log_{10}(Re)$, de onde se pode determinar os valores dos coeficientes a e b.

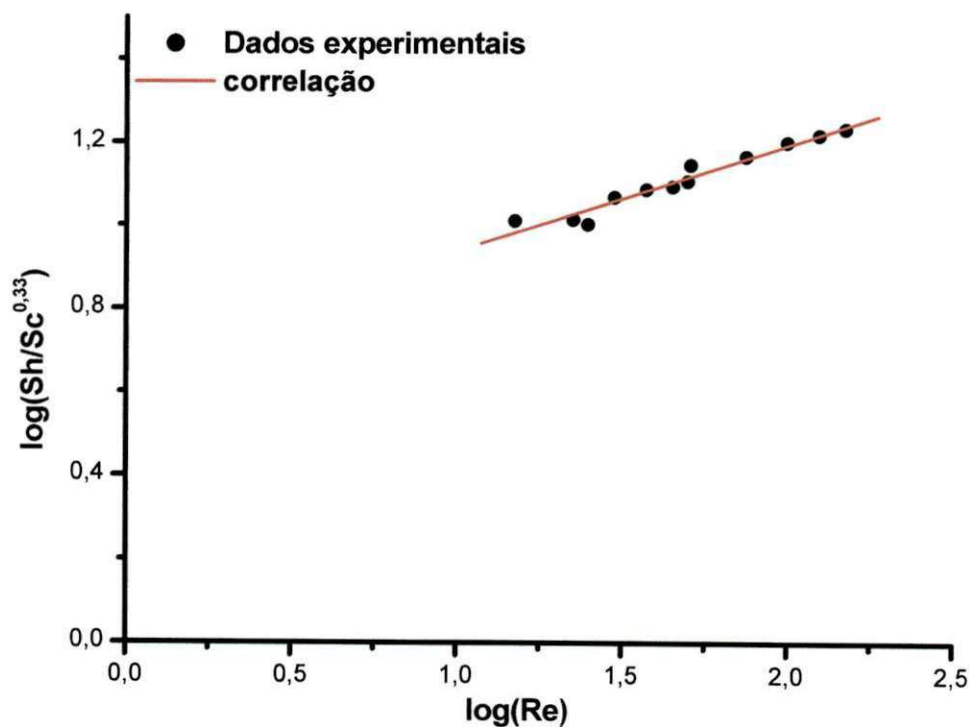


Figura 19: Relação de $\log (Sh/Sc^{1/3})$ em função de $\log (Re)$.

CAPÍTULO 6

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Determinação do coeficiente de difusão (D_A)

A Figura 20 apresenta as curvas polarográficas de intensidade de corrente versus potencial catódico, para as diferentes velocidades de rotação do eletrodo de trabalho, entre 26,18 a 314,16 rad.s^{-1} , correspondente a faixa mínima e máxima do controlador de velocidade.

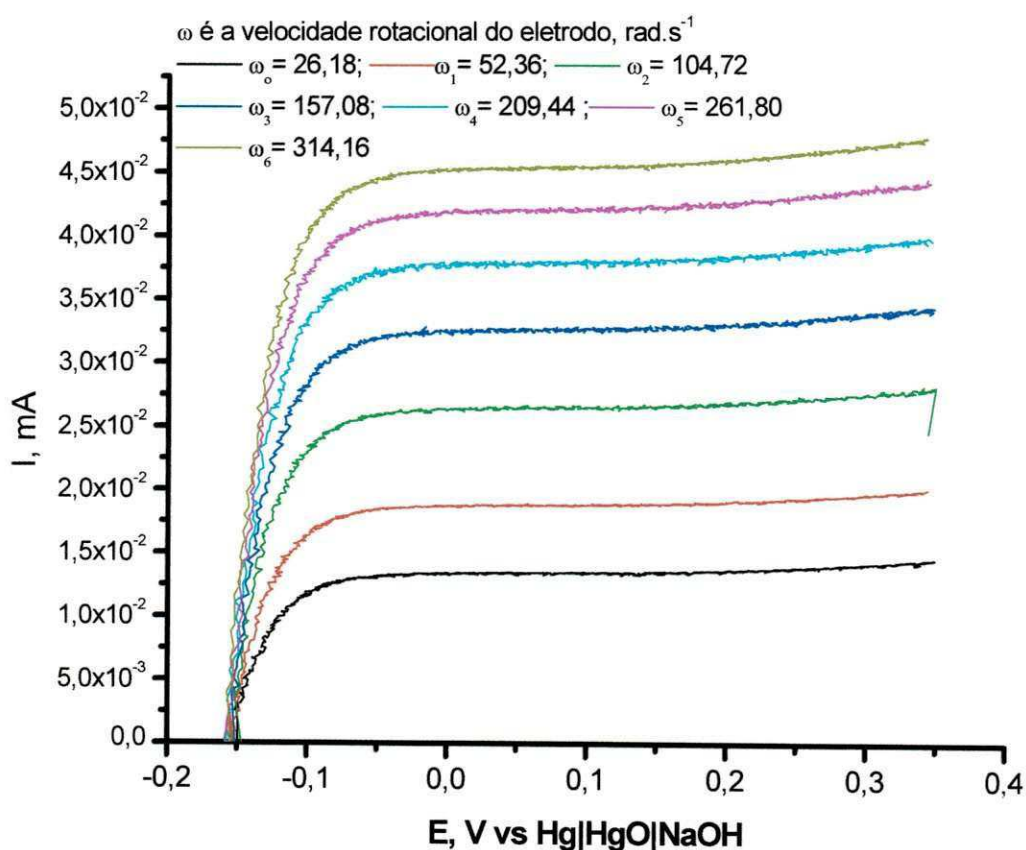


Figura 20: Variação da intensidade de corrente em função da variação do sobrepotencial catódico em relação ao eletrodo de referência de óxido mercuroso (Hg|HgO|NaOH).

A partir do perfil da curva apresentada pela Figura 20 pode-se observar que, o aumento da velocidade rotacional do eletrodo de trabalho, favorece para um transporte mais rápido dos íons ferricianetos presentes no seio do eletrólito até a superfície do eletrodo de trabalho. Com relação ao perfil de cada polarograma da Figura 20 é possível, observar que independente do valor da velocidade rotacional do eletrodo de trabalho utilizado, o perfil das curvas polarográficas é o mesmo.

A partir do platô (região das curvas polarográficas onde a corrente se mantém constante) das curvas da Figura 20 foi possível determinar as correntes limites (I_L). A Figura 21 apresenta a intensidade de corrente limite (I_L) em função da raiz quadrada da velocidade rotacional do eletrodo de trabalho ($\omega^{1/2}$). O perfil das curvas mostra que, o aumento da velocidade de rotação promove um aumento linear da corrente limite que controla o processo de transporte de massa sob controle difusional. Este fenômeno ocorre provavelmente, porque a hidrodinâmica estabelecida sobre o eletrólito intensifica a cinética eletroquímica e, conseqüentemente aumenta a transferência de massa e a corrente limite reacional.

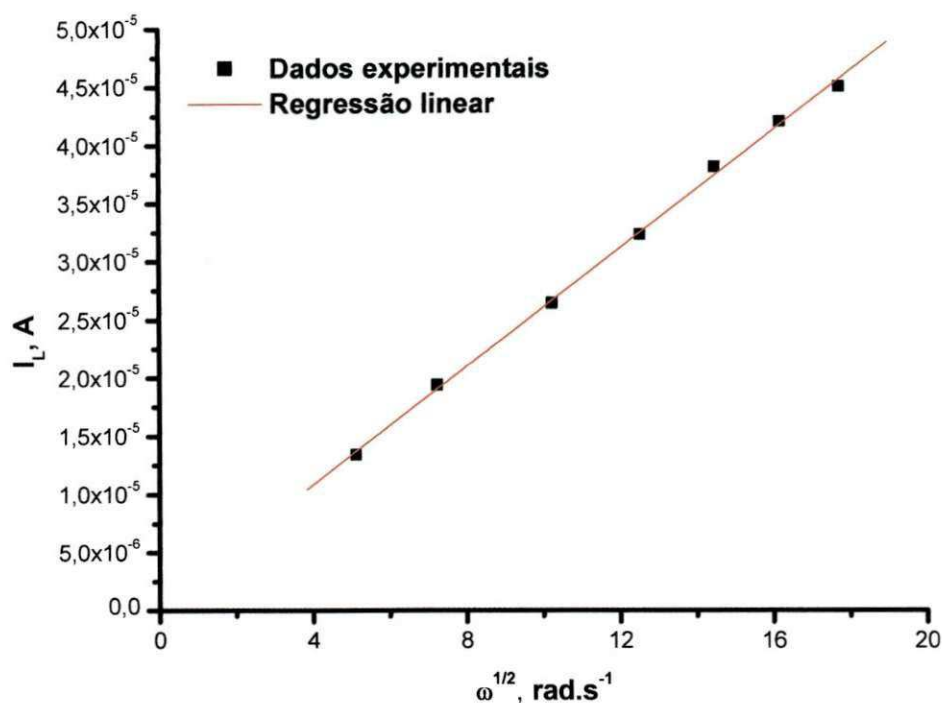


Figura 21: Variação da intensidade da corrente limite em função da variação da raiz quadrada da velocidade rotacional.

A Equação de ajuste linear da Figura 21 é representada por:

$$I_L = 2,533 \cdot 10^{-6} \cdot \omega^{1/2} - 7,21 \cdot 10^{-7} \quad (50)$$

Com coeficiente de correlação quadrático igual a $R^2 = 0,998$.

A partir da aplicação da Equação de ajuste (Equação 50) e com os valores dos parâmetros: número de elétrons envolvido na reação de redução dos íons ferricianetos, constante de Faraday, concentração real dos íons ferricianetos, viscosidade cinemática e a área da superfície do eletrodo de trabalho, determinou-se o coeficiente de difusão dos íons ferricianeto de potássio.

6.2 Determinação da concentração real dos íons ferricianeto

A Figura 22 apresenta as curvas polarográficas do eletrólito composto por: ferricianeto de potássio, ferrocianeto de potássio em meio alcalino (NaOH). A partir dos aspectos dessas curvas pode-se observar-se que, à medida que se adiciona-se cloreto de cobalto à solução amoniacal, reduz-se significativamente a intensidade de corrente, a qual está associada a redução da concentração dos íons ferricianetos de potássio presente na solução.

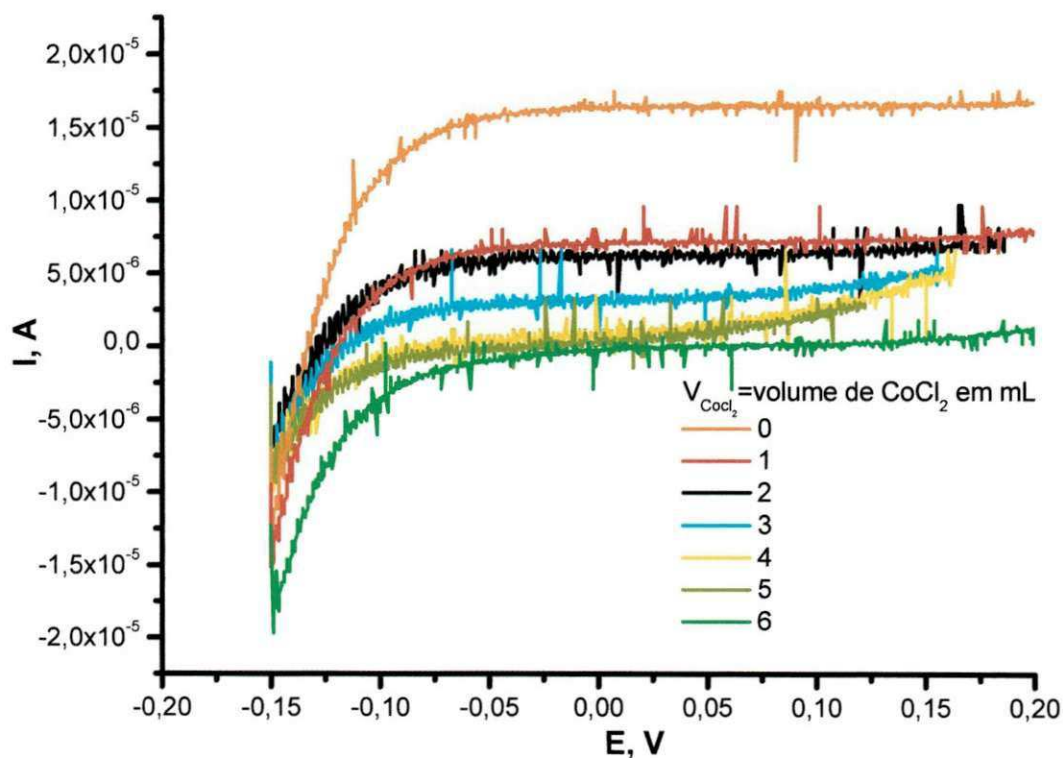


Figura 22: Variação da intensidade de corrente em função da variação de sobrepotencial em relação ao eletrodo de referência de óxido mercurioso $\text{Hg}|\text{HgO}|\text{NaOH}$.

Tomando-se o platô de cada curva polarográfica (região em que a corrente limite se mantém praticamente constante) ilustradas na Figura 22, é possível determinar a intensidade de corrente limite (I_L). Com estes valores foi criado um gráfico de corrente limite (I_L) em função do volume de cloreto de cobalto, ilustrado na Figura 23. A partir do perfil da curva observa-se que a

corrente limite decresce com o volume de cloreto de cobalto adicionado a solução amoniacal, a qual está associada a redução significativamente da concentração dos íons ferricianetos presente no eletrólito.

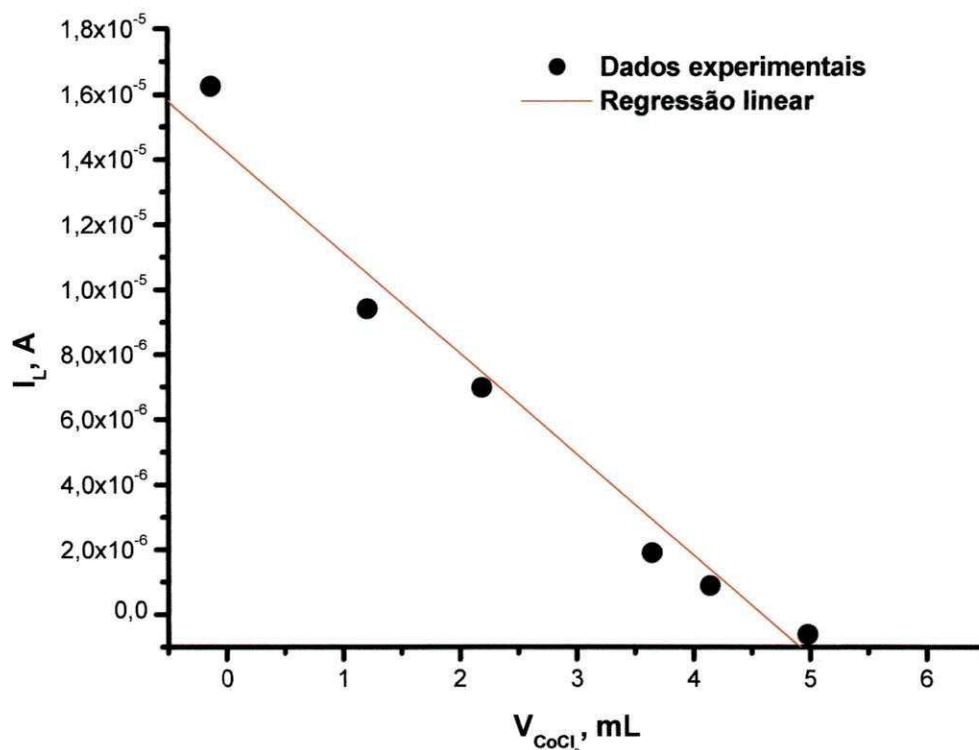


Figura 23: Variação da intensidade de corrente limite em função do volume do cloreto de cobalto.

A partir da Equação de ajuste linear da Figura 23 representada por:

$$I_L = 1,43 \cdot 10^{-5} - 3,10 \cdot 10^{-6} \cdot V_{CoCl_2} \quad (51)$$

Com coeficiente de correlação quadrado de $R^2=0,97$.

É possível encontrar, a partir da Equação de ajuste (Equação 51) da Figura 23 o volume de cloreto de cobalto necessário para reduzir os íons de ferricianeto presente na amostra, quando a corrente limite reacional é desprezível (o valor igual a zero). O volume encontrado é aproximadamente de

4,76 mL. Em seguida, substitui-se na Equação 47 e, o valor determinado da concentração de $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]$ foi de $0,003226 \text{ mol.L}^{-1}$.

A Tabela 4 apresenta as propriedades físico-químicas determinadas experimentalmente, da solução de ferricianeto de potássio e ferrocianeto de potássio utilizado nas análises de: concentração real do íon ferricianeto ($[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]$), viscosidade cinemática (ν), coeficiente de difusão (D_A), viscosidade dinâmica (μ) e massa específica (ρ).

Tabela 4: Propriedades físico-químicas da solução eletrolítica, em hidróxido de sódio.

Dados experimentais
$[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] = 0,0032 \text{ mol.L}^{-1}$
$\nu = 5,50 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$D_A = 6,150 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$\mu = 6,265 \cdot 10^{-6} \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$\rho = 1,129 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

6.3 Curvas polarográficas da transferência de massa

A Figura 24 representa o perfil de curvas polarográficas da transferência de massa variando a vazão de alimentação entre $8,33 \cdot 10^{-6}$ a $56,67 \cdot 10^{-6} \text{ (m}^3/\text{s)}$, respectivamente. A apresentação dessas curvas objetiva-se mostrar um exemplo do perfil do comportamento de curvas polarográficas para o sistema em estudo.

Os valores das intensidades de corrente limite das curvas polarográficas da Figura 24 foram encontrados a partir do patamar (platô) de cada curva, ou seja, na região da curva em que apresenta a menor variação da intensidade de corrente limite, uma vez que seu potencial varia amplamente sem afetar a corrente limite reacional. Os valores encontrados podem ser visualizados na Tabela 3. A partir dos aspectos dessas curvas pode-se observar que, à medida que aumenta-se o fluxo de alimentação verifica-se um aumento da corrente limite que controla o processo da transferência de massa por convecção forçada. Este efeito pode ser visualizado, a partir dos valores das intensidades

de correntes limites que controle o processo de transferência de massa por convecção forçada representados na Tabela 3.

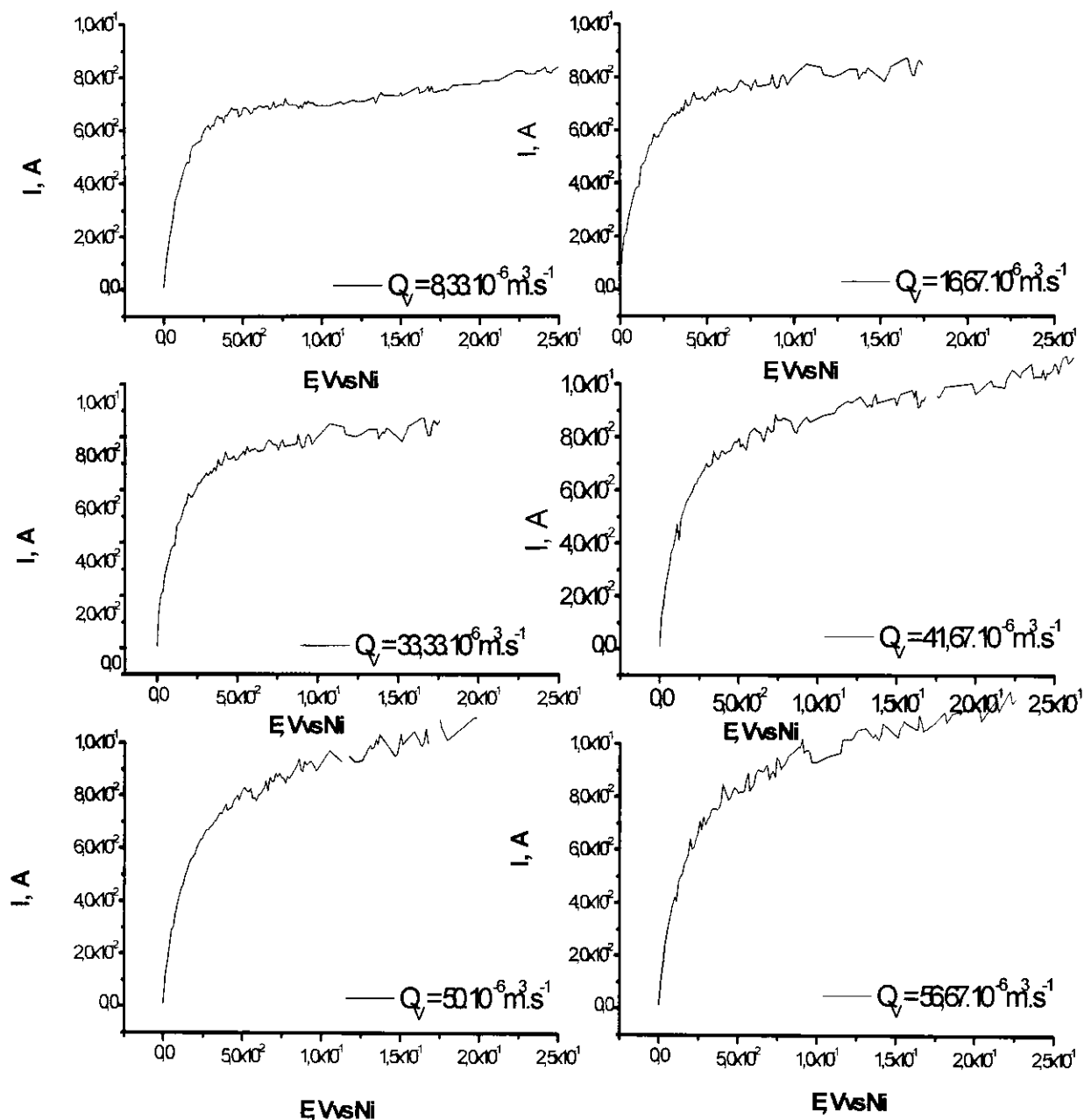


Figura 24: Variação da intensidade de corrente em função da variação do sobrepotencial em relação ao eletrodo de referência (fio de níquel) para a variação da vazão de alimentação do eletrólito entre $8,33 \cdot 10^{-6}$ a $56,67 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

6.4 Coeficiente médio de transferência de massa (K_d)

Na Figura 25 são apresentados os valores experimentais do coeficiente médio de transferência de massa (K_d) em função da velocidade de alimentação do eletrólito (u).

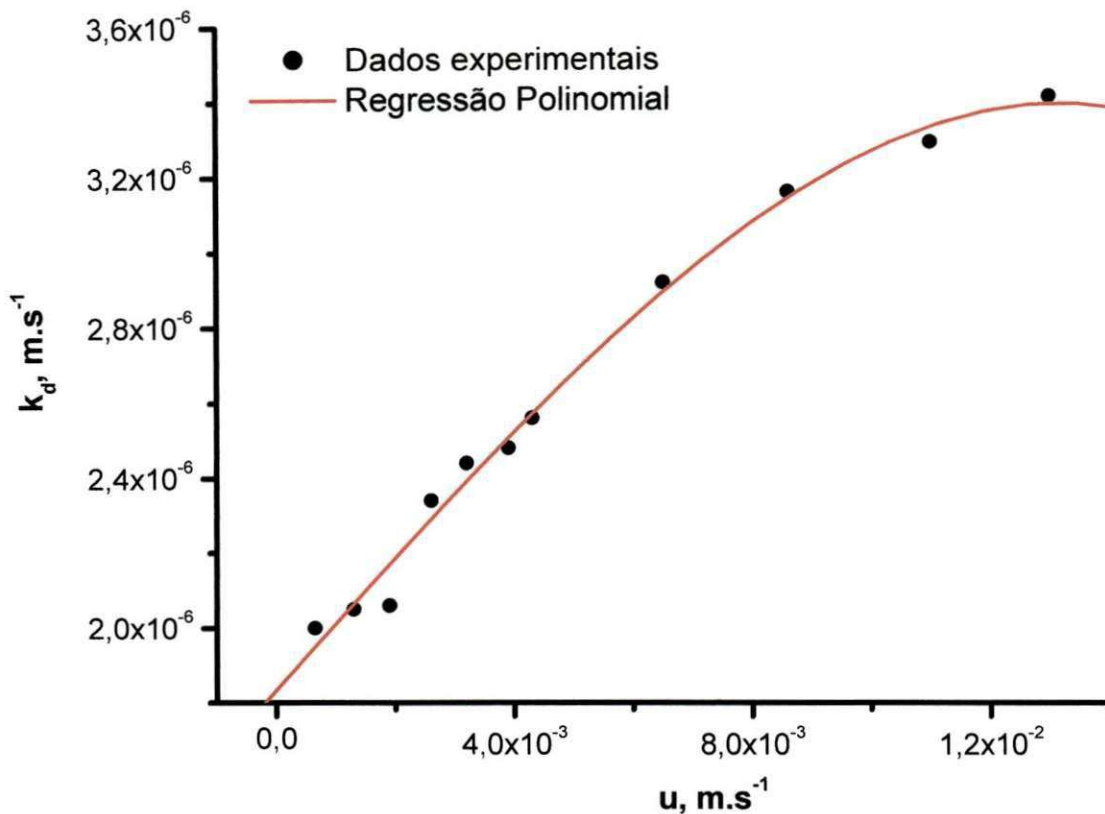


Figura 25: Variação do coeficiente de transferência de massa (K_d) em função da variação da velocidade de alimentação do eletrólito.

De acordo com curva representada pela Figura 25, observa-se que o coeficiente médio de transferência de massa (K_d) aumenta com a velocidade do eletrólito. Este perfil pode ser explicado, devido à convecção gerada no sistema na interface eletrólito/eletrodo, proporcionando o transporte mais rápido dos íons, desde seio da solução até a superfície do eletrodo, o que intensifica a cinética de reação e, conseqüentemente aumenta a transferência de massa.

A Figura 26 representa a curva linearizada do coeficiente médio de transferência de massa em função da velocidade de eletrólito.

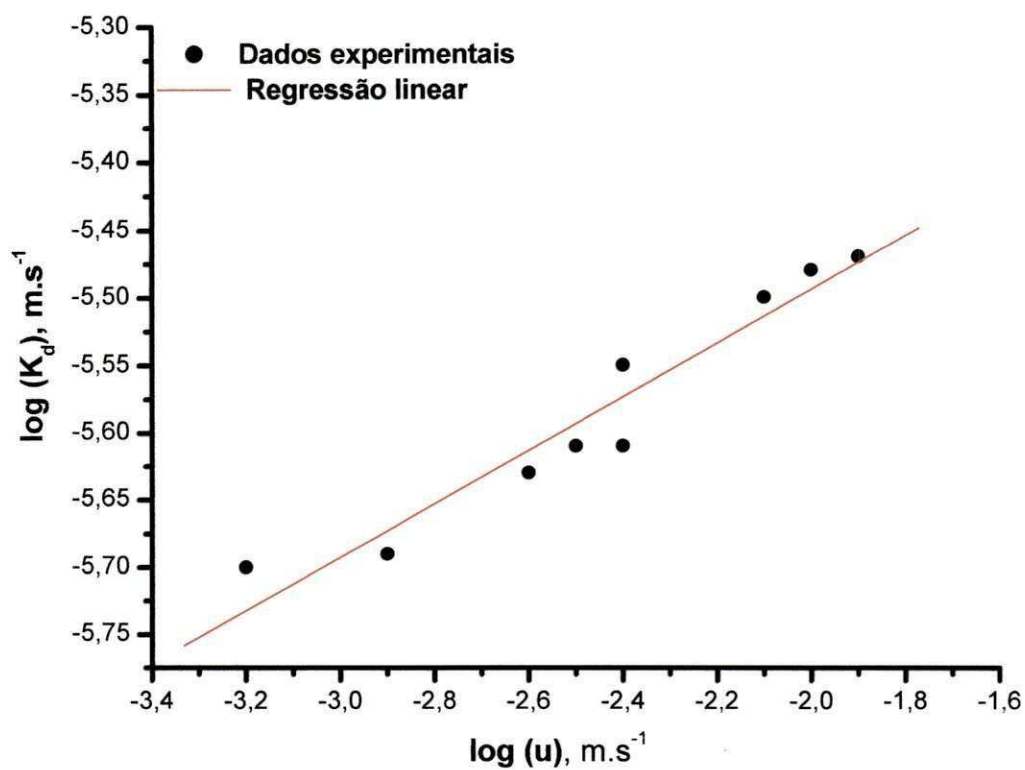


Figura 26: Curva linearizada do coeficiente de transferência de massa em função da velocidade do eletrólito (u).

A correlação empírica que representa os dados experimentais, do coeficiente médio de transferência de massa e a velocidade de alimentação do eletrólito no reator eletroquímico com eletrodos de aço-316 e DSA[®] e configuração perpendicular, com um coeficiente de correlação quadrado igual a $R^2=0,98$. Pode ser visualizada na Equação 52:

$$K_d = 8 \cdot 10^{-6} \cdot u^{0,2} \quad (52)$$

6.5 Correlação empírica do sistema

A partir da curva linearizada representada na Figura 26 e da correlação empírica apresentada pela Equação 52 pode-se verificar que, o sistema em estudo está sob regime de escoamento laminar, pois o expoente do número de Reynolds mostrou-se inferior a 0,5 (COEURET, 1975; RALPH, *et. al.* 1996 e ZAKI *et al.* 2005). Este valor mostra que o fluxo líquido do sistema em estudo, caracteriza-se pela atuação intensa de forças viscosas em relação às forças inerciais, caracterizando o regime de escoamento laminar. Neste regime de escoamento mostra que as linhas de fluxo são estáveis, na medida em que as camadas do líquido deslizam umas sobre as outras de uma forma regular. A correlação empírica para um fluido Newtoniano ($c=1/3$) resultante é a seguinte:

$$Sh=4,82.Re^{0,25}.Sc^{1/3} \quad (53)$$

Com faixa válida de Reynolds entre $12,60 < Re < 158,0$, um número de Schmidt igual a 9025 e com coeficiente de correlação igual a $R^2 = 0,98$.

6.6 Correlação empírica da célula eletroquímica comparada com a literatura

A Figura 27 representa a comparação da correlação empírica da modelagem do reator cilíndrico de configuração perpendicular (curva g), com as correlações da literatura apresentadas na Tabela 2 do Capítulo 2.

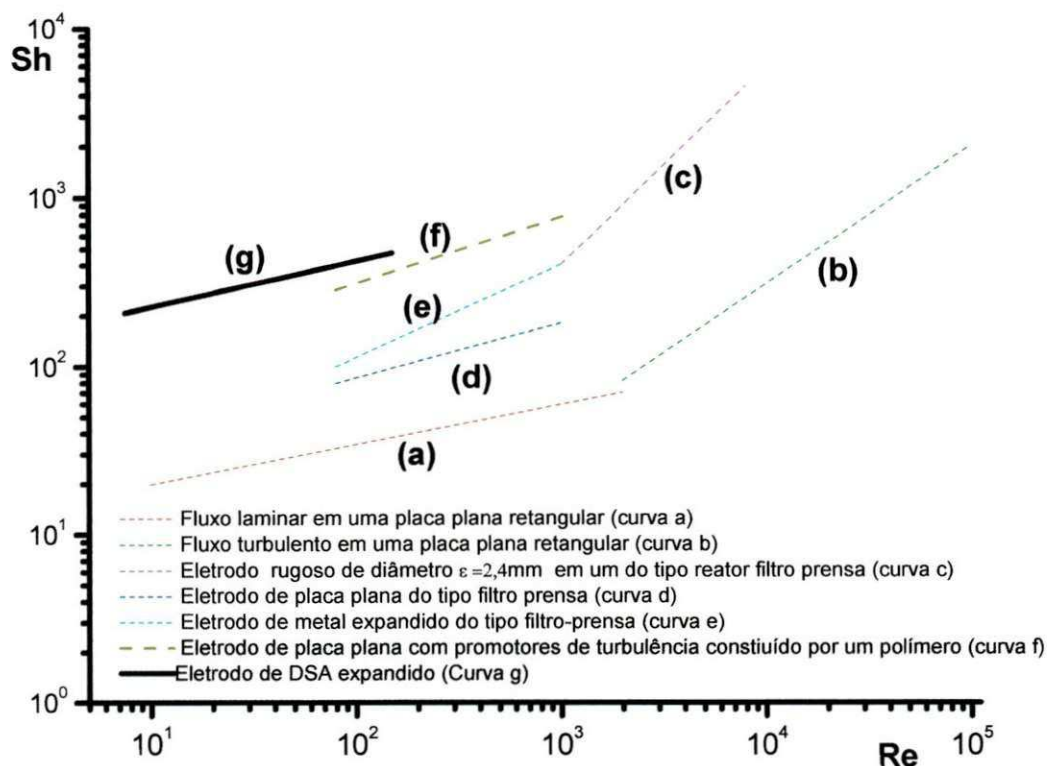


Figura 27: Comparação da correlação experimental com as correlações da literatura expressa pelo número de Sherwood (Sh) em função do número de Reynolds (Re).

A partir da análise do perfil das correlações representadas da Figura 27 é possível verificar que, o perfil da curva g do reator aproximou-se melhor da correlação de um fluido completamente desenvolvido em um reator do tipo filtro-prensa, operando em regime laminar, pois a correlação proposta apresenta o mesmo perfil da correlação representada pela curva a, em outras palavras a correlação do presente trabalho está em condições fisicamente semelhantes, embora a correlação do presente estudo esteja sob a ação de forças viscosas mais intensas do que a correlação do reator do tipo filtro-prensa representa pela curva a. Esse efeito reflete consideravelmente no valor do número adimensional de Schmidt. No caso do presente trabalho o número de Schmidt está trabalhando a 9025 e da correlação do reator do tipo filtro-prensa em uma faixa compreendida entre $2850 < Sc < 5140$.

Comparando a correlação representada pela curva g com as curvas b e c é possível verificar que, a curva da correlação do reator eletroquímico de geometria cilíndrica está bem distanciada das correlações escoamento turbulenta completamente desenvolvida entre placas plana paralelas (curva b) e o escoamento em um eletrodo de superfície rugosa (curva c). Essa diferença pode ser atribuída, porque o reator em estudo trabalha em condições de regime hidrodinâmico laminar ($Re < 2000$), diferentemente dos reatores comparados que estão em condições de regime hidrodinâmico turbulento ($Re > 2000$). Como também a diferença de perfil destas curvas pode está relacionada à composição da superfície do material catódico rugosa, que promove uma maior turbulência na superfície do eletrodo, favorecendo no aumento da transferência de massa e proporcionando um rápido deslocamento dos íons ferricianetos de potássio do seio da solução até superfície do eletrodo.

Analisando a correlação desse trabalho (curva g) com as do escoamento em um metal expandido (curva d), placa plana (curva e) e da placa plana com promotores de turbulência (curva f) é possível observar que, não apresentam os mesmos perfis, embora todas as correlações estejam trabalhando, em condições hidrodinâmicas semelhante (regime laminar). Esta diferença pode ser atribuída à rugosidade da placa de DSA[®] expandida, que promove uma maior turbulência, contribuindo a uma maior transferência de massa, comparada com a curva d (eletrodo de placa plana) e a curva e (eletrodo de metal expandido), que possui uma menor rugosidade em relação a superfície da placa de DSA[®] expandida.

Já com relação à comparação da curva g, a placa de DSA[®] expandida com a curva f de uma placa plana com promotores de turbulência é possível observar que, o material catódico de placa plana constituída por um polímero gera na interface eletrodo/eletrólito maior turbulência, favorecendo a transferência de massa.

7. CONCLUSÕES

De acordo com a análise e discussão dos resultados, conclui-se que:

- Os resultados experimentais do estudo da transferência de massa em um reator eletroquímico com eletrodos comerciais: o DSA[®] (eletrodo de trabalho) e aço-inox 316 (contra eletrodo), de configuração de fluxo perpendicular ("flow-by"), evidenciou que o valor do expoente para o número de Reynolds encontrado pela modelagem é compatível com o regime de escoamento laminar encontrado para o sistema em análise.
- A comparação da modelagem estabelecida do reator em estudo com à literatura dos reatores do tipo filtro-prensa foi possível verificar que, o perfil da curva da correlação empírica proposta se aproximou melhor a de um fluxo completamente desenvolvido entre placa plana paralelas em um reator do tipo filtro-prensa trabalhando em regime laminar.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Fazer o uso da fluidodinâmica computacional para a modelagem desse reator (CFD);
- Aplicar o processo eletroquímico no tratamento de um efluente sintético da indústria têxtil
- Caracterização do processo de oxidação eletroquímica direta e indireta de um corante sintético. A partir da determinação experimental da taxa de remoção do corante, $X_{A,t=t'}$, em função do tempo de eletrólise (t);
- Fazer a comparação da taxa de remoção experimental dos dois processos (eletrólise direta e indireta), $X_{A,t}^{PFR}$, deduzida a partir de um balanço de massa em um processo com recirculação do eletrólito, através de um reator "Plug-Flow", com a taxa de reação eletroquímica sob influência do regime de controle difusional (trabalho já desenvolvido no presente estudo). A partir da Utilização do seguinte modelo do reator do tipo "Plug Flow":

$$X_{A,t}^{PFR} = 1 - \frac{C_{A,t=t'}}{C_{AO}} = \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{t_T}\right) \right] \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{K_d \cdot A_e \cdot t_R}{V_R}\right) \right]$$

onde,

$X_{A,t}^{PFR}$ é a taxa de remoção do corante para um tempo qualquer de remoção, %

$C_{A,t=t'}$ é a concentração do corante em um tempo qualquer de remoção, g. L⁻¹;

C_{AO} é a concentração do corante antes da eletrólise, g. L⁻¹;

t é o tempo total de operação do reator, s;

t_R é o tempo de residencia da solução no reator, s;

t_T é o tempo de residência da solução no tanque de reciclo, s;

A_e é a área ativa do eletrodo de trabalho, m²;

K_d é o coeficiente de transferência de massa, m. s⁻¹;

V_R é o volume do reator, m³

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE, I.I.T. Influência da geometria catódica sobre a transferência de massa e potencial catódico durante a eletrólise da água em meio alcalino. Dissertação apresentada a Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, Brasil, 2006.

BERTAZZOLI, R.; RODRIGUES, C.A.; DALLAN, E.J.; FUKUNAGA, M.T.; LANZA, M.R.V.; LEME, R.R.; WIDNER, R.C. Mass Transport Properties of A Flow-Through Electrolytic Reactor Using a Porous Electrode: Performance and Figures of Merit for Pb(II) Removal. **Journal of Chemical Engineering**, v. 15, n. 4, 1998.

BIRD, R.B.; STEWART, W.E.; LIGHTFOOT, E.N. Fenômenos de Transporte. 2ª Ed. São Paulo: Livros Técnicos Científicos. S.A, 2004.

BRASILEIRO, I.M.N. Tecnologia eletroquímica aplicada na degradação de poluentes da indústria de petróleo. Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processo da Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, Brasil, pp. 33-71, 2006.

CATANHO, M.; MALPASS, G.R.P.; MOTHEO, A.J. Photoelectrochemical treatment of the dye reactive red 198 using DSA[®] electrodes. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.62, pp.193-200, 2006.

CARTA, R.; PALMAS, S.; POLCARO, A. M; TOLA, G. Behaviour of a carbon felt flow by electrodes Part I: Mass transfer characteristics. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, pp. 793-798, 1991.

CARLSSON, L.; SANDEGREN, B.; SIMONSSON, D.; RIHOUSKY, M. J. **Electrochem. Soc.** v.130, p.342, 1983.

COEURET, F. Introduction a la ingeniería Electroquímica. Volume II, 1ª edição, Editorial Reverté S.A., cap. 3 e 4, pp. 55-94, Barcelona, 1992.

COEURET, F. L' Electrode Poreuse Percolante (EPP) - I Transfert de Matiere en Lit Fixe. **Electrochimical Acta**, v. 21, pp.185-193, 1975.

DELANGHE, B.; TELLIER, S.; ASTRUC, M. Mass Transfer to a carbon or graphite felt Electrode. **Electrochimica Acta**, n.9, v. 35, pp. 1369-1376, 1990.

GARNER, F. H.; KEEY, R. B. **Chem.Engng Sci**, v.9, p.119, 1958.

GOODRIDGE, F.; MAMMOOR, G. M.; PLIMLEY, R. E. **I.Chem. E. Symp. Ser.**, v.98, p.61, 1986.

HAMMOND, J. K.; ROBINSON, D.; WALSH, F. C. **Dechema Monograph**, v.123, p.279, 1991.

JOLLS, K. R. e HANRATTY, T. J. **A.I.C.H.E.J.**, n.2, v.15, p.199, 1969.

KASAOKI, S.; NITTA, K. **Kagaku Kogaku**, v.33, p.1231, 1969.

LANGLOIS, S.; Thèse de Doctorat de l' Université de Rennes, 1988.

LINTON,W.H. ; SHERWOOD,T.K. ;**Chem.Prog.** v.46, p.258, 1950.

MARRACINO J. M.; COEURET, F.; LANGLOIS, S. A first investigation of flow-through porous electrodes made of metallic felts or foams. **Electrochimica acta**, n.9, v. 32, pp.1303-1309, 1987.

MALPASS, G.R.P.; MIWA, D.W.; MORTARI,D.A.;MACHADO,S.A.S. e MOTHEO,A.J. Decolorisation of real textile waste using electrochemical techniques: Effect of the chloride concentration. **Water Research.** v.41,pp.2969-2977, 2007.

MOBARAK, A.A. ; ABDO,M.S.E. ;HASSAN ; SEDAHMED, G.H. Mass transfer behaviour of a flow-by fixed bed electrochemical reactor composed of a vertical stack of screens under single and upward two phase flow. **Journal of Applied Electrochemistry.** v. 30, pp. 1269-1276, 2000.

RAGNINI, C.A.R.; DI IGLIA, R.A. ;BIZZO,W. ; BERTAZZOLI, R. ;Recycled niobium felt as an efficient three-dimensional electrode for electrolytic metal ion removal. **Water Research**, v.34, n.13, pp.3269-3276, 2000.

RALPH, T. R.; HITCHMAN, M.L.; MILLINGTON, J.P.; WALSH,F.C. Mass transport in a filterpress reactor and its Enhancement by turbulence promoters. **Electrochimica acta**, v. 41, n. 4, pp. 591-603, 1996.

ROMA,W. N. L.; Fenômenos de Transporte para Engenharia, 2ª Ed. São Carlos: RiMa, 2006.

SCHMAL, D.; VAN ERKEL, J.; VAN DUIN, P. J. Mass transfer at carbon fibre electrodes. **Journal of applied electrochemistry** ;v.16, pp.422-430,1996.

SIMONSSON, D. A. Flow-by packed-bed electrode for removal of metal ions from waste waters. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.14, n.2, pp.595-604, 1984.

SOLTAN, E.A.; NOSIER, S.A.; SALEM, A.Y.; MANSOUR, A.S.; SEDAHMED, G.H. Mass transfer behavior of a flow-by fixed bed electrochemical reactor under different hydrodynamic conditions. **Chemical Engineering Journal**, v.91, pp 33-44, 2003.

PANIZZA, M.; BARBUCCI, A.; RICOTTI, R.; CERISOLA, G. Electrochemical Degradation of methylene blue. **Separation Purification Technology**, v.54, pp.382-387, 2007.

WALSH, F.C. A first course in electrochemical engineering. The electrochemical Consultancy. England, pp. 77-169, 1993.

WRAGG, A. A.; LEONTARITIS, A.A; **Dechema Monograph**, v.123, p.345, 1991.

WILSON, E.; GEANKOPLIS, C. **Ind.Engng Chem.Fundls**, n.5, v.9, 1966.

WILLIAMSON, J.E.; BAZAIRE, K. E.; GEANKOPLIS, C.J. **Ind. Engng Chem. Fundls**, v.2, p. 126, 1963.

VILAR, E. O.; COEURET, F. Mass transfer to flow-through thin porous electrodes under laminar flow. **Electrochimica Acta**. n.5, v. 40, pp.585-590, 1995.

VILAR, E. O. Transfert de Matière entre un fritté métallique et un liquide- application aux electrodes poreuses percolées. Tese de Doutorado apresentada à ENSCRI, Rennes, França, 1996.

ZAKI, M.M.; NIRDOSH, I. ;SEDAHMED,G.H. Mass transfer inside conical cavities under transverse laminar flow. **Chemical Engineering and Processing**, v.44, pp.1306–1311, 2005.

ANEXOS

ANEXO A: CÁLCULOS DA ANÁLISE DIMENSIONAL E SEMELHANÇA

A análise dimensional é um meio para simplificação de um problema físico empregando a homogeneidade dimensional para reduzir o número de variáveis de análise. A análise dimensional é particularmente útil para: apresentar e interpretar dados experimentais; problemas difíceis de ser resolvidos com a solução analítica; estabelecer a importância relativa de um determinado fenômeno e a modelagem física (BIRD, 2004 e ROMA, 2008).

A análise dimensional de um dado fenômeno físico qualquer onde ocorre, por exemplo, o transporte simultâneo de pelo menos duas grandezas expressivas (movimento, massa e/ou calor), estabelece relações (grupos) adimensionais onde é possível se investigar através da similaridade hidrodinâmica e geométrica, o comportamento de um protótipo a partir de um modelo reduzido e vice-versa. Em outras palavras, realizar o “scale-up” ou “scale-down” do reator.

No estudo de análise dimensional normalmente utiliza-se o teorema π de Buckingham, que organiza os passos para assegurar homogeneidade dimensional do sistema em estudo (BIRD, 2004; ROMA, 2006).

Teorema dos π de Buckingham

Para o problema físico do presente estudo no qual um parâmetro de interesse é uma função de $n-1$ parâmetros independentes, é possível escrever a seguinte relação:

$$q_1 = f(q_2, q_3, \dots, q_n) \quad (\text{a.1})$$

Pode-se expressar esta mesma relação de uma forma alternativa:

$$g = f(q_2, q_3, \dots, q_n) = 0 \quad (\text{a.2})$$

O Teorema dos π de Buckingham expressa que dada uma relação entre n parâmetros da forma da Equação (a.2), então, os n parâmetros podem ser agrupados em $n-m$ razões independentes adimensionais, ou parâmetros, os quais podem ser expressos da seguinte forma:

$$G = f(\pi_1, \pi_2, \dots, \pi_{n-m}) \quad (\text{a.3})$$

$$\pi_1 = G_1(\pi_2, \pi_3, \dots, \pi_{n-m}) = 0 \quad (\text{a.4})$$

A análise dimensional de um problema físico é executada em três fases principais: a primeira é a listagem dos parâmetros envolvidos, a segunda é a aplicação do teorema π e a terceira é a relação funcional entre os grupos π (experimentalmente).

Para aplicação dos grupos adimensionais seis etapas são necessárias:

Passo 1: a listagem de todos os parâmetros envolvidos n ;

Passo 2: a seleção de um conjunto de dimensões fundamentais m {M (massa), L (comprimento) e t (tempo)};

Passo 3: a seleção dos parâmetros repetitivos (seu número é igual ao número de dimensões primárias ou fundamentais m), no entanto sua escolha depende do experimentador;

Passo 4: a determinação do número de equações dimensionais combinando-as com os parâmetros repetitivos da etapa 3 de maneira a formar $(n-m)$ grupos adimensionais;

Passo 5: a resolução das Equações para obter os grupos adimensionais;

Passo 6: a verificação se cada grupo obtido é adimensional.

Análise Dimensional do sistema em estudo

Os parâmetros considerados do sistema em estudo de um reator de geometria tubular do tipo "PLUG-FLOW" (ilustrado na Figura A1) são os apresentados na Tabela A1.

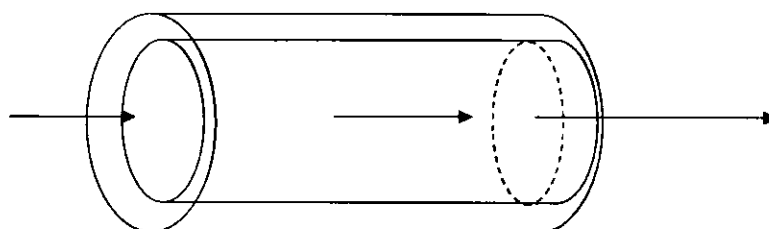


Figura A1: Representação esquemática de escoamento do fluido em um canal.

A Tabela A1 apresenta os parâmetros envolvidos na análise dimensão do sistema cilíndrico, representado na Figura A1.

Tabela A 1: Representação dos parâmetros envolvidos na análise dimensão do sistema em estudo e as dimensões das grandezas.

Parâmetros	Dimensão	Classe
Diâmetro hidráulico do tubo (D)	(m)	Propriedade geométrica
Massa específica do fluido (ρ)	(Kg/m ³)	Propriedade do fluido
Viscosidade do fluido (μ)	(Kg/m.s)	Propriedade do fluido
Velocidade do fluido (u)	(m/s)	Fluidodinâmica
Difusão molecular (D_A)	(m ² .s ⁻¹)	Transferência de massa
Coefficiente de transferência de massa (K_d)	(m/s)	Transferência de massa

Seguindo as etapas da metodologia da análise dimensional apresentada anteriormente. A princípio foram consideradas todas as variáveis dependentes entre si do sistema em estudo citadas na Tabela A1, observa-se um total de 6 variáveis (n), sendo três de dimensões fundamentais (kg,m,s), desta forma tem-se um total de números adimensionais: $m = n - 3 = 3$.

Em seguida escolhe-se três variáveis que deverão ser repetidas e as outras três, correspondem aos parâmetros que deverão ser variados.

Para este sistema específico as variáveis repetidas são: coeficiente de difusão (D_A), massa específica do fluido (ρ) e diâmetro hidráulico do tubo do reator (D). Enquanto que os parâmetros variados foram: coeficiente de transferência de massa (K_d), velocidade do fluido (u) e a viscosidade dinâmica (μ).

A determinação dos números de grupos adimensionais seguido da formulação das equações dimensionais. Como também a resolução do sistema de equações dimensionais e a verificação da adimensionalidade dos grupos π . Estas etapas serão descritas a seguir:

Formação dos grupos π :**Grupo adimensional π_1**

$$\pi_1 = f(D_A, \rho, D, K_d)$$

$$\pi_1 = \left(\frac{L^2}{T}\right)^a \cdot \left(\frac{M}{L^3}\right)^b \cdot (L)^c \cdot \left(\frac{L}{T}\right) = 1^0$$

Determinando os parâmetros ou coeficientes a, b e c do grupo π_1 , tem-se que:

$$M = b = 0$$

$$L = 2a - 3b + c + 1 = 0 \Rightarrow c = 1$$

$$T = -a - 1 = 0 \Rightarrow a = -1$$

Substituindo os coeficientes do grupo adimensional π_1 :

$$\pi_1 = \frac{D \cdot K_d}{D_A}$$

Grupo adimensional π_2

$$\pi_2 = \left(\frac{L^2}{T}\right)^d \cdot \left(\frac{M}{L^3}\right)^e \cdot (L)^f \cdot \left(\frac{M}{L \cdot T}\right) = 1^0$$

Determinando os parâmetros ou coeficientes d, e e f do grupo π_2 , tem-se que:

$$M = e + 1 = 0 \Rightarrow e = -1$$

$$T = -d - 1 = 0 \Rightarrow d = -1$$

$$L = 2e - 3e + f - 1 = 0 \Rightarrow f = 0$$

Substituindo os parâmetros do grupo adimensional π_2 :

$$\pi_2 = \frac{\mu}{\rho \cdot D_A} = \frac{v}{\mu} \Rightarrow S_c = \frac{v}{\mu}$$

Grupo dimensional π_3

$$\pi_3 = \left(\frac{L^2}{T}\right)^g \cdot \left(\frac{M}{L^3}\right)^h \cdot (L)^i \cdot \left(\frac{L}{T}\right) = 1^0$$

Determinando os parâmetros ou coeficientes g, h e i do grupo π_3 , tem-se que:

$$M = h = 0 \Rightarrow h = 0$$

$$L = 2g - 3h + i + 1 = 0 \Rightarrow i = 1$$

$$T = -g - 1 = 0 \Rightarrow g = -1$$

Substituindo os parâmetros do grupo dimensional π_3 :

$$\pi_3 = \frac{D \cdot \mu}{D_A}$$

Relacionando, tem-se que:

$$\frac{D \cdot u}{D_A} \div \frac{\mu}{D_A \cdot \rho} \Rightarrow \mathbf{Re} = \frac{D \cdot u \cdot \rho}{\mu}$$

Assim, como a correlação proposta que melhor representa o sistema de estudo é representada pela seguinte correlação:

$$\mathbf{Sh} = a \cdot \mathbf{Re}^b \cdot \mathbf{Sc}^c$$

Portanto, para o sistema de estudo a correlação empírica é expressa por:

$$\left(\frac{K_d \cdot D}{D_A}\right) = a \cdot \left(\frac{\rho \cdot u \cdot D}{\mu}\right)^b \cdot \left(\frac{v}{D_A}\right)^c$$

ANEXO B: CÁLCULOS DAS ÁREAS ELETROQUÍMICAMENTE ATIVA DOS ELETRODOS DE AÇO 316 E DSA[®]

Determinação da área ativa dos eletrodos de DSA[®]

A Figura B1 mostra as dimensões geométricas de uma amostra da placa de DSA[®] utilizada no presente estudo de transferência de massa. A partir da visualização da placa expandida de DSA[®] exposta à transferência de massa, a área ativa da amostra da placa pode ser calculada pela Equação (b.1).

Considerando quatro placas de DSA[®] com dimensões (1,86 X 2,30) cm², a qual corresponde a existência de 16 losangos com diâmetros: $d_M = 0,58$ cm e $d_N = 0,31$ cm e, que a transferência de massa é realizada em ambos os lados das placas, desta forma a área ativa é representada por:

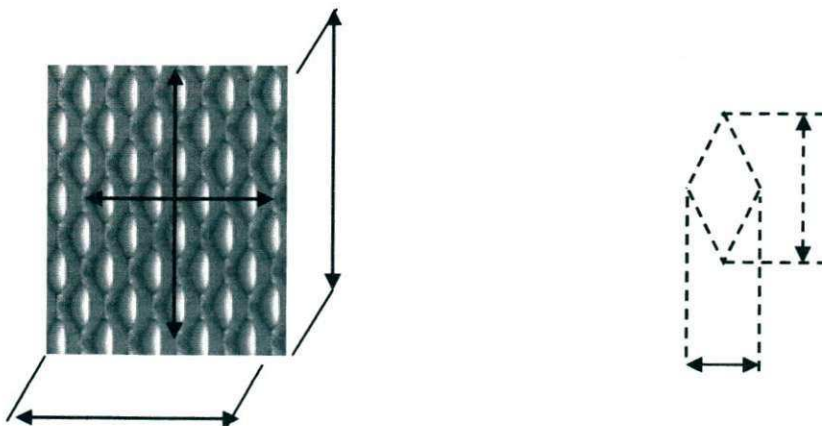


Figura B 1: Representação de uma amostra da placa de DSA[®] com área geométrica de 1,86 x 2,30 (cm²).

$$A_{\text{DSA}^{\circledR}} = (l_c \cdot H_c) \cdot 2 - \frac{(D_M \cdot D_N) \cdot L_P}{N} \quad (\text{b.1})$$

onde,

l_c é o comprimento da amostra da placa de DSA[®], m;

H_c é altura da amostra da placa de DSA[®], m;

L_P correspondem aos dois lados da placa exposta a transferência de massa, m;

N é o número de losângolos da amostra da placa, m;

D_M é diâmetro maior dos losângolos, m;

D_N é diâmetro menor do losângolos, m.

A Figura B.2 representa a dimensão real da placa de DSA[®] exposta à transferência de massa.

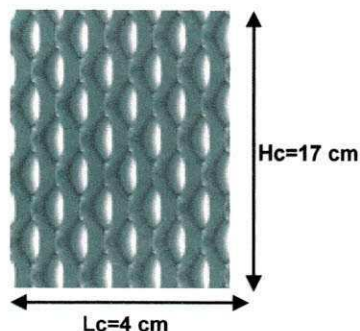


Figura B 2: Representação de uma placa comercial de DSA[®] com área geométrica de 4×17 (cm^2).

Sendo,

H_c é a altura da placa catódica, m;

L_c é o comprimento da placa catódica, m;

Relacionando a área eletroquimicamente ativa com as áreas geométricas dos quadriláteros representados pelas Figuras B.1 e B.2, tem-se que, a área eletroquimicamente ativa das quatro placas de DSA[®] expandida é:

$$A_{\text{DSA}^{\text{®}}} = 452,54 \text{ cm}^2$$

Determinação da área ativa dos eletrodos de aço-inox 316

A Figura B.3 representada a superfície de uma placa perfurada de aço-136 com área geométrica de $(4 \times 17) \text{ cm}^2$ utilizada no estudo de transferência de massa de um reator eletroquímico de configuração perpendicular e geometria cilíndrica, com eletrodos de aço 316.

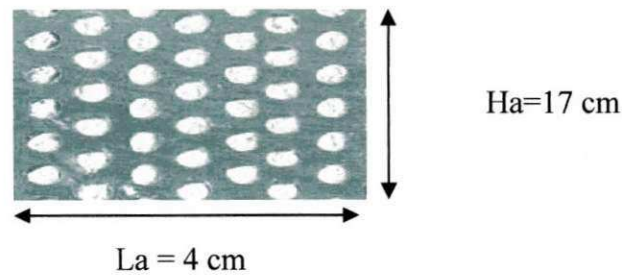


Figura B 3: Representação da superfície de uma placa perfurada de aço-316 utilizada como ânodo.

Considerando uma amostra da superfície com área geométrica (A_g de $5,55 \text{ cm}^2$) ilustrada na Figura B.4, tem-se:

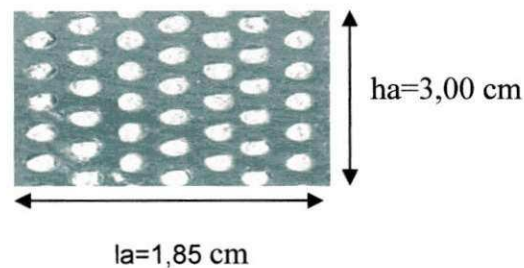


Figura B 4: Representação esquemática de uma amostra da placa de aço-316 utilizada como ânodo.

Segue o detalhamento do cálculo da área ativa dos eletrodos anódicos de aço 316, representada pela Equação (b.2).

$$A_{\text{aço-316}} = [(l_a \cdot h_a) \cdot N_p] - \left[\pi \cdot \left(\frac{D_f}{2} \right)^2 \cdot N_f \right] \quad (\text{b.2})$$

onde,

H_a é altura da placa catódica, m;

L_a é altura da placa anódica, m;

l_a é altura da amostra placa anódica, m;

h_a é altura da amostra placa anódica, m;

N_p corresponde ao número de lados da placa anódica exposta a transferência de massa;

N_f corresponde ao número de furos da amostra da placa anódica

D_f é o diâmetro de furos da amostra da placa anódica, m;

Sabendo que o diâmetro que cada furo da placa perfurada (D_f) é igual a 0,192 cm.

Então, a área da amostra de DSA[®] exposta a transferência de massa corresponde a:

$$A_{\text{aço-316}} = 10 \text{ cm}^2$$

Relacionando a área eletroquimicamente ativa com as áreas geométricas dos quadriláteros representados pelas Figuras B.3 e B.4, tem-se que, a área eletroquimicamente ativa das três placas perfuradas do eletrodo de aço-316 é igual a:

$$A_{\text{aço-316}} = 367,56 \text{ cm}^2$$