



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

IZABELLE LIZZIANE TEMÓTEO DE ALBUQUERQUE

**INFLUÊNCIA DA GEOMETRIA CATÓDICA SOBRE A TRANSFERÊNCIA DE
MASSA E POTENCIAL CATÓDICO DURANTE A ELETRÓLISE DA ÁGUA EM
MEIO ALCALINO**

Campina Grande, PB.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
LABORATÓRIO DE ENGENHARIA ELETROQUÍMICA**

IZABELLE LIZZIANE TEMÓTEO DE ALBUQUERQUE

**INFLUÊNCIA DA GEOMETRIA CATÓDICA SOBRE A TRANSFERÊNCIA DE
MASSA E POTENCIAL CATÓDICO DURANTE A ELETRÓLISE DA ÁGUA EM
MEIO ALCALINO**

Dissertação de Mestrado

Campina Grande, PB.

Influência da geometria catódica sobre a transferência de massa e potencial catódico durante a eletrólise da água em meio alcalino.

Izabelle Lizziane T. de Albuquerque

Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Operações e Processos.

ORIENTADORES: Dr. Eudésio Oliveira Vilar

Dra. Eliane Bezerra Cavalcanti



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

A345i Albuquerque, Izabelle Lizziane Teméteo de
2006 Influência da geometria catódica sobre a transferência de massa e potencial catódico durante a eletrólise da água em meio alcalino / Izabelle Lizziane Teméteo de Albuquerque. — Campina Grande, 2006.
105f.: il.

Referências.

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

Orientadores: Eudésio Oliveira Vilar e Eliane Bezerra Cavalcanti.

1— Produção de Hidrogênio 2— Transferência de Massa 3— Processo Eletroquímico 4— Geometria Catódica I— Título

CDU 546.11

Influência da geometria catódica sobre a transferência de massa e potencial catódico durante a eletrólise da água em meio alcalino

Izabelle Lizziane T. de Albuquerque

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

Campina Grande, 07 de novembro de 2006.

BANCA EXAMINADORA



Flora Nelly Bravo de Nahui, Dra., UAMG/UFCG

Examinadora Externa



Marcio Henrique dos Santos Andrade, Dr.

Examinador Externo, BRASKEM S/A UCS – AL



Severino Rodrigues Farias Neto, Dr., UAEQ/UFCG

Examinador Interno



Eliane Bezerra Cavalcanti, Dra., PROSET/CNPQ/UFCG

Orientadora



Eudésio Oliveira Vilar, Dr., UAEQ/UFCG

Orientador

**Aos meus pais, Leny e Carlos;
Aos meus irmãos Allysson e Ivna e;
Ao meu noivo Fernando;
Dedico mais essa conquista.**

Agradecimentos

Gostaria previamente de agradecer a todos aqueles que contribuíram de forma indireta, quer seja na forma de um comentário, crítica ou sugestão sobre o conteúdo do presente trabalho.

Inicialmente agradeço aos meus pais, Carlos Augusto e Leny por ter-me proporcionado às condições necessárias para a conclusão dos meus estudos, e pelos incentivos nos momentos de maior dificuldade durante todos estes anos.

Agradecimento especial ao meu noivo Fernando Dias, por ter me apoiado durante todo esse percurso.

Agradeço, aos meus orientadores, Prof. Dr. Eudésio Vilar e Dra. Eliane Cavalcanti, pela objetividade nas observações, discussões e críticas, além da ajuda para analisar dados. Sou grata.

Agradeço aos colegas, do Laboratório de Engenharia Eletroquímica (LEEQ) da Universidade Federal de Campina Grande, pelos momentos de diversão, em especial a Ilza e Kaline.

À Braskem por ter cedido o Dr. Marcio Henrique dos Santos Andrade.

Agradeço a todos que leram esta dissertação, pelos comentários e sugestões.

A todos MUITO OBRIGADA!

Izabelle L. T. de Albuquerque

RESUMO

A busca de geometrias que possibilitem o fácil desprendimento das bolhas de gás no processo da eletrólise da salmoura visando aumentar a eficiência dos processos eletroquímicos desperta interesse por parte de muitos pesquisadores. Este trabalho tem como objetivo principal o estudo experimental da transferência de massa e a queda de potencial catódico para duas diferentes geometrias, placa perfurada e tela, da liga comercial SAE 1020 utilizada em processos eletroquímicos industriais. Neste estudo foi utilizada uma célula eletroquímica em escala de bancada para produção de cloro-soda pelo processo a diafragma possuindo dois compartimentos separados por um diafragma composto de amianto e polímero SM2. Os eletrodos utilizados foram do tipo DSA[®] para o ânodo e como cátodo a liga SAE 1020. O estudo da transferência de massa foi realizado através da determinação do coeficiente médio de transferência de massa combinado durante a geração de hidrogênio utilizando o método voltamétrico com os seguintes parâmetros operacionais: vazão de alimentação variando entre 2×10^{-6} e $8 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; tempo de eletrólise de 20 minutos e intensidade de corrente aplicada de 13 A (equivalente à utilizada industrialmente). As medidas experimentais de potencial catódico foram tomadas em relação ao eletrodo de referência Hg/HgO/NaOH, (1,0 M) para várias densidades de corrente. Dentro das condições deste trabalho pode-se concluir que para se obter uma maior transferência de massa as duas geometrias são favoráveis, dependendo da velocidade de percolação de trabalho. Com relação à redução de potencial catódico a geometria do tipo tela apresentou uma maior redução.

ABSTRACT

The search of geometries that make possible the easy detachment of bubbles of hydrogen in the process from brine electrolysis seeking to increase the efficiency of the electrochemical processes wakes up interest on the part of many researchers. This work has as main objective the experimental study of the mass transfer and the reduction of cathodic potential for two different geometries, perforated plate and screen, of the commercial alloy SAE 1020 used in industrial electrochemical processes. In this study a cell electrochemistry was used in scale of having supported for soda - chlorine production for the process to diaphragm with two separate compartments for a diaphragm composed by asbestos and polymer SM2 with electrodes of DSA[®] for the anode and as cathode the alloy SAE 1020. The study of the mass transfer was accomplished through the determination of the medium coefficient of mass transfer combined using the voltametric method with the following operational parameters: feeding flow varying between 2×10^{-6} and 8×10^{-6} ml.min⁻¹; time of electrolysis of 20 minutes and intensity of applied current of 13 A (equivalent used her industrially). The experimental measures of cathodic potential were taken in relation to the reference electrode Hg/HgO/NaOH, (1,0 M) for several current densities. Inside of the conditions of this work it can be concluded that to obtain a better mass transfer the two geometries are favorable, depending on the percolating velocity of work. With relation to the reduction of cathodic potential the geometry of the type screen presented a larger reduction.

ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO 1	19
1 INTRODUÇÃO	19
1.1 Motivação	19
1.2 Objetivo geral.....	20
1.3 Objetivos específicos	20
CAPÍTULO 2	21
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1 Processo de produção de cloro – soda pelo processo a diafragma	21
2.2 Aspectos gerais da eletroquímica	23
2.2.1 Fatores que afetam uma reação eletroquímica	23
2.2.1.1 Sobrepotencial do eletrodo	24
2.2.1.2 Material do eletrodo	27
2.2.1.3 Geometria catódica.....	28
2.3 Transporte de massa e condições hidrodinâmicas.....	28
2.3.1 Transporte de massa na ausência de bolhas de gás	31
2.3.2 Transporte de massa na presença de bolhas de gás.....	33
2.3.3 Condições hidrodinâmicas	35
CAPÍTULO 3	38
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	38
3.1 Mecanismos de transporte das bolhas de gás.....	38
3.2 Comportamento das bolhas no processo de desprendimento.....	41
3.3 Influência da geometria eletródica no desprendimento das bolhas de gás.	43
3.4 Efeito da evolução de gás na transferência de massa	44
CAPÍTULO 4	49
4 MATERIAIS UTILIZADOS E PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	49

4.1 Materiais utilizados	49
4.1.1 Reator eletroquímico	49
4.1.2 Eletrólito	50
4.1.3 Eletrodos	51
4.1.3.1 Ânodo	51
4.1.3.2 Cátodo	52
4.1.3.3 Referência	53
4.2 Metodologia	53
4.2.1 Deposição do diafragma	53
4.2.2 Determinação do coeficiente médio de transferência de massa combinado utilizando o método voltamétrico	55
4.2.3 Titulação amperométrica	58
4.2.4 Determinação do potencial catódico	60
4.2.5 Modelagem empírica.....	61
CAPITULO 5.....	63
5 ANÁLISE DOS RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
5.1 Dados de deposição dos diafragmas.....	63
5.2 Coeficiente médio de transferência de massa combinado.....	64
5.2.1 Comparação dos resultados experimentais para transferência de massa com a literatura	70
5.3 Modelagem matemática.....	73
5.3.1 Comparação da modelagem matemática com a literatura	75
5.4 Potenciais catódicos	77
5.4.1 Comparação dos potenciais catódicos com a literatura	80
CONCLUSÕES	82
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	84
ANEXO 1 – Cálculo da área da tela.....	88
ANEXO 2 – Método para calcular o coeficiente de permeabilidade.....	90
ANEXO 3 - Cálculo da área aberta	94

ANEXO 4 – Resultados experimentais para o coeficiente médio de transferência de massa combinado	96
ANEXO 5 – Metal expandido estudado por Elsner (1984).....	102
ANEXO 6 – Cálculos da análise dimensional.....	103
ANEXO 7 – Fotos.....	105

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1 - Produção eletrolítica de soda e cloro pelo processo a diafragma (Andrade, 2000).	21
Figura 2-2 - Fatores que afetam na reação do eletrodo (Adaptado de Walsh, 1993).	23
Figura 2-3 - Componentes de potencial de uma célula eletrolítica típica em função da distância dos eletrodos (Adaptado de Walsh, 1993).	25
Figura 2-4 - Variação da corrente em função do sobrepotencial para uma polarização catódica sobre um eletrodo (Bard e Faulkner, 1980).	26
Figura 2-5 - Formação da cortina de gás em um eletrodo plano (Viana, 2005).	28
Figura 2-6 - Reação de redução eletroquímica (Adaptado de Coeuret, 1992).....	29
Figura 2-7 - Curva da corrente em função do potencial (Coeuret, 1992)	30
Figura 2-8 - Configuração do tipo transversal para o sentido da alimentação de um reator.	35
Figura 2-9 – Configuração do tipo paralela para o sentido da alimentação do reator - empregada no presente trabalho.	36
Figura 2-10 - Regimes de escoamento (Edvaldo Ângelo, 2006).	37
Figura 3-1 - Evolução de gás em “zero gap cell”: (a) de acordo com Hofmam e (b) de acordo com Dinkelacker (Kienzlen <i>et al.</i> , 1994).	38
Figura 3-2 – Representação da coalescência das bolhas (Cavalcanti, 2003).....	41
Figura 4-1 - Esquema da célula de trabalho.....	49
Figura 4-2 – Montagem do sistema experimental.	50
Figura 4-3 – Disposição do DSA [®] expandido.....	51
Figura 4-4 - Disposição do cátodo e suas geometrias.	52
Figura 4-5 - Eletrodo de referência utilizado nos experimentos.	53
Figura 4-6 – Montagem experimental para a deposição dos diafragmas de amianto e SM2.....	54
Figura 4-7 – Sistema experimental para titulação amperométrica.	59
Figura 4-8 – Montagem experimental para determinação do potencial catódico.	60
Figura 5-1 – Polarograma de I versus P para vários volumes adicionados de cloreto de cobalto antes da eletrólise para a geometria placa perfurada ($T = 27^{\circ}\text{C}$, $v_{\text{varredura}} = 5 \text{ mV/s}$ e $I = 13 \text{ A}$)	64

Figura 5-2 - Polarograma de I versus P para vários volumes de cloreto de cobalto adicionado na condição de $T = 27^{\circ}\text{C}$, $v_{\text{varredura}} = 5 \text{ mV/s}$, $Q_v = 2 \text{ ml/min}$ e $I = 13 \text{ A}$ para a geometria placa perfurada.	65
Figura 5-3 - Curva de intensidade de corrente limite em função dos volumes de CoCl_2 adicionado – Ponto de equivalência.....	65
Figura 5-4 - Variação de $\overline{k_d^*}$ em função da velocidade de percolação para as duas geometrias.....	67
Figura 5-5 – Comportamento da evolução das bolhas de gás nas superfícies: (a) plana e (b) curva.	68
Figura 5-6 - Influência do sentido da velocidade de percolação para as geometrias placa perfurada e tela sobre o sentido da microconvecção provocada pela ascensão das bolhas. \rightarrow Vetor velocidade de percolação através do diafragma de amianto \Rightarrow Vetor velocidade devido à microconvecção originada pelo movimento de ascensão das bolhas.....	69
Figura 5-7 - Comparação entre os k_d^* encontrado na literatura (Elsner, 1984) e o presente trabalho.	71
Figura 5-8 - Variação de $\overline{k_d^*}$ (m/s) em função da velocidade de percolação para as duas geometrias – caso industrial.....	72
Figura 5-9 - Relação do $\log (\text{Sh}/\text{Sc}^{0,33})$ em função do $\log \text{Re}$ para as duas geometrias estudadas.....	74
Figura 5-10 - Comparação dos resultados experimentais com a literatura (Stephan e Vogt, 1978).....	77
Figura 5-11 - Gráfico do potencial catódico medido em função da densidade de corrente para a geometria placa perfurada vs Hg/HgO/NaOH (1M).....	78
Figura 5-12 – Gráfico do potencial catódico medido em função da densidade de corrente para a geometria tela vs Hg/HgO/NaOH (1M).....	79
Figura 5-13 - Perfil de comportamento do potencial catódico em função do tempo de eletrólise.....	80
Figura A- 1– Malha de fios cilíndricos.....	88
Figura A- 2– Experimento do coeficiente de permeabilidade.....	91
Figura A- 3- Log H versus Tempo.....	92
Figura A- 4 – Cálculos dos coeficientes de permeabilidade.....	93

Figura A- 5– Passo e espessura de um eletrodo do tipo: (a) placa perfurada e (b) tela.	94
Figura A- 6 - Variação de I versus P para vários volumes de cloreto de cobalto na condição de $Q_v = 4$ ml/min, $I = 13$ A, placa perfurada.	97
Figura A- 7 - Variação de I versus P para vários volumes de cloreto de cobalto na condição de $Q_v = 6$ ml/min, $I = 13$ A, placa perfurada.	97
Figura A- 8 - Variação de I versus P para vários volumes de cloreto de cobalto na condição de $Q_v = 7$ ml/min, $I = 13$ A, placa perfurada.	98
Figura A- 9 - Variação de I versus P para vários volumes de cloreto de cobalto na condição de $Q_v = 8$ ml/min, $I = 13$ A, placa perfurada.	98
Figura A- 10 - Variação de I versus P para vários volumes de cloreto de cobalto na condição inicial para geometria tela.	99
Figura A- 11 - Variação de I versus P para vários volumes de cloreto de cobalto na condição de $Q_v = 2$ ml/min, $I = 13$ A, tela.	99
Figura A- 12 - Variação de I versus P para vários volumes de cloreto de cobalto na condição de $Q_v = 4$ ml/min, $I = 13$ A, tela.	100
Figura A- 13 - Variação de I versus P para vários volumes de cloreto de cobalto na condição de $Q_v = 6$ ml/min, $I = 13$ A, tela.	100
Figura A- 14 - Variação de I versus P para vários volumes de cloreto de cobalto na condição de $Q_v = 7$ ml/min, $I = 13$ A, tela.	101
Figura A- 15 - Variação de I versus P para vários volumes de cloreto de cobalto na condição de $Q_v = 8$ ml/min, $I = 13$ A, tela.	101
Figura A- 16 - Material expandido estudado por Elsner (1984): (a) Material 1; (b) Material 2.....	102
Figura A- 17 - Dimensão característica do metal expandido estudado por Elsner (1984).....	102
Figura A- 18 - Experimento do coeficiente de permeabilidade.	105
Figura A- 19 - Imagem de um depósito do diafragma na placa perfurada.	105
Figura A- 20 - Foto da célula utilizada no presente trabalho.	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1 - Equações da literatura relacionadas ao estudo de transferência de massa.....	47
Tabela 4-1 - Propriedades da solução ferri/ferrocianeto de potássio a 27°C.	51
Tabela 4-2 - Áreas catódicas ativas calculadas através do programa <i>ImageTool</i>	53
Tabela 4-3 – Densidade de corrente para cada geometria.	61
Tabela 5-1 – Características do diafragma depositado.	63
Tabela 5-2 - Resultados de $\overline{k_d^*}$ obtidos para a geometria placa perfurada.	66
Tabela 5-3 - Resultados de $\overline{k_d^*}$ obtidos para a geometria tela.	66
Tabela 5-4 – Velocidade de percolação para cada geometria	67
Tabela 5-5 - Valores calculados para os números de Reynolds, Sherwood e Schimidt.....	74
Tabela 5-6 – Valores recalculados para os números de Reynolds e Sherwood.	76
Tabela 5-7 - Potenciais catódicos para a geometria placa perfurada.....	77
Tabela 5-8 - Potenciais catódicos para a geometria tela.....	78
Tabela 5-9 - Comparação de potenciais catódicos medidos para as duas geometrias.....	81
Tabela A- 1- Área aberta dos cátodos (o_p).....	95
Tabela A- 2 – Cálculos para o coeficiente médio de transferência de massa combinado.....	96
Tabela A- 3 - Características específicas do metal expandido.....	102

LISTA DE SÍMBOLOS

A	área ativa do eletrodo, m^2 .
A_{ab}	área aberta do eletrodo, m^2 .
A_g	área geométrica do cátodo, m^2 .
A_s	Área específica = A_g/V_s , m^{-1}
C_o	concentração do íon no seio da solução, $mol.m^{-3}$.
$C_{o(x=0)}$	concentração do íon na superfície do eletrodo, $mol.m^{-3}$.
C_i	concentração inicial do íon ferricianeto, $mol.m^{-3}$.
C_f	concentração final do íon ferricianeto, $mol.m^{-3}$.
\bar{C}	concentração média de ferricianeto, $mol.m^{-3}$.
$C_{amostra}$	concentração da amostra, $g.L^{-1}$.
C_{CoCl_2}	concentração do sal de cobalto adicionado, M.
C_4	diâmetro da esfera
d	Diâmetro de descolamento, μm .
D	coeficiente de difusão, $m^2.s^{-1}$
E	potencial aplicado, V.
E_{eq}	potencial de equilíbrio, V.
$E_{eletrodo}$	potencial do eletrodo, V.
E_{cel}	potencial de célula, V.
F	constante de Faraday = 96500 Coulomb/eq.
I	intensidade de corrente fornecida pela fonte, A.
I_d^g	intensidade de corrente difusional na presença de gás, A.
I_L	intensidade de corrente limite, L.

j	densidade de corrente, $A.m^{-2}$
j_{lim}	densidade de corrente limite, $A.m^{-2}$
$\overline{k_d}$	coeficiente médio de transferência de massa, $m.s^{-1}$.
$\overline{k_d^*}$	coeficiente médio de transferência de massa combinado, $m.s^{-1}$.
L_c	comprimento característico, adimensional.
m	massa de amianto depositado, g.
n	número de elétrons transferidos na reação.
N_i	taxa do fluxo de massa de uma espécie i qualquer, $mol.m^{-2}.s^{-1}$.
O_p	porcentagem de área aberta do eletrodo, %.
ρ	passo do eletrodo, mm.
P	pressão atmosférica = $101325 N.m^{-2}$
Q_v	vazão de alimentação, $ml.min^{-1}$.
R_Ω	queda ôhmica da célula, Ω .
R	constante dos gases = $8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$.
Re	número de Reynolds ($Re = V_g.d/A.v$)
\overline{Sh}	número de Sherwood ($\overline{Sh} = \overline{k_d^*}.d/D$)
\overline{Sc}	número de Schmidt ($\overline{Sc} = \nu/D$)
T	temperatura ambiente, K.
t	tempo de eletrólise, min,s.
v_i	velocidade de fluxo do eletrólito, $m.s^{-1}$.
v	velocidade de percolação, $m.s^{-1}$.
v_g	velocidade de evolução de bolhas de gás
V_c	volume do compartimento catódico, m^3 .
V_{CoCl_2}	volume de sal de cobalto adicionado, ml.
$V_{amostra}$	volume da amostra, ml.

V_s	volume do sólido, m^3 .
V_g	fluxo volumétrico das bolhas de gás, $m^3.s^{-1}$.
x	distância a ser percorrida, m.
w	espessura do eletrodo, mm.

Letras gregas

σ_i	mobilidade da espécie i na solução, $m^2.s^{-1}.V^{-1}$.
β	permeabilidade do diafragma depositado, cm^2 .
ρ	densidade do fluido, $kg.m^{-3}$.
ΔC	variação de concentração do íon ferricianeto, $mol.m^{-3}$.
ε	porosidade do cátodo.
δ	espessura da camada difusiva, mm.
ν	viscosidade cinemática, $m^2.s^{-1}$.
μ	viscosidade dinâmica, $kg.m^{-1}.s^{-1}$.
θ	fração da superfície coberta
η	sobrepotencial, V.
η_a	sobrepotencial anódico, V.
η_c	sobrepotencial catódico, V.

Abreviaturas

ADS ou DSA	Ânodo dimensionalmente estável
LPD	Laboratório de pesquisa e desenvolvimento
PTFE	Politetrafluoretileno
SAE	Society Automobile Engineering
UCS	Unidade de Cloro - Soda

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

Este capítulo descreve os principais motivos que levaram a realização deste trabalho bem como seus objetivos.

1.1 MOTIVAÇÃO

Nos reatores eletroquímicos, a eletricidade é um insumo relevante. De modo que as células devem ser bem projetadas a fim de minimizar o consumo de energia. Na maioria dos casos, a configuração geométrica dos eletrodos tem um papel importante no consumo energético destas células.

Nas operações industriais eletrolíticas com desprendimento de gás (como na produção de hidróxido de sódio e na eletrólise da água para obtenção de gás hidrogênio) são utilizados tradicionalmente eletrodos perfurados ou expandidos, pois o acúmulo das bolhas geradas sobre a superfície do cátodo bloqueia parte da sua área eletroquimicamente ativa, reduzindo a eficiência do processo, assim provocam um aumento na resistência à passagem de corrente elétrica do sistema e uma diminuição da transferência de massa na camada limite de concentração entre o eletrólito e o eletrodo.

Devido às dificuldades encontradas no processo da eletrólise da salmoura, provocadas pelas bolhas de gás geradas que ficam adsorvidas na superfície do eletrodo, tem-se cada vez mais procurado estudar geometrias que possibilitem o desprendimento das bolhas de gás visando aumentar a eficiência deste processo.

O desprendimento de gás sobre eletrodos vem sendo estudado extensivamente durante os últimos 40 anos. Nos anos 60, começou-se a dar atenção e estudar o desprendimento de bolhas em reatores eletroquímicos, através de estudos experimentais sobre a concentração de gás e sua influência no crescimento das bolhas junto ao eletrodo.

A presença de bolhas de gás na superfície do eletrodo causa um aumento na resistência ôhmica da camada do eletrólito adjacente à superfície do eletrodo, este aumento está relacionado ao volume de bolhas adsorvidas por unidade de superfície, provocando diminuição na cinética, porém na diminuição de transferência de massa na superfície.

A busca de geometrias que possibilitem o fácil desprendimento das bolhas de gás geradas visando aumentar a eficiência dos processos eletroquímicos despertou interesse por parte dos pesquisadores. O estudo da transferência de massa torna-se um desafio e motivou a realização deste trabalho, trazendo como resposta, uma geometria que minimize os gastos com energia nos processos eletroquímicos com geração de gás.

1.2 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo principal o estudo experimental da transferência de massa (iônica) e a queda de potencial catódico para diferentes geometrias, placa perfurada e tela, da liga comercial SAE 1020 utilizada em processos eletroquímicos industriais.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar a transferência de massa sob regime de controle difusional durante a produção de gás hidrogênio, utilizando a liga SAE 1020, sendo avaliadas em duas configurações geométricas: placa perfurada e tela;
- Modelar empiricamente e avaliar a geometria catódica mais adequada para o cátodo, que implique na redução da queda ôhmica na semi-célula;
- Correlacionar a influência da geometria catódica sobre a queda do potencial catódico.

CAPÍTULO 2

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O objetivo deste capítulo é apresentar uma base teórica para o trabalho experimental desenvolvido. Serão abordados assuntos como a produção de cloro – soda pelo processo à diafragma (processo estudado neste trabalho), aspectos gerais da eletroquímica e a transferência de massa.

2.1 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CLORO – SODA PELO PROCESSO A DIAFRAGMA

Na tecnologia de produção de cloro e soda cáustica por processo eletroquímico se obtêm o gás cloro no compartimento anódico e uma solução aquosa de hidróxido de sódio e gás hidrogênio no compartimento catódico a partir da eletrólise de uma solução aquosa de cloreto de sódio (salmoura) de concentração 320g/l.

As células de diafragma contêm um separador entre o ânodo e cátodo, composto de amianto puro ou aditivado com polímeros, que permite a passagem dos íons por migração iônica, mas reduz a difusão da hidroxila e mistura dos gases Cl_2 e H_2 , conforme Figura 2-1.

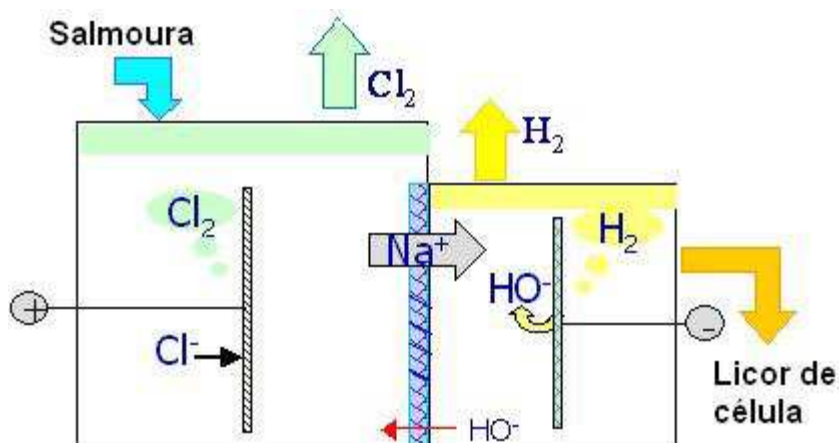


Figura 2-1 - Produção eletrolítica de soda e cloro pelo processo a diafragma (Andrade, 2000).

A salmoura ácida e aquecida, é alimentada no compartimento anódico das células onde, por ação da corrente elétrica, produz a liberação do cloro (Cl_2) e oxigênio (O_2) gasoso, segundo a reação:



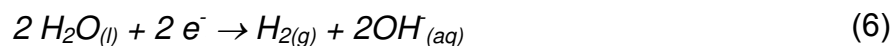
Uma parcela do cloro produzido no ânodo reage com a água presente na salmoura de alimentação até atingir o ponto de saturação para um pH do anólito na faixa de 3,5 a 4 devido à formação de ácido clorídrico (HCl) e hipocloroso (HClO), segundo a reação:



O HClO se dissocia em íons ClO^- que reagem com o HClO não dissociado para formar os íons ClO_3^- , seguindo as reações:

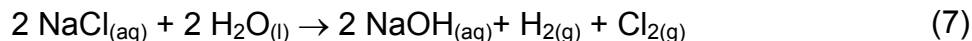


O Cl_2 e o O_2 liberados no ânodo borbulham na salmoura e vão em direção ao topo da célula. A salmoura saturada de Cl_2 e contendo íons Na^+ , ClO^- e ClO_3^- , flui para o compartimento catódico através do diafragma, onde o H_2 é liberado por decomposição eletrolítica da água no cátodo, segundo a reação abaixo:



Os íons Na^+ formam com os íons OH^- , ClO^- e ClO_3^- os produtos NaOH (principal), $NaClO_3$ e $NaClO$ (produtos secundários). A mistura destes produtos com NaCl não eletrolisado, em solução aquosa é denominada de licor de células.

Assim a reação global do processo é dada por:



Caso o desprendimento das bolhas de H_2 seja ineficiente, a migração dos íons de Na^+ através do diafragma se torna difícil, pois as bolhas de H_2 estão bloqueando a passagem e assim impedir, mas não totalmente, a formação do produto principal NaOH .

2.2 ASPECTOS GERAIS DA ELETROQUÍMICA

2.2.1 FATORES QUE AFETAM UMA REAÇÃO ELETROQUÍMICA

Muitas variáveis podem afetar a taxa de uma reação eletroquímica, como indicado na Figura 2-2. Portanto, em um estudo experimental é importante observar todos os parâmetros que influenciam nesta medida.

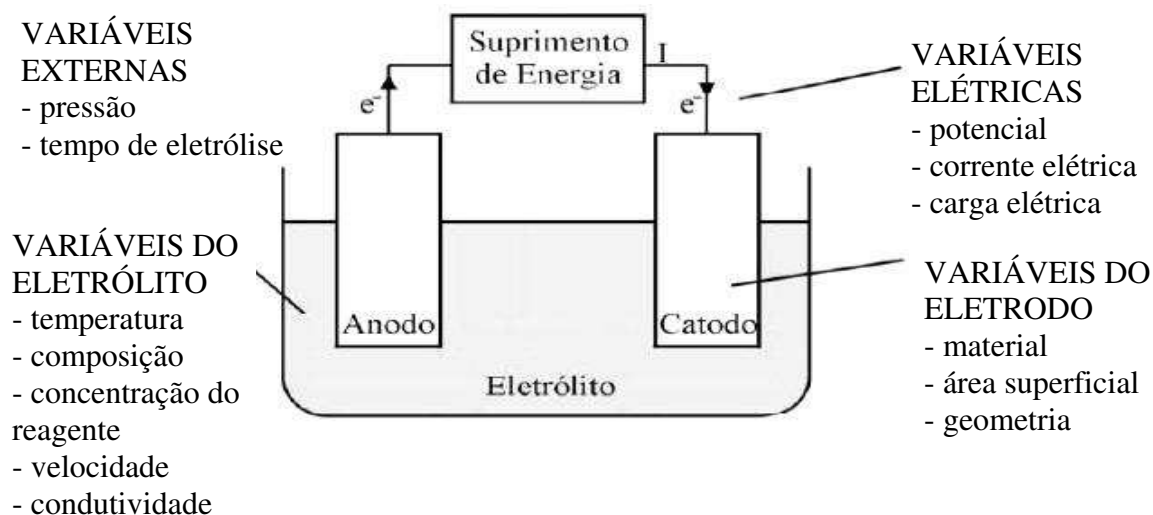


Figura 2-2 - Fatores que afetam na reação do eletrodo (Adaptado de Walsh, 1993).

O desempenho de um reator eletroquímico é determinado por interações complexas entre várias variáveis, dentre elas podem-se citar como principais para este estudo: sobrepotencial do eletrodo, velocidade do eletrólito e geometria do eletrodo.

2.2.1.1 SOBREPOTENCIAL DO ELETRODO

Quando uma corrente de elétrons flui em um eletrodo, que antes se encontrava em um potencial de equilíbrio (E_{eq}), tem-se um deslocamento do potencial dado por:

$$\eta = E_{eletrodo} - E_{eq} \quad (8)$$

onde:

η = sobrepotencial (V);

$E_{eletrodo}$ = potencial do eletrodo (V);

E_{eq} = potencial de equilíbrio (V).

Em geral, mesmo a baixas densidades de corrente ocorre um deslocamento do potencial de equilíbrio e sua magnitude depende das condições de trabalho e da natureza do processo de redução dos íons (Walsh, 1993).

A Figura 2-3 mostra os componentes de potencial que fazem parte de uma típica célula eletroquímica com separador. Estes componentes são:

- Potencial de equilíbrio;
- Sobrepotencial catódico (η_c) e o sobrepotencial anódico (η_a);
- Os componentes de queda ôhmica no eletrólito, separadores de célula, eletrodos e nas conexões das fontes de corrente para os eletrodos;
- Potencial da célula pode ser calculado por meio da seguinte equação:

$$E_{cel} = E_{eq} + \eta_a + \eta_c + R_{\Omega} \quad (9)$$

onde:

E_{cel} = potencial da célula (V);

E_{eq} = potencial de equilíbrio (V);

η_a = sobrepotencial anódico (V);

η_c = sobrepotencial catódico (V);
 I = corrente fornecida pela fonte (A);
 R_Ω = queda Ôhmica da célula (Ω)

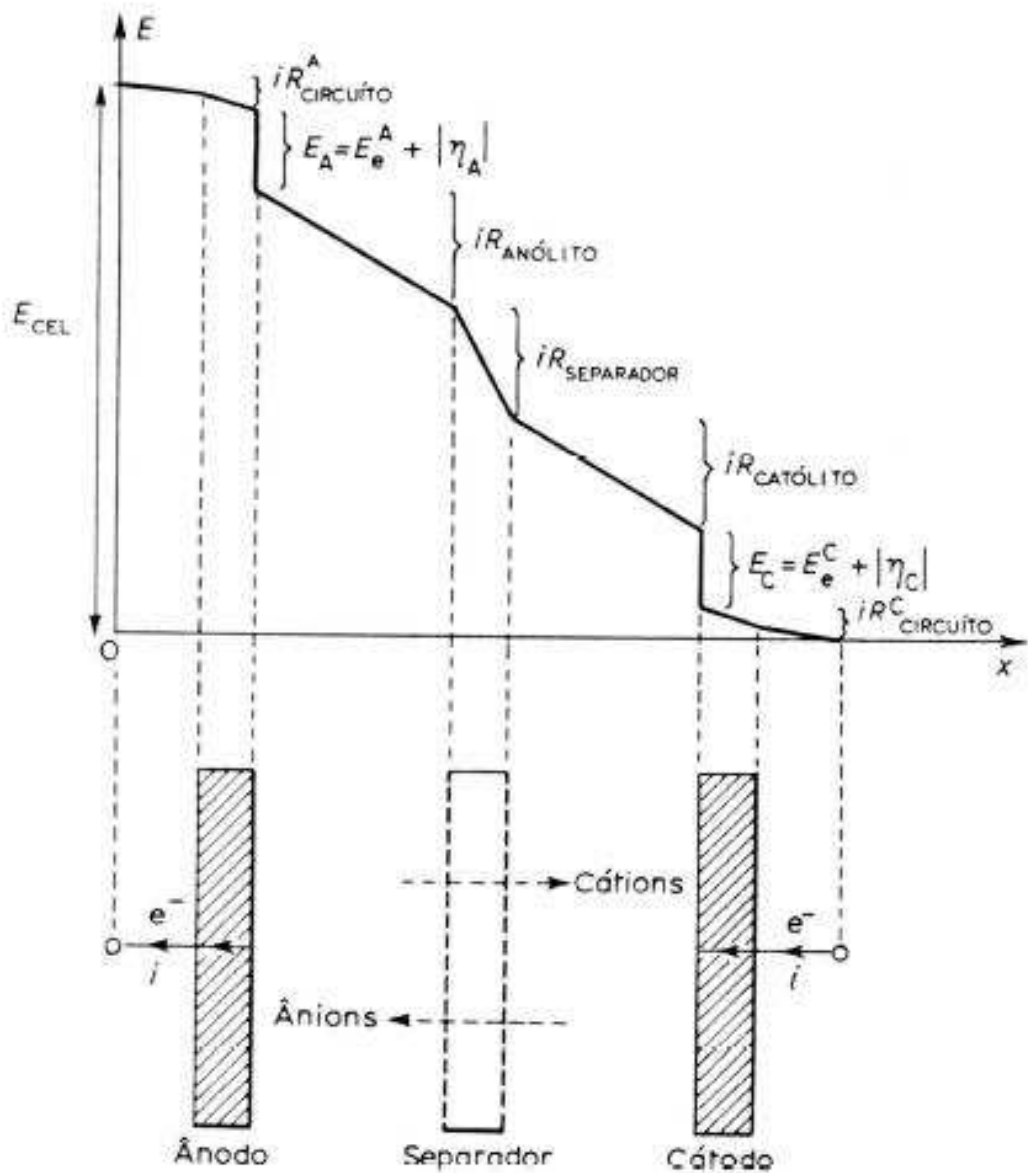


Figura 2-3 - Componentes de potencial de uma célula eletrolítica típica em função da distância dos eletrodos (Adaptado de Walsh, 1993).

Como a densidade de corrente aplicada a uma reação eletroquímica está relacionada com o sobrepotencial, para reações simples o sobrepotencial aumenta com o aumento da densidade de corrente. Através da curva

polarográfica tem-se a relação entre a intensidade de corrente e o sobrepotencial, conforme Figura 2- 4 (Bard e Faulkner, 1980).

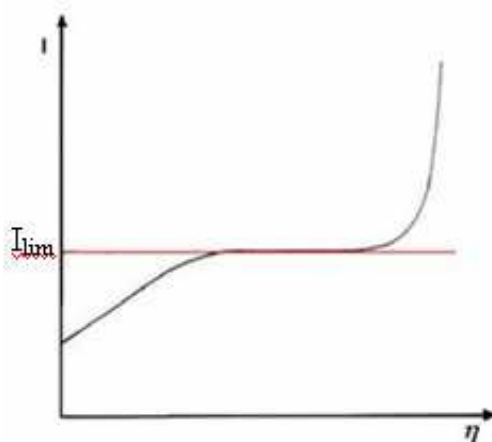


Figura 2-4 - Variação da corrente em função do sobrepotencial para uma polarização catódica sobre um eletrodo (Bard e Faulkner, 1980).

Para baixos valores de corrente as reações são controladas por controle cinético. Isto significa que todo íon presente na superfície do eletrodo sofre reação. Este comportamento ocorre em baixos sobrepotenciais, quando a reação aproxima-se do equilíbrio.

Quando a quantidade de íons presentes na superfície do eletrodo é menor que a contida no eletrólito é necessário haver um deslocamento dos íons que estão próximos ao eletrodo até sua superfície produzindo novas reações, neste caso o processo é controlado por transferência de massa.

Quando o aumento do sobrepotencial do eletrodo não provoca mudanças perceptíveis na intensidade de corrente reacional (platô característico da curva intensidade de corrente x sobrepotencial), tem-se uma condição limite de transferência de massa, Figura 2-4.

Os sobrepotenciais nos eletrodos são gerados a partir de vários fenômenos de polarização e aumentam em magnitude à medida que as taxas de reação, ou as intensidades de corrente aumentam. Estes deverão ser minimizados, sempre que for possível, pelo uso de materiais mais seletivos e eletrocatalíticos, de forma a minimizar a taxa de reações paralelas, além do consumo energético.

Segundo Janssen *et al.* (1984), a presença de bolhas de gás na superfície do eletrodo causa um aumento na resistência ôhmica da camada do eletrólito,

adjacente à superfície do eletrodo, mostrando que este aumento de resistência está relacionado ao volume de bolhas adsorvidas por unidade da superfície e ao raio de partida das bolhas.

Um alto volume de bolhas adsorvidas provoca uma diminuição da cinética reacional, traduzida pela diminuição da transferência de massa na superfície.

2.2.1.2 MATERIAL DO ELETRODO

A necessidade de se reduzir custos tem se tornado um dos principais objetivos no desenvolvimento tecnológicos de novos materiais catódicos.

Os materiais dos eletrodos deverão, sempre que possível, para a maioria dos processos, serem altamente estáveis no eletrólito e permitir que a reação desejada aconteça com maior eficiência de corrente, a um baixo sobrepotencial e serem materiais de alta condutividade elétrica, assim, distribui de forma mais uniforme o potencial em toda a superfície do eletrodo.

Segundo Andrade (2000) os materiais utilizados na fabricação dos cátodos tradicionais para aplicações industriais do tipo cloro e soda têm sido o ferro ou aço-doce, principalmente o SAE 1020 (de composição: 0,2% de Carbono, 0,2% de Silício, 0,2% de Manganês e 99,4% de Ferro), confeccionado na forma de placa perfurada.

Os ânodos de grafite foram muito utilizados até o início da década de 70, porém sua principal desvantagem era o seu desgaste, causando contaminação do produto, redução da vida-útil e aumento da diferença de potencial da célula (pelo aumento da distância ânodo-cátodo e pela redução da área anódica).

Os ânodos de grafite foram substituídos com sucesso pelos ânodos dimensionalmente estáveis (ADS ou DSA[®]), desenvolvidos por Beer (1972). Este material é composto de um substrato de titânio recoberto por fina camada de óxidos condutores, principalmente formados por rutênio e titânio (36% de RuO₂ + 64% de TiO₂), que atuam como eletrocatalisadores.

Desta forma o DSA[®] apresenta propriedades vantajosas, pois além da vida-útil muito maior que a grafite ele apresenta um baixo sobrepotencial para produção de cloro (Trassatti, 1980 -1981).

A compatibilidade entre atividade e estabilidade, considerando a economia

do processo global, é a regra principal que acompanha a aplicação dos materiais na indústria.

2.2.1.3 GEOMETRIA CATÓDICA

No processo de produção de cloro-soda tem-se a formação de bolhas de hidrogênio e sua liberação deve ser facilitada pelo uso de eletrodos perfurados.

Tradicionalmente, a produção de cloro – soda pelo processo a diafragma utiliza chapas perfuradas ou telas em aço doce (SAE 1020) como cátodo, justificado pelo seu baixo custo, boas propriedades eletrocatalíticas em meio alcalino e principalmente por possuírem partes abertas que facilitam a liberação das bolhas adsorvidas na superfície do cátodo.

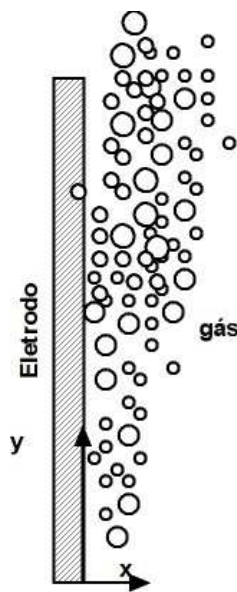


Figura 2-5 - Formação da cortina de gás em um eletrodo plano (Viana, 2005).

A Figura 2-5 mostra o efeito do gás no eletrodo, onde, à medida que a distância y aumenta, a condutividade elétrica local aparente do eletrólito diminui em decorrência do acúmulo progressivo de gás ao longo do eletrodo formando uma cortina de gás.

2.3 TRANSPORTE DE MASSA E CONDIÇÕES HIDRODINÂMICAS

A transferência de massa num processo eletroquímico é composta por três etapas:

- o transporte de íons do seio da solução eletrolítica para o eletrodo;
- reação eletroquímica no eletrodo, oxidação (ânodo) ou redução (cátodo);
- o transporte de íons da superfície do eletrodo para o seio da solução eletrolítica.

A Figura 2-6 mostra as etapas, citadas anteriormente.

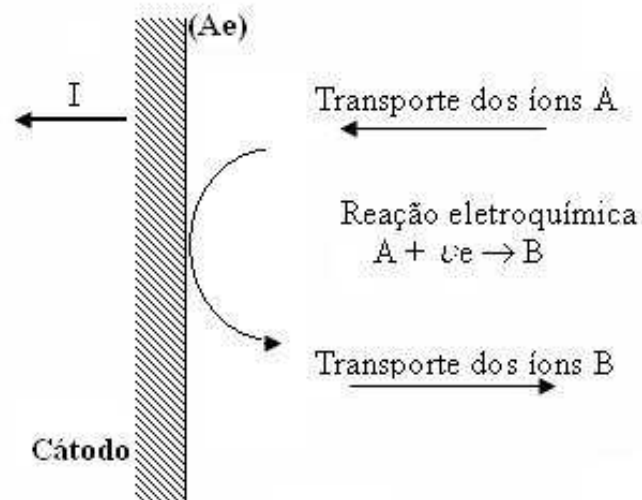


Figura 2-6 - Reação de redução eletroquímica (Adaptado de Coeuret, 1992)

A velocidade de redução e/ou oxidação é determinada pela etapa mais lenta. Deste modo, para entender as características da reação do eletrodo é necessário considerar tanto o transporte de massa como a transferência de carga, bem como a interação entre estes processos.

O aporte das espécies eletroquimicamente ativas para a superfície do eletrodo é etapa essencial em um processo eletroquímico. O conhecimento deste transporte de massa é importante para o projeto de reatores eletroquímicos. Muitos projetos contam com altas taxas de transporte de massa no eletrodo de trabalho e isto é alcançado através do movimento entre o eletrodo e o eletrólito.

Na prática, é comum obter uma grande região de sobrepotencial onde a taxa de reação é controlada em parte pelo suprimento de reagente e em parte pela transferência de elétrons. Tais condições de reação são ditas sob “controle misto” (Walsh, 1993).

A Figura 2-7 explica melhor os fenômenos relacionados à transferência de carga (intensidade de corrente cinética ou eletroquímica) e ao sobrepotencial. Separando a curva polarográfica em diferentes zonas de “controle”, a saber:

1. cinética;
2. mista;
3. difusional.

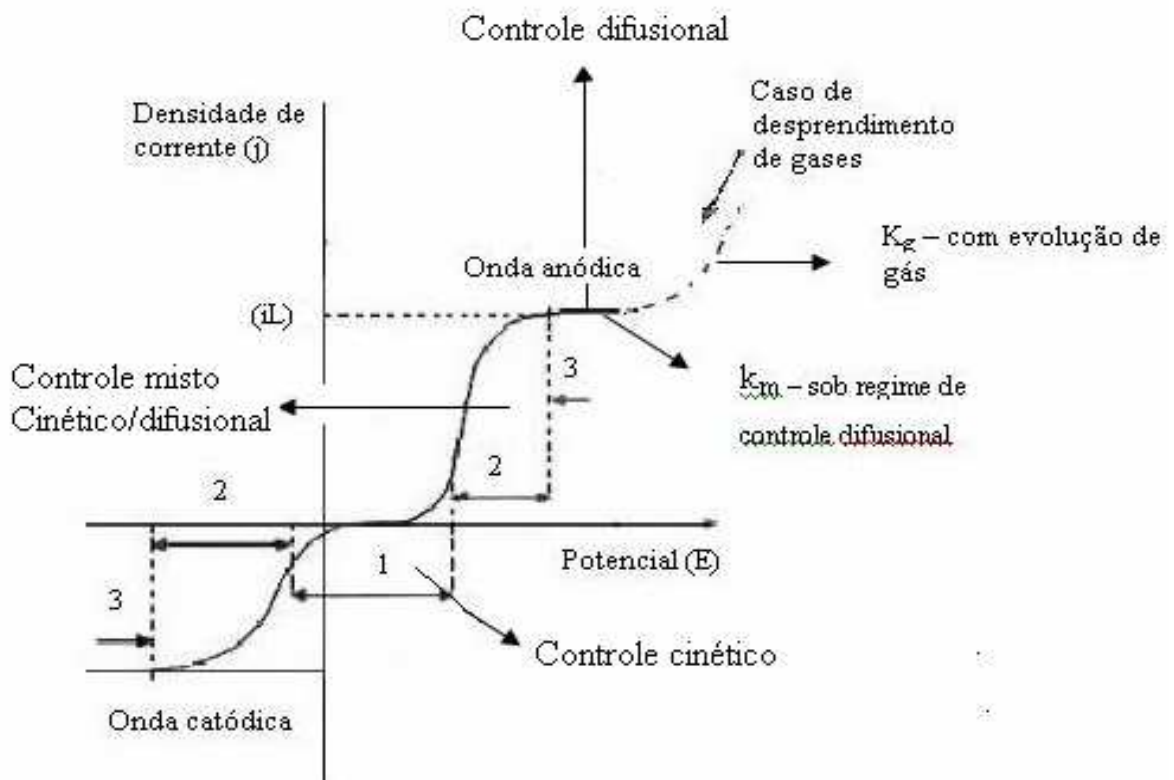


Figura 2-7 - Curva da corrente em função do potencial (Coereu, 1992)

Os mecanismos pelos quais ocorre o transporte de massa nos processos eletroquímicos são regidos pela:

- a) **Difusão:** gradiente de concentração.
- b) **Migração:** gradiente de potencial elétrico.

c) **Convecção**: forçada ou natural do movimento eletrolítico.

2.3.1 TRANSPORTE DE MASSA NA AUSÊNCIA DE BOLHAS DE GÁS

Os três processos típicos de transporte de massa normalmente são escritos da seguinte forma (para um modelo unidimensional):

$$N_i = \underbrace{-D_i \left(\frac{dC_i}{dx} \right)}_{\text{Difusão}} + \underbrace{C_i \vec{v}_i}_{\text{Convecção}} - \underbrace{\sigma_i C_i \left(\frac{dE}{dx} \right)}_{\text{Migração}} \quad (10)$$

onde:

N_i = taxa do fluxo de massa de uma espécie i qualquer ($\text{mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$);

D_i = coeficiente de difusão da espécie i ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$);

C_i = concentração da espécie i (mol.m^{-3});

x = distância (m);

E = potencial aplicado (V);

σ_i = mobilidade da espécie i na solução ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$);

v_i = velocidade de fluxo do eletrólito ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$).

Na Equação 10, o primeiro termo da direita representa a contribuição devido à difusão, o segundo termo representa a contribuição devido à convecção e o terceiro termo devido à migração.

Com relação ao terceiro termo, na presença de eletrólito suporte, tem-se que o gradiente de potencial é zero e, portanto, este termo pode ser desconsiderado.

No segundo termo, considerando que próximo à superfície do eletrodo ($x = 0$) o fluxo devido à condição de não deslizamento é praticamente zero, este termo também pode ser desprezado. Logo a Equação 10 pode-se ser reescrita como sendo:

$$N_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} \quad (11)$$

Entretanto, deve-se ressaltar que a convecção pode se tornar importante na manutenção da concentração constante dos íons entre a camada difusa e o seio da solução. Uma maior agitação da solução diminui a espessura da camada de Nernst onde há variação da concentração (Bianchi, 2002).

Na prática, é comum que as espécies eletroativas sejam transportadas ao eletrodo por meio de uma combinação de difusão e convecção. A combinação de convecção e difusão pode produzir velocidades complexas e perfis de concentração próxima da superfície do eletrodo.

A densidade de corrente na camada difusiva de Nernst é dada pela Equação 12:

$$j = nFD \left(\frac{C_o - C_{o(x=0)}}{\delta} \right) \quad (12)$$

onde:

j = densidade de corrente ($A.m^{-2}$);

n = número de elétrons;

F = constante de Faraday ($C.mol^{-1}$);

D = coeficiente de difusão ($m^2.s^{-1}$);

C_o = concentração do íon no seio da solução ($mol.m^{-3}$);

$C_{o(x=0)}$ = concentração do íon na superfície do eletrodo ($mol.m^{-3}$);

δ = espessura da camada difusiva (m).

Nas condições limites onde, $C_{o(x=0)}$ é zero, a velocidade de reação é rápida, a Equação 12 pode ser escrita na forma:

$$j_{lim} = \frac{nFDC_o}{\delta} \quad (13)$$

onde:

j_{lim} = densidade de corrente limite ($A.m^{-2}$);

Combinando a Equação 13 e a definição da intensidade de corrente limite como sendo igual ao produto de sua densidade de corrente limite pela área ativa, chega-se a seguinte expressão:

$$I_L = \frac{AnFDC_o}{\delta} \quad (14)$$

O modelo de Nernst da camada difusional 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.

Relacionado o $\overline{k_d}$, diretamente com a espessura da camada difusiva de Nernst tem-se que:

$$\overline{k_d} = \frac{D}{\delta} \quad (15)$$

onde:

$\overline{k_d}$ é conhecido como o coeficiente médio de transferência de massa ($m.s^{-1}$).

Através da substituição dos valores dos perfis de concentração com uma aproximação linear, a intensidade de corrente limite pode ser escrita em termos de coeficiente médio de transferência de massa, $\overline{k_d}$.

$$I_L = nAF\overline{k_d}C_o \quad (16)$$

De acordo com a Equação 16, o valor de $\overline{k_d}$ pode ser calculado pela expressão:

$$\overline{k_d} = \frac{I_L}{nAFC_o} \quad (17)$$

2.3.2 TRANSFERÊNCIA DE MASSA NA PRESENÇA DE BOLHAS DE GÁS

Para se entender a transferência de massa na presença de bolhas de gás é necessário entender primeiramente o mecanismo do desprendimento das bolhas no eletrodo, conhecendo o comportamento das bolhas nas proximidades dos eletrodos.

Três modelos teóricos foram desenvolvidos para explicar a velocidade de transferência de massa com bolhas (Elsner e Marchiano, 1982):

1. O modelo da penetração – compreende o efeito produzido pelas bolhas quando elas se desprendem da superfície do eletrodo. No momento que aparece um espaço vazio na superfície deixado livre pelas bolhas vai ser preenchido pela solução fresca que vem do seio da solução fornecendo uma espécie dissolvida ao eletrodo. Durante este tempo, ocorre um distúrbio periódico da camada de difusão aumentando a transferência de massa pelo modelo da microconvecção.

2. O modelo hidrodinâmico – compreende o efeito produzido pelas bolhas durante sua ascensão, porque este movimento conduz a um fluxo hidrodinâmico ao longo do eletrodo que tem como consequência um aumento da velocidade de transferência de massa.

3. O modelo microconvectivo – compreende o efeito produzido pelo aumento do diâmetro das bolhas enquanto eles permanecem aderidas à superfície do eletrodo.

Nos reatores eletroquímicos, um sistema bastante eficaz para aumentar a velocidade de transferência de massa de uma espécie eletroativa em direção à superfície do eletrodo, é provocado pela agitação do eletrólito e pela ascensão das bolhas. (Elsner, 1984).

Deve-se fazer aqui a diferença de dois possíveis casos:

- Eletrodos com produção de gás onde as bolhas são geradas eletroliticamente;
- Celas ou compartimentos catódicos com agitação pelo gás produzido no contra-eletrodo através do espaço inter-eletródico ou através de uma parede porosa.

A maioria dos eletrodos utilizados em diferentes tipos de sistema são eletrolisadores fechados, onde o movimento do eletrólito ocorre devido à transferência de quantidade de movimento entre o líquido e as bolhas que sobem. Estas condições não são as mais usuais nos sistemas industriais onde em geral, existe superposição de movimento devido as bolhas e a circulação forçada do eletrólito a fim de minimizar o consumo energético da célula; este consumo é fortemente afetado pela diminuição da condutibilidade elétrica aparente da solução (bolhas presentes no espaço inter-eletródico).

2.3.3 CONDIÇÕES HIDRODINÂMICAS

É muito comum encontrar nos processos industriais cotidianos, reatores eletroquímicos que se utilizam soluções dos tipos: não agitadas - eletrorrefino do cobre; com agitação do eletrodo – eletrodeposição; e soluções agitadas pelo fluxo da solução eletrolítica por forças mecânicas e/ou pelo movimento causado pelo movimento de ascensão das bolhas - processo de produção de cloro-soda.

Para esse ultimo tipo de reator eletroquímico, normalmente o fluxo de alimentação e a geometria dos eletrodos não são orientados para a mesma direção espacial, existindo assim dois tipos de configuração. Estas configurações são chamadas de transversal e paralela, ambas relacionadas ao campo elétrico.

Na Figura 2-8 apresenta-se a configuração transversal onde a direção de entrada da alimentação é perpendicular ao campo elétrico. Logo, a direção do fluxo de alimentação é igual à ascensão das bolhas de gás, logo à medida que a alimentação vai passando, ela arrasta certo número de bolhas de gás, favorecendo assim o arraste dessas bolhas da superfície do eletrodo e a transferência de massa, já que a superfície do eletrodo não estará mais inativa devido ao acúmulo das bolhas.

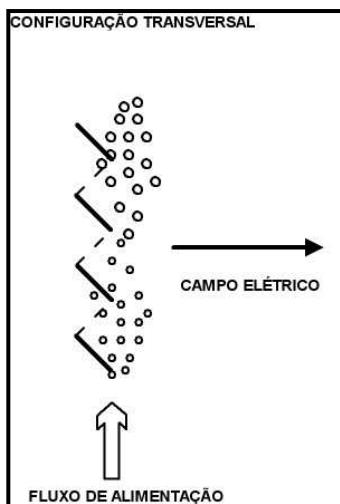


Figura 2-8 - Configuração do tipo transversal para o sentido da alimentação de um reator.

Já na Figura 2-9 tem-se a configuração paralela (a mesma empregada neste trabalho) onde o fluxo de alimentação é paralelo ao campo elétrico e perpendicular à direção de ascensão das bolhas de gás. Esta configuração não

favorece de forma direta o arraste das bolhas de gás da superfície do eletrodo com a configuração paralela.

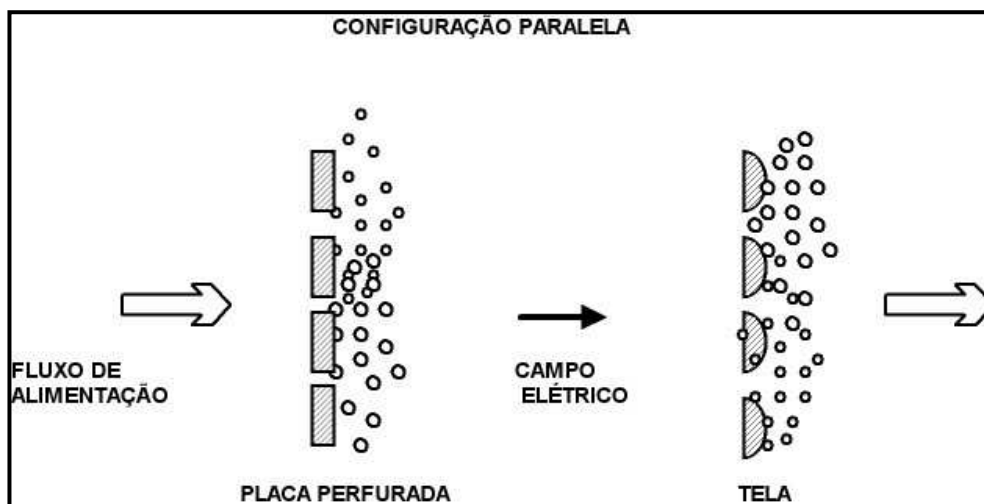


Figura 2-9 – Configuração do tipo paralela para o sentido da alimentação do reator - empregada no presente trabalho.

O regime de escoamento do fluido é a forma como ele se desloca no interior de uma tubulação ou sistema, a qual determinará a sua velocidade, em função do atrito gerado. Existem dois tipos de regimes: o laminar e/ ou turbulento.

No regime de escoamento laminar, os filetes líquidos (moléculas do fluido agrupadas umas às outras) são paralelos entre si, sendo que suas velocidades são invariáveis em direção e grandeza, em todos os pontos. O regime laminar é caracterizado quando o expoente do número de Reynolds (Re), for inferior ou igual a 0,5.

Quando a velocidade de um fluido excede certo valor crítico, o regime de escoamento passa de laminar para turbulento, exceto em uma camada extremamente fina junto à parede do tubo, chamada camada limite, onde o escoamento permanece laminar. Quando o escoamento é turbulento, o movimento do fluido é altamente irregular, caracterizado por vórtices locais e um grande aumento na resistência ao escoamento. Este regime é caracterizado quando o expoente do número de Reynolds (Re) for superior ou igual a 0,7.

A Figura 2-10 mostra o aspecto do escoamento. Nela pode-se ver a presença dos regimes laminar e turbulento e também a presença de uma zona de transição, onde o expoente do número de Reynolds varia de 0,5 a 0,7.

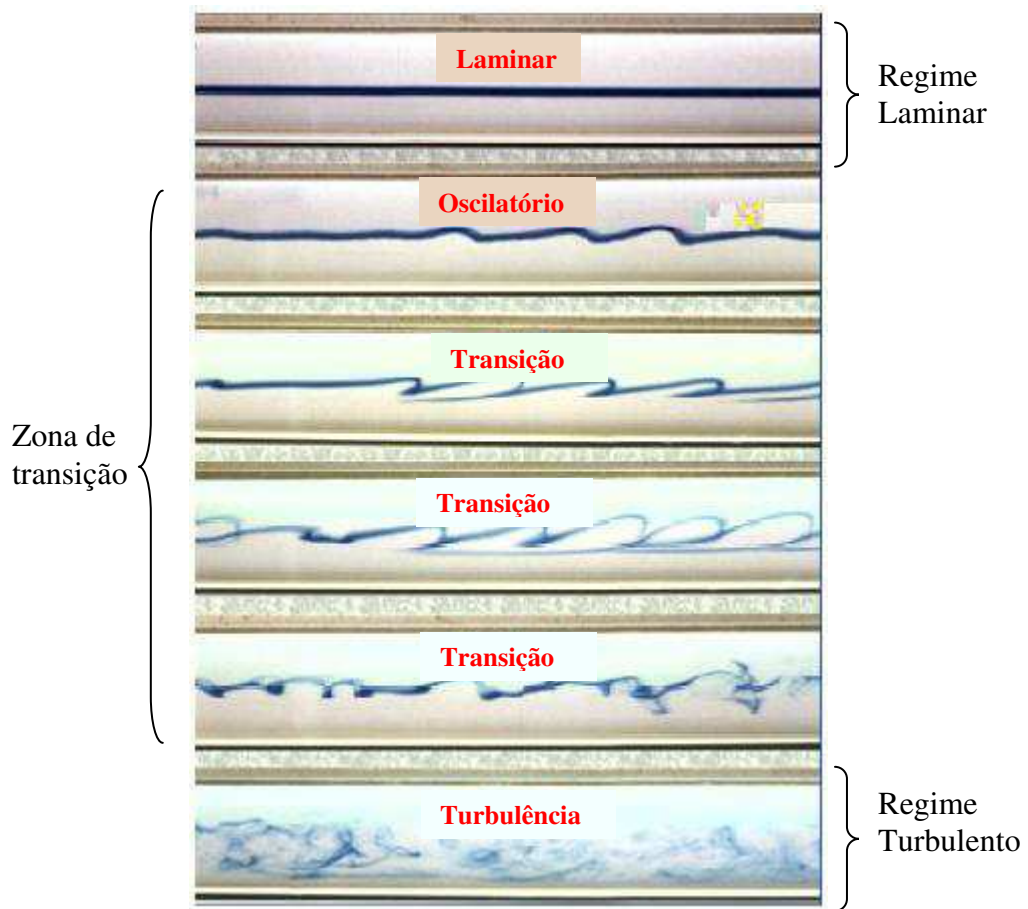


Figura 2-10 - Regimes de escoamento (Edvaldo Ângelo, 2006).

O escoamento turbulento obedece aos mecanismos da mecânica dos meios contínuos e o fenômeno da turbulência não é uma característica dos fluidos, mas do escoamento.

CAPÍTULO 3

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão descritos alguns estudos sobre a transferência de massa na presença de gás que servirão de suporte para os resultados encontrados neste trabalho.

3.1 MECANISMOS DE TRANSPORTE DAS BOLHAS DE GÁS

Muitas reações eletroquímicas ocorrem com evolução de bolhas de gás simultaneamente com a reação principal no eletrodo. Conhecer os mecanismos que comandam a evolução das bolhas de gás é de grande importância, pois podem-se ser minimizados os efeitos que essas bolhas causam e também utilizar a evolução dessas bolhas a favor do processo.

Através de estudos sobre a evolução de gás Kienzlen *et al* (1994) consideraram dois modelos: o de Hofmam e o de Dinkelacker. A Figura 3-1 mostra os dois modelos propostos para a evolução de gás.

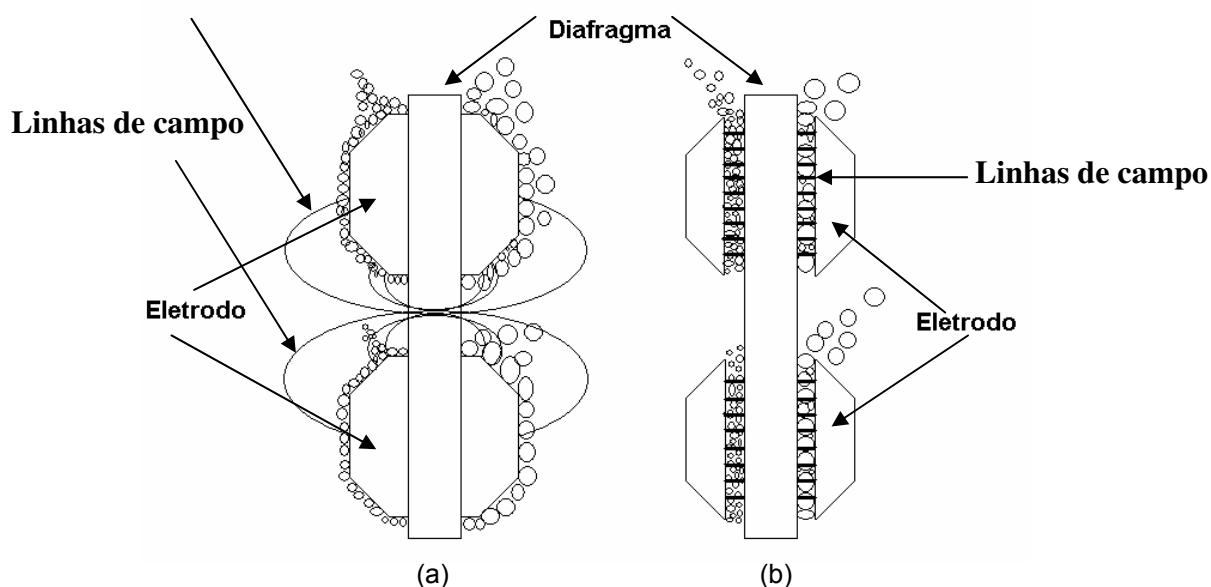


Figura 3-1 - Evolução de gás em “zero gap cell”: (a) de acordo com Hofmam e (b) de acordo com Dinkelacker (Kienzlen *et al.*, 1994).

O modelo de Hofmam propõe que as linhas de corrente passam através das perfurações do eletrodo e sugere que a evolução do gás se dá atrás do eletrodo. Já no modelo de Dinkelacker o gás é gerado entre o eletrodo e o diafragma, onde as linhas de corrente passam direto pelo diafragma evitando quaisquer desvios. Kienzlen *et al* (1994) concluirão que a evolução do gás se dá de acordo com o modelo de Dinkelacker.

Estudando especificamente a evolução das bolhas de gás formadas Vogt (1984) disse que as bolhas de gás geradas crescem e só partem do eletrodo, quando atingem o tamanho suficiente para se desprender. Observou dois mecanismos no quais as bolhas de H₂ são transportadas:

1. transporte convectivo – transporte da substância dissolvida da superfície do eletrodo para o seio do eletrólito;
2. transporte primário – transporte da substância dissolvida da região perto do eletrodo para a interface gás-líquido.

Vogt (1984) acredita que o transporte da substância na forma gasosa no eletrodo é predominante, considerando que o transporte da substância dissolvida, do eletrodo para o seio da solução, é desprezível. Chegando as seguintes conclusões:

- Uma pequena fração do hidrogênio total gerado presente, em forma dissolvida, é transformada em bolhas de gás aderidas ao eletrodo, isto é válido para baixa, médias e altas densidades de corrente;
- A eficiência de desprendimento do gás depende da transferência de massa macroconvectiva, logo, o fluxo do eletrólito produz forte interferência. O impacto do escoamento do eletrólito confirma que o número de bolhas aderidas não é consequência apenas das condições de transferência de massa encontradas, mas também é afetado pelas forças mecânicas que agem na bolha.

Segundo Vogt (1984), esclarecer esses mecanismos através de experimentos seria impossível, porque as bolhas de gás continuam a crescer

mesmo depois de separadas do eletrodo, pois durante sua ascensão elas vão absorvendo outras bolhas existentes no eletrólito.

Relacionando o efeito da concentração do gás no eletrólito com o movimento de transporte Vogt (1992) observou que o gás formado a partir da reação eletroquímica, aparece primeiramente na forma dissolvida no eletrólito e sua concentração alcança o valor máximo na interface eletrodo/eletrólito. Quando a supersaturação do eletrólito com gás dissolvido, permanece suficientemente pequena, o hidrogênio é transportado do eletrodo para o seio da solução apenas por difusão convectiva. Mas, se a concentração do gás dissolvido excede certo valor, leva ao surgimento das bolhas de hidrogênio. Este crescimento das bolhas provoca um efeito microconvectivo no eletrólito, na qual é empurrado na direção radial do centro da bolha. Quando a bolha alcança um tamanho suficiente, a força de aderência é excedida pela força de empuxo e a bolha deixa o eletrodo induzindo, desta forma, um fluxo de arraste.

Quando não ocorre a formação da bolha, todo o gás formado é transferido para o seio da solução por difusão e convecção. Logo, é provável que a contribuição das bolhas na transferência do gás aumente com o crescimento da taxa de formação do gás e com a decrescente velocidade do fluxo da solução Janssen *et al* (1984).

De acordo com Vogt (1985), os parâmetros a ser considerados para controlar os processos com desprendimento de gás são: a densidade de corrente, o tipo do eletrodo e o tipo de eletrólito.

O desprendimento do gás sobre o eletrodo ou no seio do eletrólito pode favorecer ou desfavorecer a operação da célula eletroquímica.

Um problema muito importante causado pelas bolhas aderidas sobre um eletrodo é que elas cobrem parte da superfície do eletrodo, resultando num aumento na densidade de corrente acima do valor calculado a partir da área total do eletrodo, logo aumentam o sobrepotencial (Vogt, 1992).

Segundo Vogt (1992) os mecanismos de transporte (citados anteriormente) interagem de forma que um aumento na taxa de desprendimento do gás favorece a difusão convectiva, mas um aumento na difusão convectiva impede o desprendimento do gás pela diminuição da supersaturação.

De acordo com os três modelos teóricos citados no Capítulo 2, Elsner e Marchiano (1982) concluíram que a principal contribuição para o aumento da taxa de transferência de massa é devido ao movimento macroscópico causado pela ascensão das bolhas de gás geradas na superfície do eletrodo.

3.2 COMPORTAMENTO DAS BOLHAS NO PROCESSO DE DESPRENDIMENTO

Segundo Chin Kwie Joe *et al* (1988), citado por Cavalcanti (2003), o desprendimento das bolhas se dá quando estas saem das cavidades de onde foram originadas sem desprender-se da superfície do cátodo, deslizam pela superfície do eletrodo, colidem com outras bolhas fixas e com novas bolhas que são formadas pela *coalescência*, como mostra a Figura 3-2.

Na convecção natural as bolhas deslizantes movem-se principalmente na direção vertical para um eletrodo vertical e aleatoriamente para um eletrodo horizontal, no entanto, a direção de deslize da bolha depende do fluxo do eletrólito (Janssen *et al*, 1984).

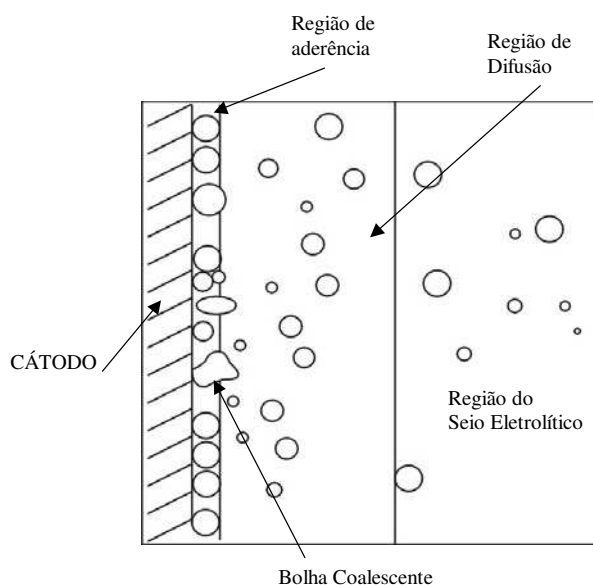


Figura 3-2 – Representação da coalescência das bolhas (Cavalcanti, 2003)

As condições de operação do sistema, as propriedades das bolhas e do eletrólito determinam a extensão da coalescência. A velocidade apropriada para

as bolhas ascenderem está ligada à velocidade de turbulência (redemoinhos) numa escala da ordem do tamanho das bolhas (Boissonneau e Byrne, 2000).

Os trabalhos de Janssen *et al* (1984) e St-Pierre e Wragg (1993) compararam o comportamento das bolhas de hidrogênio e oxigênio, chegando as seguintes conclusões:

- Os parâmetros que caracterizam o comportamento das bolhas de H₂ e O₂ aderidas à superfície no seu desprendimento em eletrodos de níquel com soluções de KOH são: densidade de corrente, velocidade de fluxo da solução, pressão, temperatura e concentração (Janssen *et al*, 1984);
- As bolhas de H₂ não coalescem tão facilmente quanto fazem as bolhas de O₂, porque as bolhas de H₂ são menores do que as de O₂, resultando, portanto em flutuações menos significativas no comportamento das bolhas de H₂. Outra diferença entre a evolução de H₂ e O₂ é a existência de uma camada de bolhas de H₂ livres, sobre a camada de bolhas de H₂ fixas, fato não observado na evolução de O₂ (Janssen, 1984);
- No processo de cloro – soda à membrana, sob certas condições, altas densidades de corrente podem produzir bolhas suficientes para cobrir grande parte da superfície eletródica, causando efeitos indesejáveis que podem ser minimizados através de uma seleção adequada de geometria catódica, posicionamento da membrana e configuração geométrica de célula (St-Pierre e Wragg, 1993).

Boissonneau e Byrne (2000) estudaram sobre os fenômenos envolvidos durante a evolução de bolhas de gás provenientes da eletrólise de uma solução de Na₂SO₄/NaCl/NaCO₃ utilizando eletrodos planos de titânio. Foi investigado o tamanho de bolhas, a fração de volume ocupado pelo gás e a velocidade de ascensão das bolhas. Eles concluíram que a evolução de bolhas em eletrólitos pode transformar o comportamento laminar em turbulento através do comprimento de célula em ambos os regimes laminar e turbulento podem co-existir através do espaço inter-eletródico.

3.3 INFLUÊNCIA DA GEOMETRIA ELETRÓDICA NO DESPRENDIMENTO DAS BOLHAS DE GÁS

Os eletrodos que possuem partes abertas (perfurados e/ou metal expandido) permitem que as bolhas de gás produzidas se desprendam com maior eficiência em se comparado aos eletrodos planos.

As bolhas formadas diminuem a condutividade do espaço inter-eletródico, aumentando a resistência específica da solução, afetando assim o funcionamento da célula no que diz respeito ao aumento do potencial (consumo energético da célula). Portanto, a escolha de materiais e geometrias adequadas minimiza esses problemas (Nishiki *et al.*,1987).

St-Pierre e Wragg (1993) estudaram a evolução de gás hidrogênio e oxigênio no processo à membrana para produção de cloro e hidróxido de sódio e também são da mesma opinião que o Nishiki *et al.* (1987).

Alguns estudos sobre eletrodos perfurados mostraram que eles reduzem o potencial de célula dentro de certas condições de trabalho.

Hine *et al.* (1984) estudaram eletrodos perfurados e concluíram que a variação da resistência do eletrólito e a sobretensão eletródica é uma função da porosidade e da distância do conjunto eletrodo de trabalho/diafragma. A porosidade aparece como um parâmetro importante para redução do potencial de célula.

Outros estudos sobre eletrodos perfurados são os de Jorne e Louvar (1980) e Jansen *et al.* (1982). Estes autores concluíram que a textura tridimensional e as superfícies inclinadas da malha do metal expandido ajudam à evolução do gás na superfície do eletrodo. Como conseqüência, a queda ôhmica do potencial.

Elsner (1984) estudou o comportamento dos eletrodos constituídos por metal expandido quando a reação que acontece na superfície do eletrodo é controlada de modo simultâneo pela difusão e desprendimento de gás. Ela concluiu que o mecanismo que comanda o aumento da velocidade de transferência é diferente de acordo com o tipo e a orientação da malha em relação à direção geral do fluxo. Em geral, pode-se falar que a adição dos efeitos (convecção forçada e desprendimento de bolhas) melhora a transferência de massa, mas ainda não se pode quantificar porque eles são interdependentes.

3.4 EFEITO DA EVOLUÇÃO DE GÁS NA TRANSFERÊNCIA DE MASSA

A evolução das bolhas muda as condições fluidodinâmicas do sistema, logo o movimento de coalescência dessas bolhas terá um efeito significativo na transferência de massa.

O movimento de ascensão das bolhas pode atuar de maneira positiva ou negativa num sistema. Sedahmed e Shemilt (1981) testaram a possibilidade de utilizar a evolução de bolhas de gás como meio de agitação do sistema, no lugar de uma circulação forçada e comprovaram que a agitação da solução causada pela ascensão dessas bolhas se torna o meio mais econômico para o domínio de densidade de corrente estudado de 0,0065 a 0,033 A.cm⁻² e de maneira negativa quando a superfície do eletrodo fica com bolhas de gás aderidas e estas bolhas diminuem a taxa de transferência de massa.

De acordo com Elsner e Marchiano (1982) a velocidade de transferência de massa é modificada de acordo com a velocidade e a formação das bolhas.

Comparando a evolução das bolhas de H₂ e O₂ numa célula para produção de cloro, St-Pierre e Wragg (1993) mostraram que a equação da velocidade do fluxo das bolhas de gás é dada por:

$$v_g = \frac{RTj}{nFP} \quad (18)$$

onde:

v_g = velocidade do fluxo das bolhas de gás (m.s⁻¹);

R = constante dos gases (8,314 J.mol⁻¹K⁻¹);

T = temperatura ambiente (K);

j = densidade de corrente (A.m²);

n = número de elétrons;

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

P = pressão atmosférica (101325 N.m⁻²).

Vogt (1992) verificou que o tamanho das bolhas de gás no momento do desprendimento do eletrodo, é essencial na estimativa das taxas de transferência de massa para eletrodo onde ocorre o desprendimento de gás.

Durante a formação da bolha, a taxa de transferência do gás dissolvido no eletrólito depende de muitos fatores, tais como: o fluxo do eletrólito, taxa de formação de gás, a população de bolhas fixas, a taxa de crescimento dessas bolhas e seu tamanho. Nos eletrodos onde ocorre a formação de bolhas, o gás formado é transportado tanto a partir de bolhas que saem da superfície do eletrodo, como pela difusão e convecção do gás (Janssen *et al*,1984).

Fouad e Sedahmed (1972) estudaram o efeito da evolução de bolhas de hidrogênio na velocidade de transferência de massa em eletrodos verticais. Nesta pesquisa foi utilizada uma célula retangular dividida em dois compartimentos, um anódico e um catódico, separados por um diafragma, contendo uma solução equimolar de ferricianeto e ferrocianeto de potássio e o hidróxido de sódio (1M) como eletrólito suporte, utilizando eletrodos de níquel de 10 cm de altura. As variáveis de estudo foram: a velocidade de evolução de gás e o espaço entre eletrodo e diafragma.

Chegaram as seguintes conclusões:

- No espaço eletrodo – diafragma, o movimento turbilhonar causado pelo movimento de ascensão das bolhas é intensificado pelo aumento da velocidade de arraste do gás e pela diminuição do espaço entre eletrodo e diafragma;
- Em eletrodos verticais, o fluxo de bolhas que atravessa este espaço é perpendicular ao fluxo de bolhas que ascendem perto da superfície do eletrodo, causando uma colisão ao movimento de subida das bolhas e como conseqüência a diminuição da velocidade do fluxo ascendente. Este efeito diminui o efeito convectivo e a velocidade de transferência de massa no eletrodo. Quando o espaço eletrodo – diafragma for muito pequeno este fenômeno se torna mais evidente;
- Para uma densidade de corrente de $0,01 \text{ A.cm}^{-2}$, o efeito da velocidade de arraste de H_2 na camada limite difusional mostra que para espaços entre eletrodo – diafragma de 4 e 6 cm tem-se um aumento da camada limite, já para os espaços de 1 e 2,5 cm tem-se a diminuição desta camada.

Existem estudos mais específicos na determinação do coeficiente médio de transferência de massa. Com eles podem-se comparar os coeficientes médios de transferência de massa em eletrodos horizontais e verticais e a diferença existente quando a evolução é de bolhas de hidrogênio ou oxigênio. Alguns dos trabalhos encontrados são:

1. Fouad e Sedahmed (1973) estudaram o efeito da evolução das bolhas de H₂ e O₂ sobre o coeficiente médio de transferência de massa num sistema constituído com uma solução de Ferri/Ferrocianeto de potássio e NaOH (como eletrólito suporte) e eletrodos de níquel em duas configurações: eletrodos verticais e horizontais. Eles chegaram à conclusão que o coeficiente médio de transferência de massa para os eletrodos horizontais é muito maior que os eletrodos verticais.

Com base nessa conclusão a relação linear entre a velocidade de evolução de gás e o coeficiente médio de transferência de massa para os eletrodos horizontais foi dada por:

$$\log \overline{k_d^*} = a + 0,25 \log v_g ; \text{evolução de H}_2 \quad (19)$$

$$\log \overline{k_d^*} = a + 0,4 \log v_g ; \text{evolução de O}_2 \quad (20)$$

2. Sedahmed e Shemilt (1981) estudaram os coeficientes médios de transferência de massa com evolução de gás, medidos na deposição do cobre numa solução acidificada de sulfato de cobre em cátodos verticais. As variáveis estudadas foram: a velocidade de produção do O₂, a concentração do eletrólito e a altura do cátodo. A relação linear encontrada entre o coeficiente médio de transferência de massa e a velocidade de produção do O₂ foi:

$$\log \overline{k_d^*} = a + 0,296 \log v \quad (21)$$

Neste mesmo trabalho, Sedahmed e Shemilt citaram algumas relações encontradas por outros pesquisadores, resumidas na Tabela 3-1.

Tabela 3-1 - Equações da literatura relacionadas ao estudo de transferência de massa.

Autor	Equação	Estudo realizado
Harvey et al. (1973) Ettel et al. (1975) Ibl et al. (1971)	$\log \bar{k}_d^* = a + 0,36 \log v$	-deposição do íon cobre em altas densidades de corrente; -estudo do efeito das bolhas de gás na transferência de massa; -estudo do transporte de massa com evolução de gás nos eletrodos de vidro fritado e metal poroso.
Fouad and Sedahmed (1975)	$\log \bar{k}_d^* = a + 0,29 \log v$	- mediu o coeficiente médio de transferência de massa na deposição do íon cobre em eletrodos horizontais do tipo tela; - relação medida para a evolução de bolhas de oxigênio.
Sedahmed (1978)	$\log \bar{k}_d^* = a + 0,377 \log v$	- mediu o efeito da evolução das bolhas de O ₂ em eletrodos horizontais de geometria tela na deposição do íon cobre.

3. Elsner (1984) concluiu que os sistemas com desprendimento de gás são muito eficazes como promotor de turbulência, porque têm valores do coeficiente médio de transferência de massa na presença de gás cerca de 2 á 3 vezes maior que o valores dos coeficientes médio de transferência de massa sem evolução de gás, adquirido só com a circulação forçada do eletrólito.

4. Stephan e Vogt (1978) apresentaram um modelo, para uso prático, que correlaciona vários dados de transferência de massa com evolução de gás, através de um tratamento matemático. A comparação com dados experimentais de diversos autores mostra que o modelo é satisfatório.

A Equação 22 mostra o modelo encontrado:

$$\overline{Sh} = \frac{3,385}{C_4^{0,33}} (\text{Re } Sc)^{0,5} (1 - \theta)^{0,5} \quad (22)$$

onde:

\overline{Sh} = número de Sherwood ($\overline{Sh} = \overline{k}_d^* . d / D$);

D = coeficiente de difusão ($\text{m}^2 . \text{s}$)

Re = número de Reynolds ($\text{Re} = V_g . d / A . \nu$);

V_g = fluxo volumétrico das bolhas de gás ($\text{m}^3 . \text{s}^{-1}$);

A = área ativa do eletrodo (m^2)

ν = viscosidade cinemática ($\text{m}^2 . \text{s}^{-1}$)

Sc = número de Schmidt ($Sc = \nu / D$);

θ = fração de superfície coberta ($\theta = 0,2$ para bolhas semi-esféricas e $\theta = 0,3$ para bolhas esféricas);

d = diâmetro de descolamento ($d = 40 \mu\text{m}$ para bolhas de hidrogênio em soluções alcalinas);

C_4 = diâmetro da esfera ($C_4 = 8$ para bolha esférica e $C_4 = 4$ para bolhas semi-esféricas).

CAPÍTULO 4

4 MATERIAIS UTILIZADOS E PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

Este capítulo mostra o sistema experimental utilizado, os equipamentos acoplados, os materiais e a metodologia utilizada para a coleta de dados.

4.1 MATERIAS UTILIZADOS

4.1.1 REATOR ELETROQUÍMICO

O reator utilizado nesse estudo é um protótipo em escala de laboratório para produção de cloro-soda pelo processo a diafragma, cedida pela Braskem S/A na UCS (Unidade Cloro-Soda, Maceió Al).

O reator foi construído com dois compartimentos em acrílico, ver Figura 4-1, o anódico com volume de 1,45 L e o catódico com 0,316 L. Contendo um diafragma entre o ânodo e cátodo, composto de amianto e do polímero SM2 (polímero à base de PTFE).

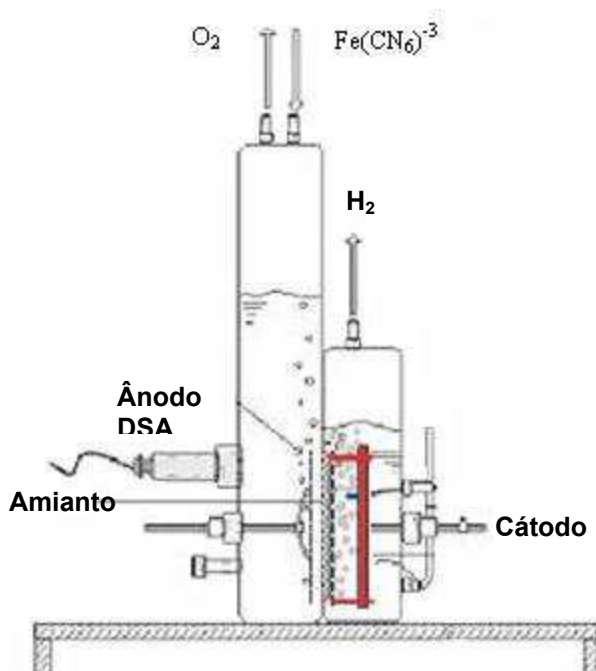


Figura 4-1 - Esquema da célula de trabalho.

A Figura 4-2 mostra o esquema do sistema experimental, onde a solução que se encontra no reservatório de alimentação em acrílico, com capacidade para 10 litros, é bombeada através de uma bomba peristáltica (Masterflex C/L), conectada ao fluxômetro (da Cole Parmer[®]) por onde se mede a vazão de entrada no reator. A solução entra no reator eletroquímico (também em acrílico) pelo compartimento anódico e passa através do diafragma para o compartimento catódico, até que o cátodo fique todo coberto. A partir daí, aplica-se então a corrente de 13 A fornecida pela fonte CA-CC (modelo TCA 30-30BR1A da TECTROL[®]).

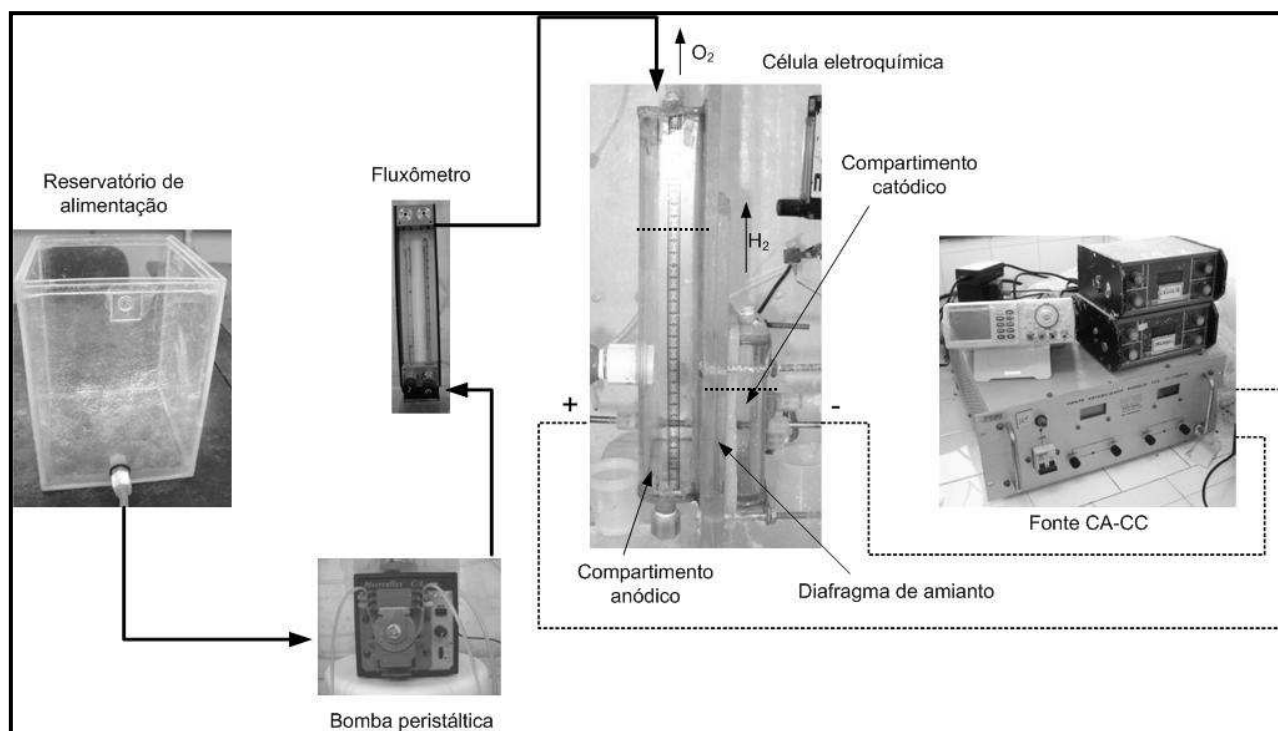


Figura 4-2 – Montagem do sistema experimental.

4.1.2 ELETRÓLITO

O sistema óxido-redutor empregado é o par ferri-ferrocianeto de potássio com NaOH como eletrólito suporte. A fim de tornar o ânodo impolarizável (polarização de concentração), uma relação de 50 à 100 deve existir entre o produto da superfície anódica pela concentração do anólito e aquela superfície catódica pela concentração do católito. Nesta condição escolhemos a seguinte composição, para um volume de trabalho de 5L:

- Ferricianeto de potássio $[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3]$ - 0,005 N;
- Ferrocianeto de potássio $[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4]$ - 0,05 N;
- Hidróxido de sódio $[\text{NaOH}]$ - 1,0N.

De acordo com Brasileiro (2006) as propriedades do eletrólito para a temperatura de 27°C estão apresentados na Tabela 4-1:

Tabela 4-1 - Propriedades da solução ferri/ferrocianeto de potássio a 27°C.

Viscosidade cinemática (ν)	$0,9648 \cdot 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$
Coefficiente de difusão (D_A)	$6,0 \cdot 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$

4.1.3 ELETRODOS

4.1.3.1 ÂNODO

O ânodo de trabalho foi uma placa expandida da DSA[®] (De Nora) com composição $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$, disposto no compartimento do reator como mostra a Figura 4-3 e tendo como dimensão: 50,2 x 50,2 mm.

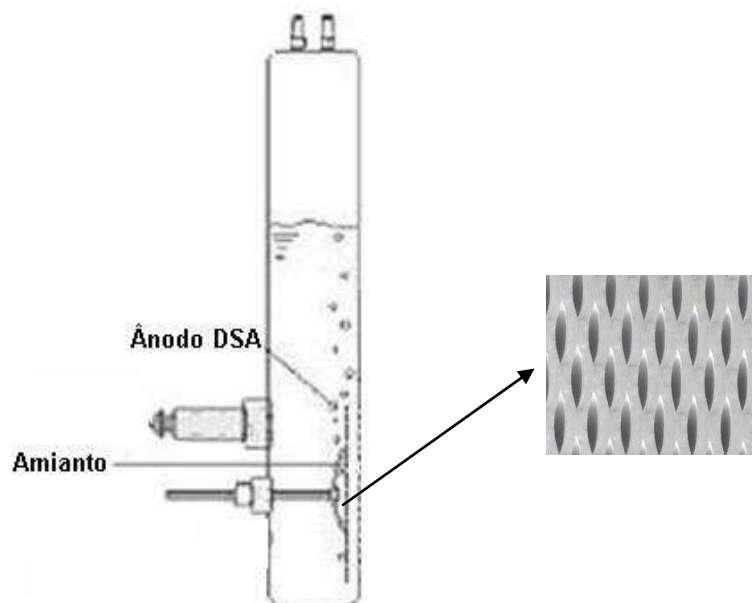


Figura 4-3 – Disposição do DSA[®] expandido.

4.1.3.2 CÁTODO

Foram utilizados dois eletrodos da liga comercial SAE 1020, fornecido pela SANDIVIK, nas geometrias tela e placa perfurada como cátodos da célula de dimensão 70 x 80 mm. Na Figura 4-4, tem-se a disposição do cátodo no reator e as geometrias estudadas.

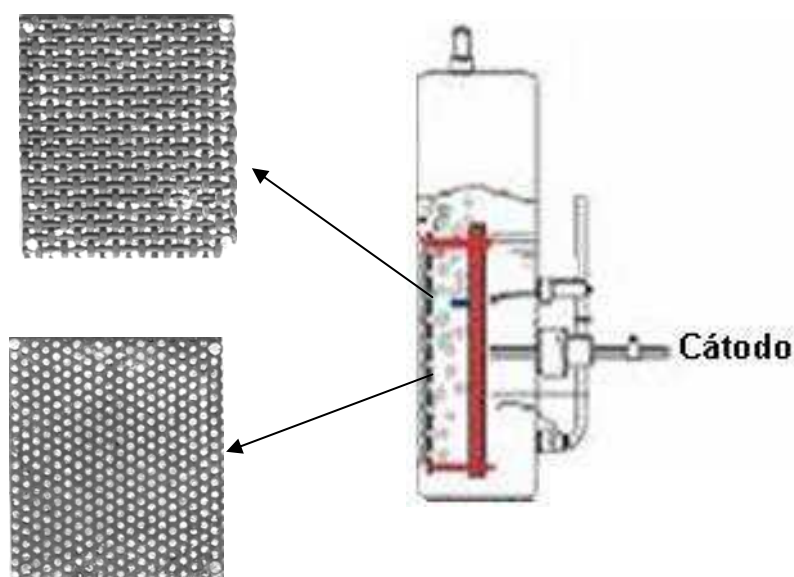


Figura 4-4 - Disposição do cátodo e suas geometrias.

Para o cálculo da área catódica foi utilizado o *Software ImageTool, versão 3.0*, onde este utiliza para a determinação das áreas o contraste de cores. Neste trabalho foram utilizadas as cores pretas para a superfície metálica do cátodo e a branca para as partes abertas, desconsiderando a área interna dos furos, pois o diafragma penetra em toda parte aberta.

Para obter-se a cor branca foi realizado um recobrimento dos cátodos com uma massa a base de carbonato de cálcio, em seguida foi realizado os escaneamentos dos materiais e com o auxílio dos recursos de tratamento de imagem do programa, calculada as áreas.

Para o cálculo da área da tela, utilizou-se um fator, $\pi/2$, para corrigir a superfície curva do fio mostrado no ANEXO 1.

Na Tabela 4-2, tem-se o valor das áreas ativa encontradas.

Tabela 4-2 - Áreas catódicas ativas calculadas através do programa *ImageTool*.

Geometria	Área ativa (m ²)
Placa perfurada	4,0 x 10 ⁻³
Tela	7,5 x 10 ⁻³

4.1.3.3 REFERÊNCIA

O eletrodo utilizado foi o Hg/HgO/NaOH, (1,0 M), montado conforme a Figura 4-5.

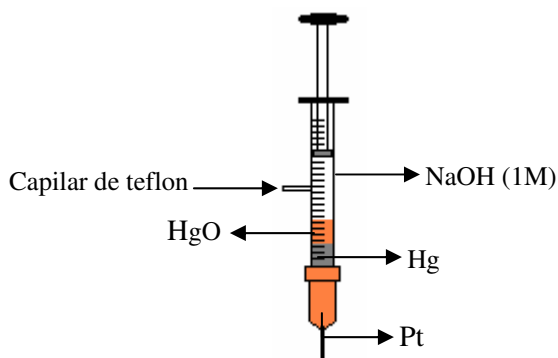


Figura 4-5 - Eletrodo de referência utilizado nos experimentos.

4.2 METODOLOGIA

4.2.1 DEPOSIÇÃO DO DIAFRAGMA

A deposição do diafragma foi realizada pelo procedimento dado pela antiga LPD (Braskem S/A), acrescido atualmente do polímero SM2 (Viana, 2005).

A solução preparada para a deposição contém 135 g/L de NaOH, 165 g/L de NaCl, 12,5 g/L de amianto (60% de fibra longa e 40% de fibra curta) e 2,125 g/L de SM2. Considerando a relação de 1,46 kg de amianto por m² de área catódica utilizada pela Braskem S/A (UCS - Maceió - AL), a massa a ser depositada sobre o cátodo é de aproximadamente 6 g.

A Figura 4-6 mostra o esquema experimental montado para a deposição do diafragma.

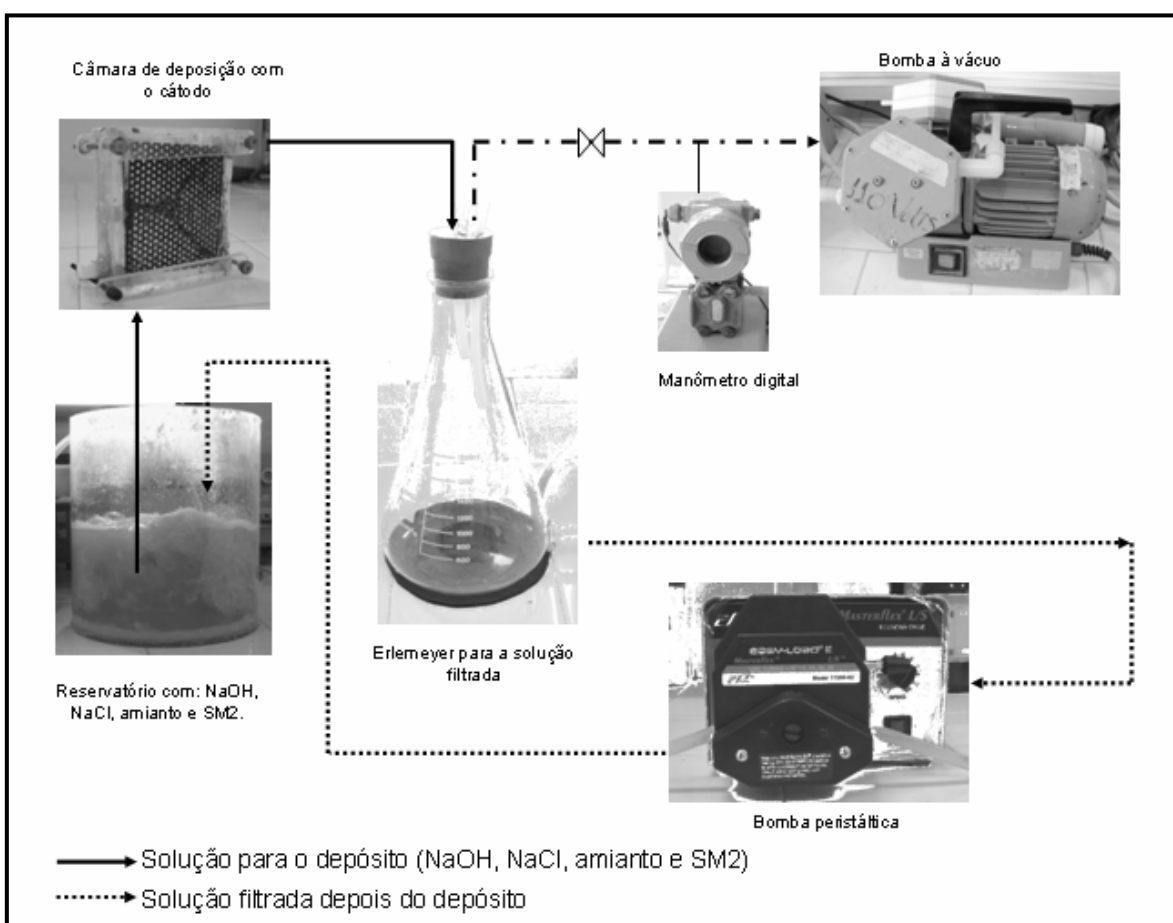


Figura 4-6 – Montagem experimental para a deposição dos diafragmas de amianto e SM2.

Inicialmente deixa-se a solução de amianto em agitação durante 1,5 h aproximadamente, ao iniciar a deposição, a agitação é interrompida e estabelecida uma pressão inicial em torno de 100 mmHg.

O cátodo é fixado em uma câmara que é imersa no tanque com a solução, liga-se a bomba peristáltica (modelo 7016-52 da Masterflex[®]), que filtra 250 ml da solução com a válvula fechada. Logo após a válvula é aberta e filtra-se mais 250 ml da solução, onde foi estabelecida a pressão final em torno de 610 mmHg.

Em seguida retira-se a câmara do tanque já com o diafragma depositado, este fica a um vácuo de secagem por 30 min, colocado em seguida numa estufa à 60°C durante 2 horas.

A espessura do diafragma foi medida através de um dispositivo digital Minitest 4100 da Elektrophysik e a permeabilidade obtida pelo método citado por Gallone (1973), encontrado no ANEXO 2.

4.2.2 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE MÉDIO DE TRANSFÊRENCIA DE MASSA COMBINADO UTILIZANDO O MÉTODO VOLTAMÉTRICO

Sabe-se que o conhecimento do coeficiente médio de transferência de massa ($\overline{k_d}$) permite o cálculo da superfície mínima do eletrodo necessária para realizar a transformação desejada.

O método voltamétrico é constituído por três eletrodos (eletrodo de trabalho, eletrodo auxiliar e um eletrodo de referência). As particularidades do método e suas condições de uso estão descritas a seguir (Coeuret, 1992):

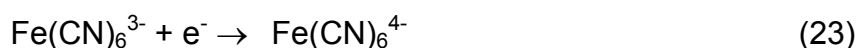
- Em geral escolhe-se uma reação onde não haja depósito sobre a superfície do eletrodo de trabalho, apenas transferência de elétrons.
- O material do eletrodo de trabalho deve ser compatível com a solução eletrolítica e com a reação escolhida.
- A densidade de corrente no contra eletrodo deve ser muito 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;
- A concentração de ferricianeto deve ser conhecida por análise química (titulação amperométrica sobre eletrodo giratório). O método da titulação amperométrica comum para o ferricianeto, utiliza o eletrodo de disco giratório de platina, e como reativo uma solução de sal de cobalto em meio amoniacal, ajustada num pH = 10 com cloreto de amônia (NH₄Cl).

Para um sistema onde existe somente a reação controlada pela transferência de massa, o coeficiente médio de transferência de massa é obtido a

partir da Equação 17, citado no Capítulo 2. Este é proporcional a intensidade de corrente elétrica medida no platô polarográfico (Figura 2-4, Capítulo 2)

O sistema utilizado é particularmente voltado para a produção de hidrogênio no caso particular de um compartimento de pequena espessura.

Utilizando a solução de ferricianeto, as duas reações que seguem ocorrem simultaneamente na superfície do eletrodo de trabalho.



Portanto, a corrente imposta aos eletrodos agora será dividida entre a redução do ferricianeto e a eletrólise da água sendo assim, impossível ser determinada pelo método voltamétrico o valor da corrente limite. Deve-se então encontrar um outro método para se conhecer esta corrente.

O método experimental citado por Elsner (1984) para determinar o coeficiente médio de transferência de massa combinado entre o eletrólito e o eletrodo, quando no sistema existe uma produção de gás, consiste em acompanhar a variação da concentração da espécie eletroativa presente na solução (neste caso o ferricianeto) em um determinado tempo.

Sendo assim, pode-se determinar o valor da intensidade de corrente, quando também ocorre a geração de bolhas de gás, a partir da seguinte expressão:

$$I_d^g = \frac{nF\Delta C V_c}{t} \quad (25)$$

onde:

I_d^g = intensidade de corrente difusional na presença de bolhas de gás (A);

ΔC = variação de concentração do íon ferricianeto (mol/m^3);

V_c = volume do compartimento catódico (m^3);

n = número de elétrons envolvidos na reação;

F = constante de Faraday ($96480 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$);

t = tempo de reação (s).

Uma vez conhecida o valor médio da corrente limite difusional na presença de bolhas de gás, calcula-se o valor do coeficiente médio de transferência de massa combinado, obtido na presença da produção de gás e circulação forçada, a partir da seguinte equação:

$$\overline{k_d^*} = \frac{I_d^g}{nFAC} \quad (26)$$

onde:

$\overline{k_d^*}$ = coeficiente médio de transferência de massa combinado com a influência fluidodinâmica em presença de gás ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$);

A = área ativa do cátodo (m^2);

\overline{C} = concentração média de ferricianeto entre o início e o final de cada experiência (mol/L).

A concentração do íon ferricianeto é determinada por titulação amperométrica, explicada mais adiante, utilizando um eletrodo rotante de platina e como agente titulante o cloreto de cobalto.

Os valores do coeficiente médio de transferência de massa combinado ($\overline{k_d^*}$) foi obtido em função da: vazão volumétrica de alimentação do eletrólito e da geometria do eletrodo de trabalho.

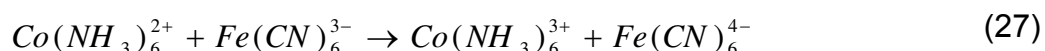
O experimento foi realizado com os seguintes parâmetros operacionais:

- Vazões volumétricas variando entre 2 e 8 ml/min;
- tempo de eletrólise de 20 minutos;
- intensidade de corrente aplicada de 13 A (equivalente a utilizada industrialmente);
- densidade constante de corrente anódica de 2,63 KA/m²;
- densidade constante de corrente catódica para a geometria placa perfurada de 3,28 KA/m²;
- densidade constante de corrente catódica para a geometria tela de 1,75 KA/m².

4.2.3 TITULAÇÃO AMPEROMÉTRICA

Este método consiste na avaliação da taxa de decaimento da concentração do íon ferricianeto a partir de um potencial catódico aplicado, utilizando como agente titulante o cloreto de cobalto (CoCl_2).

A adição do sal de cobalto irá reduzir os íons $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, ou seja, a reação neutraliza estequiometricamente os íons ferricianeto, de acordo com a seguinte reação:



Pelo princípio da equivalência, tem-se que:

$$C_{\text{amostra}} \cdot V_{\text{amostra}} = C_{\text{CoCl}_2} \cdot V_{\text{CoCl}_2} \quad (28)$$

onde:

V_{CoCl_2} = volume total do sal de cobalto adicionado - ponto de equivalência, ml;

V_{amostra} = volume da amostra de trabalho, ml;

C_{CoCl_2} = concentração conhecida do cloreto de cobalto = 0,0339M

C_{amostra} = concentração do íon ferricianeto presente na amostra, M.

Retirando o valor da concentração do íon ferricianeto da Equação 28, tem-se a seguinte relação:

$$C_{\text{amostra}} = \frac{0,0339 \cdot V_{\text{CoCl}_2}}{V_{\text{amostra}}} \quad (29)$$

De acordo com a Equação 29, para conhecer a concentração do íon ferricianeto, precisa-se do volume total necessário para reduzir todo o ferricianeto presente na amostra, assim o procedimento descrito a seguir mostra como foi encontrado esse valor.

Este procedimento é realizado em meio amoniacal contendo uma concentração suficiente de amônia ($\text{NH}_3 = 3\text{M}$) e cloreto de amônia ($\text{NH}_4\text{Cl} = 1\text{M}$)

de forma a obter um pH de aproximadamente 10, que evita a precipitação do íon cobalto formando seu composto amoniacal.

A partir de uma solução contendo íons $\text{Fe}(\text{CN}_6)^{3-}$, utiliza-se uma célula à três eletrodos, termostalizada (30°C), como mostra a montagem experimental da Figura 4-7.

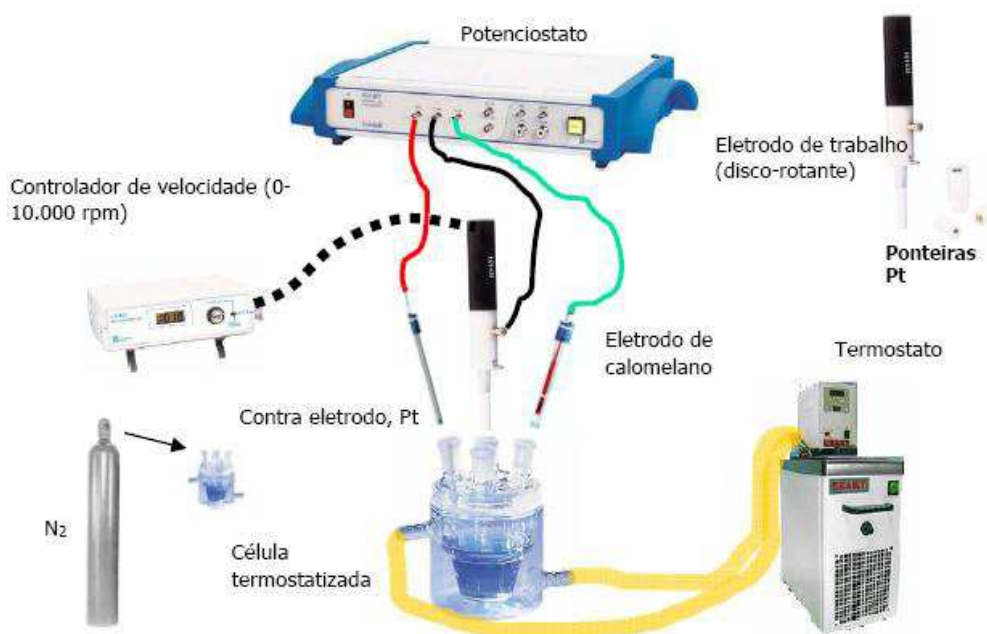


Figura 4-7 – Sistema experimental para titulação amperométrica.

O volume total da amostra para análise na célula foi de 60,0 ml (0,06L), onde 39,0 ml correspondem ao volume da solução sem a presença da amônia (NH_3) e do cloreto de amônia (NH_4Cl). A velocidade rotacional do eletrodo de trabalho (disco-rotante) é constante e igual a 1000 rpm, para diferentes volumes de cloreto de cobalto (CoCl_2).

Depois de aplicado a varredura do potencial obtém - se as curvas de intensidade de corrente em função do potencial (curvas do mesmo perfil da Figura 2-4, Capítulo 2) para vários volumes de cloreto de cobalto adicionados. Neste caso, a primeira curva é obtida antes da adição do CoCl_2 , sendo adicionado um volume de 1 ml de CoCl_2 para obtenção das demais curvas. A partir das curvas encontradas, obtêm-se os valores de intensidade de corrente limite (platô) para cada volume de cloreto de cobalto.

Com os valores da intensidade de corrente limite plota-se um gráfico de cada intensidade de corrente limite e seu volume de CoCl_2 adicionado. Extrapolando a curva encontrada tem-se o ponto de equivalência que vai representar o volume total de cloreto de cobalto necessário para reduzir todo o ferricianeto presente na amostra.

De posse desse valor, aplica-se a Equação 29 e encontra-se o valor da concentração do íon ferricianeto presente na amostra.

4.2.4 DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL CATÓDICO

Para a determinação do potencial catódico, utilizou-se uma sonda de teflon (diâmetro interno de 0,51mm, capilar de Luggin) instalada no compartimento catódico.

A sonda de teflon foi conectada ao eletrodo de referência e as leituras foram realizadas através de um multímetro de alta impedância de marca ICEL MD – 9000R, Figura 4-8, para cada vazão de trabalho.

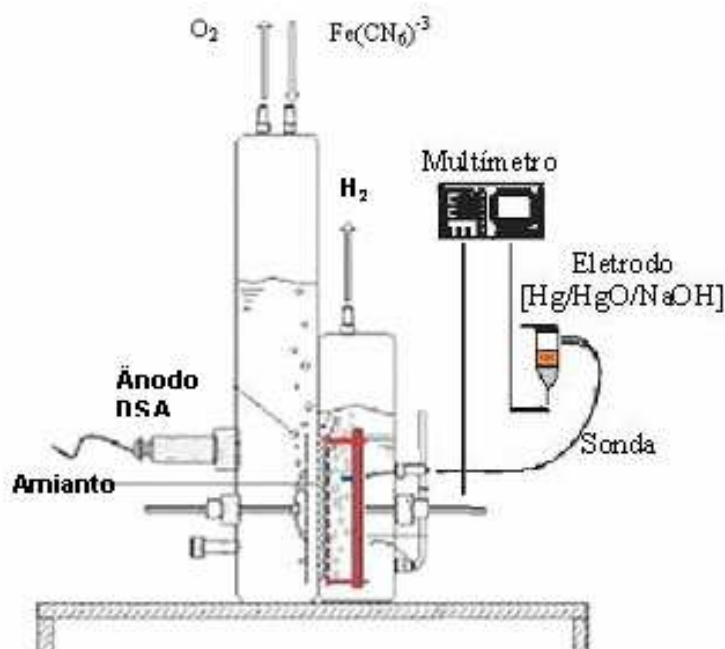


Figura 4-8 – Montagem experimental para determinação do potencial catódico.

Os potenciais catódicos foram determinados em função das densidades de corrente. Como os eletrodos de trabalho possuem áreas ativas diferentes (Tabela

4-2), a Tabela 4-3 mostra quais as densidades de corrente utilizada para cada geometria utilizada nesse estudo.

Tabela 4-3 – Densidade de corrente para cada geometria.

Placa Perfurada		Tela	
I (A)	j (KA/m ²)	I (A)	j (KA/m ²)
3,0	0,75	5,7	0,75
4,0	1,00	7,5	1,00
5,0	1,25	9,4	1,25
6,0	1,50	11,3	1,50
7,0	1,75	13,0	1,75
9,0	2,25	---	---
11,0	2,75	---	---
13,0	3,28	--	---

4.2.5 MODELAGEM EMPÍRICA

Através da análise adimensional pode-se modelar empiricamente o reator para a produção de cloro – soda em escala de bancada, de modo mais econômico, e aplicar algumas mudanças e correções ao projeto industrial a partir da mudança de escala.

O teorema de π Buckingham fornece uma técnica sistemática para determinação dos grupos adimensionais que governam os problemas facilitando a experiência e a compreensão do problema físico. Ao relacionar as variáveis que influenciam o processo através deste teorema, encontram-se os grupos adimensionais esperados (Sh, Sc e Re), que relaciona as variáveis geométricas, cinemáticas e dinâmicas do sistema de trabalho.

Quando se analisa o reator em estudo em relação ao processo natural de transferência de massa, tornam-se indispensáveis certos dados numa análise dimensional, que são elas:

- Coeficiente de difusão (D);

- Densidade do fluido (ρ);
- Viscosidade do fluido (μ);
- Coeficiente médio de transferência de massa combinado ($\overline{k_d^*}$);
- Velocidade do fluido (v);
- Comprimento característico (L_c).

O comprimento característico para este sistema é dado por ε/A_s ; onde ε é a porosidade do eletrodo e A_s é a área específica dada pela relação A_s/V_s (área geométrica do eletrodo pelo volume do sólido).

CAPÍTULO 5

5 ANÁLISE DOS RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos para a determinação do coeficiente médio de transferência de massa combinado a partir da eletroredução do ferricianato de potássio em meio alcalino, o resultado da modelagem empírica do reator de estudo, apresentada na forma da correlação: $\overline{Sh} = a Re^b . Sc^c$ e a queda de potencial catódico para as duas geometrias propostas: placa perfurada e tela,

5.1 DADOS DE DEPOSIÇÃO DOS DIAFRAGMAS

A Tabela 5-1 mostra as características do diafragma sobre a superfície dos cátodos, ou seja, a espessura do diafragma (δ), e sua permeabilidade (β) obtida após a deposição do diafragma (compósito formado por amianto e polímero SM2).

Tabela 5-1 – Características do diafragma depositado.

Geometrias	m(g)	δ (mm)	β (cm ²)
Placa Perfurada	7,70	3,10	$1,1796 \times 10^{-8}$
Tela	8,53	3,33	$1,2279 \times 10^{-8}$

Os resultados mostram que a tela apresenta uma espessura do diafragma ligeiramente maior do que a placa perfurada. No entanto, o fato da geometria tela apresentar maior permeabilidade pode ser devido a baixa compactação das fibras de amianto, logo a resistência à passagem da solução se torna menor.

5.2 COEFICIENTE MÉDIO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA COMBINADO

Para se calcular o coeficiente médio de transferência de massa combinado, precisa-se dos valores das concentrações de ferricianeto inicial e final (depois da eletrólise), determinada pela titulação amperométrica, método citado no Capítulo 4.

A Figura 5-1 mostra o polarograma característico para o cálculo da concentração inicial do ferricianeto. Para cada 1 ml adicionado de cloreto de cobalto encontra-se o valor da intensidade de corrente limite (platô).

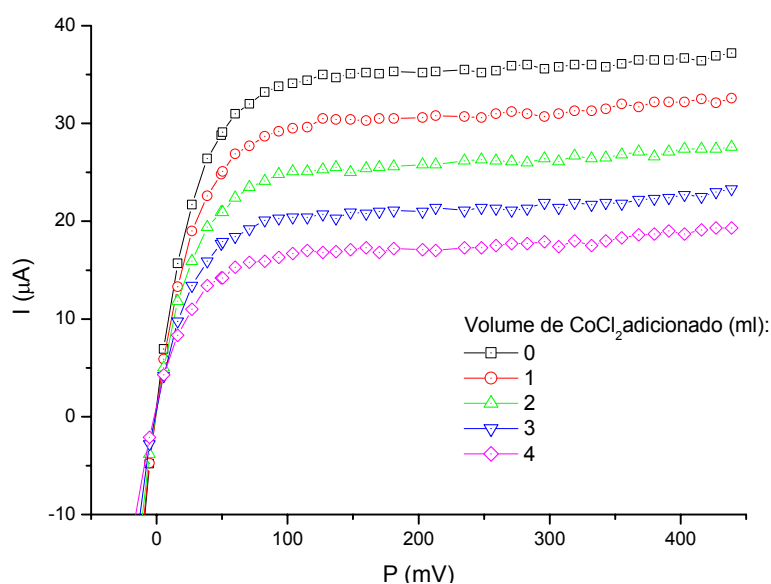


Figura 5-1 – Polarograma de I versus P para vários volumes adicionados de cloreto de cobalto antes da eletrólise para a geometria placa perfurada ($T = 27^\circ\text{C}$, $v_{\text{varredura}} = 5 \text{ mV/s}$ e $I = 13 \text{ A}$).

Após a eletrólise foi coletada a amostra do compartimento catódico e analisada à sua concentração com o mesmo procedimento descrito para a fase antes da eletrólise. Na Figura 5-2 tem-se as curvas polarográficas de uma amostra após a eletrólise de 20 minutos com uma vazão de alimentação de 2 ml/min.

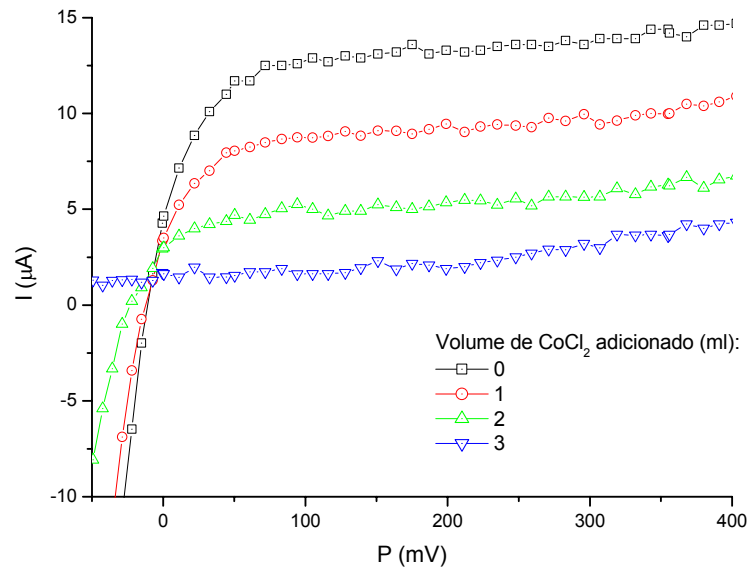


Figura 5-2 - Polarograma de I versus P para vários volumes de cloreto de cobalto adicionado na condição de $T = 27^\circ\text{C}$, $v_{\text{varredura}} = 5 \text{ mV/s}$, $Q_v = 2 \text{ ml/min}$ e $I = 13 \text{ A}$ para a geometria placa perfurada.

Na Figura 5-3 tem-se um exemplo das curvas que relacionam as intensidades de corrente limite com o volume de CoCl_2 adicionado. Extrapolando a curva (ponto de equivalência) observa-se que o volume de cloreto de cobalto necessário para reduzir todo o ferricianeto é maior antes da eletrólise do que após. Isto indica que durante o processo de eletrólise com geração de gás, o ferricianeto não é completamente regenerado pela oxidação anódica do ferrocianeto.

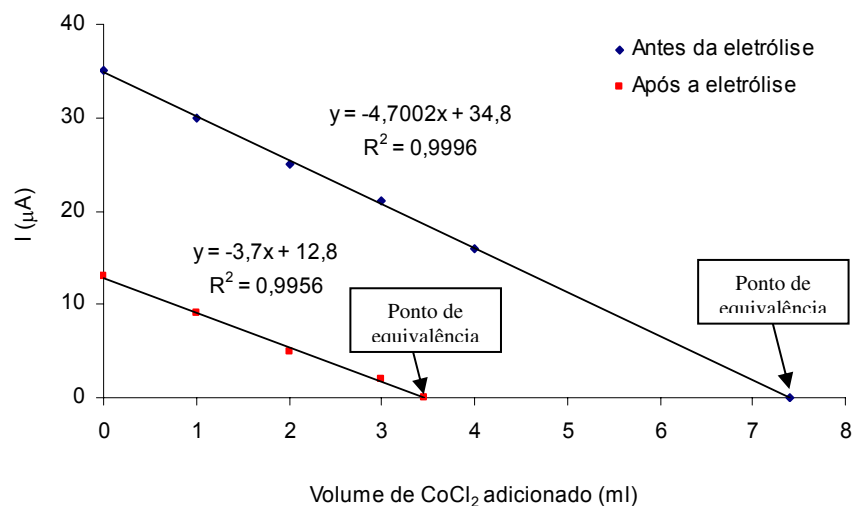


Figura 5-3 - Curva de intensidade de corrente limite em função dos volumes de CoCl_2 adicionado – Ponto de equivalência.

Nas Tabelas 5-2 e 5-3 encontram-se os resultados das concentrações inicial e final do ferricianeto (Equação 29, Capítulo 4), as intensidades de corrente

limite com evolução de gás (Equação 25, Capítulo 4) e os coeficientes médio de transferência de massa combinado (Equação 26, Capítulo 4) para a geometria de placa perfurada e tela respectivamente.

Tabela 5-2 - Resultados de $\overline{k_d^*}$ obtidos para a geometria placa perfurada.

Q_v (ml/mim)	C_i (mol/m ³)	C_f (mol/m ³)	I_L^g (A)	$\overline{k_d^*}$ (m/s)
2	6,144	2,608	0,090	5,05 x 10 ⁻⁵
4	“	3,393	0,070	3,60 x 10 ⁻⁵
6	“	3,794	0,060	2,95 x 10 ⁻⁵
7	“	4,217	0,049	2,32 x 10 ⁻⁵
8	“	4,439	0,043	2,01 x 10 ⁻⁵

Tabela 5-3 - Resultados de $\overline{k_d^*}$ obtidos para a geometria tela.

Q_v (ml/mim)	C_i (mol/m ³)	C_f (mol/m ³)	I_L^g (A)	$\overline{k_d^*}$ (m/s)
2	5,611	4,123	0,038	1,07 x 10 ⁻⁵
4	“	3,339	0,058	1,78 x 10 ⁻⁵
6	“	3,087	0,059	1,86 x 10 ⁻⁵
7	“	2,746	0,073	2,40 x 10 ⁻⁵
8	“	2,119	0,089	3,17 x 10 ⁻⁵

Todas as outras curvas polarográficas determinadas e os cálculos para a determinação do $\overline{k_d^*}$ estão apresentadas no ANEXO 4.

Na Tabela 5-4, tem-se as velocidades de percolação como sendo a razão entre a vazão de alimentação da solução pela área aberta catódica (ANEXO 3) para cada geometria estudada.

Tabela 5-4 – Velocidade de percolação para cada geometria

Placa Perfurada		Tela
Q_v (ml/mim)	v (m/s)	v (m/s)
2	$1,161 \times 10^{-5}$	$7,937 \times 10^{-6}$
4	$2,323 \times 10^{-5}$	$1,587 \times 10^{-5}$
6	$3,484 \times 10^{-5}$	$2,381 \times 10^{-5}$
7	$4,065 \times 10^{-5}$	$2,778 \times 10^{-5}$
8	$4,646 \times 10^{-5}$	$3,175 \times 10^{-5}$

Com os resultados apresentados nas Tabelas 5-2, 5-3 e 5-4 pode-se fazer uma comparação entre o desempenho das duas geometrias estudadas utilizando-se do coeficiente médio de transferência de massa combinado.

Observa-se na Figura 5-4 que o coeficiente médio de transferência de massa combinado decresce em função do aumento da velocidade de percolação para a geometria placa perfurada e, para a geometria tela, observa-se um aumento. Nota-se também a presença de duas zonas distintas, evidenciadas pela inflexão das curvas. Isto indica que em ambos os casos existem uma descontinuidade do regime fluidodinâmico, caracterizando zonas de transição.

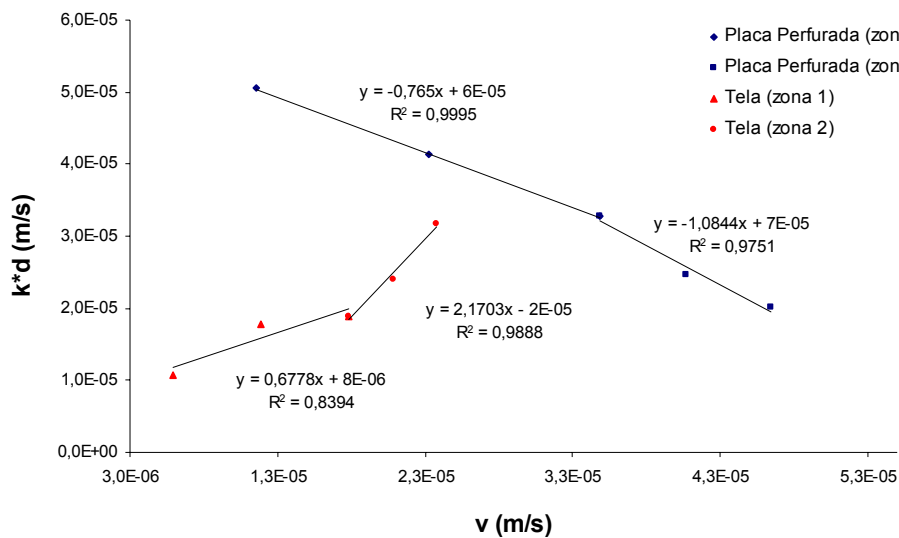


Figura 5-4 - Variação de $\overline{k_d^*}$ em função da velocidade de percolação para as duas geometrias.

As Figuras 5-5 e 5-6 demonstram estes resultados. A Figura 5-5 mostra a diferença de perfil existente entre as prováveis linhas de fluxo de escoamento através das duas geometrias estudadas.

No caso da Figura 5-5 (a) é mais provável o aparecimento de zonas de estagnação na parte posterior do eletrodo, a qual não irá favorecer o descolamento das bolhas aderidas nesta área. Por outro lado, a Figura 5-5 (b) mostra, como já se sabe, que devido à maior área de contato da superfície curva, a velocidade de escoamento é maior contribuindo para o deslocamento das bolhas aderidas.

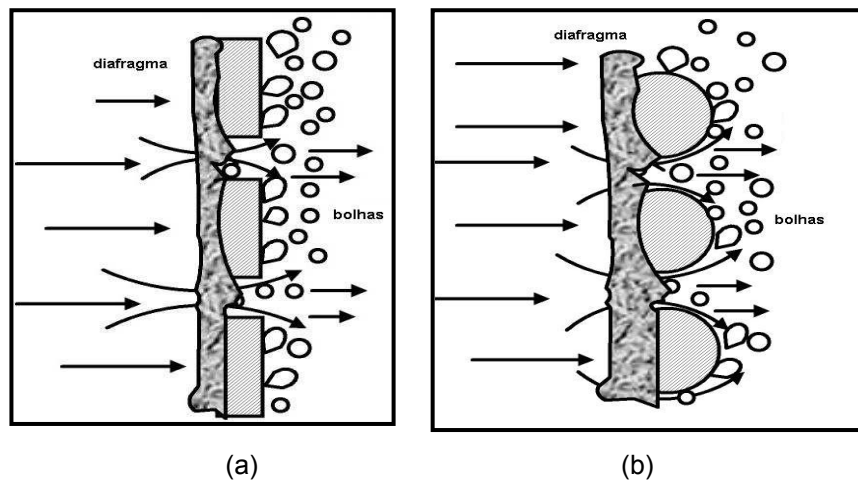


Figura 5-5 – Comportamento da evolução das bolhas de gás nas superfícies: (a) plana e (b) curva.

A Figura 5-6 procura ilustrar outra abordagem sobre a influência das contribuições fluidodinâmicas existentes entre o sentido da velocidade de percolação da alimentação e o sentido da microconvecção provocada pela ascensão das bolhas de gás, sobre o coeficiente médio de transferência de massa combinado.

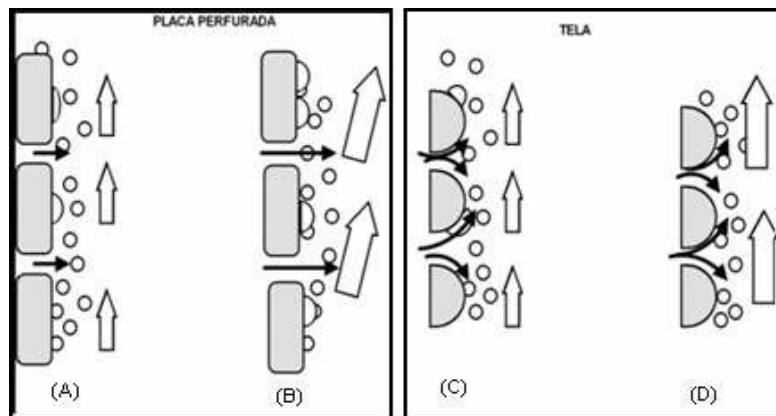


Figura 5-6 - Influência do sentido da velocidade de percolação para as geometrias placa perfurada e tela sobre o sentido da microconvecção provocada pela ascensão das bolhas. \rightarrow Vetor velocidade de percolação através do diafragma de amianto \Rightarrow Vetor velocidade devido à microconvecção originada pelo movimento de ascensão das bolhas.

Analisando a influência da velocidade de percolação sobre a Figura 5-6 (A) e (B), seu aumento desloca ou diminui a ação da microconvecção provocada pelas bolhas de gás o que pode dificultar o desprendimento daquelas bolhas aderidas à superfície catódica, acarretando assim uma diminuição do \overline{k}_d^* à medida que se aumenta a velocidade de percolação.

No caso da superfície curva, Figura 5-6 (C) e (D), da tela, além do aumento da velocidade na camada limite de Prandtl facilitar o desprendimento das bolhas de gás, soma-se a este fenômeno, o aumento da turbulência com o movimento microconvectivo, diminuindo a camada limite de Nernst, e aumentando assim o coeficiente médio de transferência de massa combinado.

Resumindo, o efeito da turbulência facilita o desprendimento das bolhas e como consequência aumenta o coeficiente médio de transferência de massa combinado. Desta forma, a intensidade de turbulência é mais pronunciada nas vizinhanças da superfície do tipo tela do que a placa perfurada.

No entanto como se pode observar na Figura 5-4, este mecanismo é válido apenas quando se tem altas velocidades de percolação para o caso da tela. Os dados indicam que para baixa velocidade, a turbulência causada pela microconvecção não é suficiente para desprender as bolhas aderidas nas reentrâncias da geometria tela.

Segundo Elsner (1984) para os limites de condições onde a velocidade de percolação é muito grande, a fluidodinâmica determina a velocidade de transferência em função da vazão de eletrólito e dos movimentos micro e macroconvectivos produzidos pelas bolhas.

Através da Figura 5-4 pode-se observar que o coeficiente médio de transferência de massa combinado em função da velocidade de percolação, segue o seguinte modelo: $\overline{k_d^*} = av^b$. Linearizando esta equação tem-se: $\log \overline{k_d^*} = \log a + b \log v$. Podendo dessa forma determinar uma equação empírica para cada geometria estudada.

As Equações 30, 31, 32 e 33 representam as equações empíricas que vão relacionar o coeficiente médio de transferência de massa combinado em função da velocidade de percolação.

$$\text{Placa perfurada (zona 1) - } \overline{k_d^*} = 5,01 \times 10^{-7} v^{-0,38} \quad (30)$$

$$\text{Placa perfurada (zona 2) - } \overline{k_d^*} = 3,00 \times 10^{-13} v^{-1,692} \quad (31)$$

$$\text{Tela (zona 1) - } \overline{k_d^*} = 5,455 \times 10^{-3} v^{0,52} \quad (32)$$

$$\text{Tela (zona 2) - } \overline{k_d^*} = 6025,2 v^{1,84} \quad (33)$$

De acordo com o expoente do parâmetro v nas equações acima se pode saber qual o regime de escoamento para cada zona respectiva a cada geometria, de acordo com os limites já definidos (Capítulo 2).

Para a placa perfurada na zona 1 tem-se um regime laminar (0,38) e o expoente de 1,692 para a zona 2, indica um regime turbulento. Para a geometria tela, a zona 1 encontra-se próximo de um regime de transição (0,52) passando para o regime de escoamento turbulento (1,84) na zona 2.

5.2.1 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS PARA TRANSFERÊNCIA DE MASSA COM A LITERATURA

Os resultados do estudo experimental deste presente trabalho foram comparados com o realizado por Elsner (1984).

Elsner (1984) estudou o comportamento de dois diferentes eletrodos constituídos por metal expandido (mostrado no ANEXO 5), através do coeficiente médio de transferência de massa, com e sem evolução de gás, para uma intensidade de corrente de 5 A, velocidade de percolação entre 0,02 e 0,05 m/s e uma configuração de fluxo de alimentação do tipo transversal.

Comparando os resultados deste trabalho pode-se observar que estes se encontram dentro do intervalo de grandeza para os eletrodos tridimensionais estudados por Elsner (1984), como mostra a Figura 5-7.

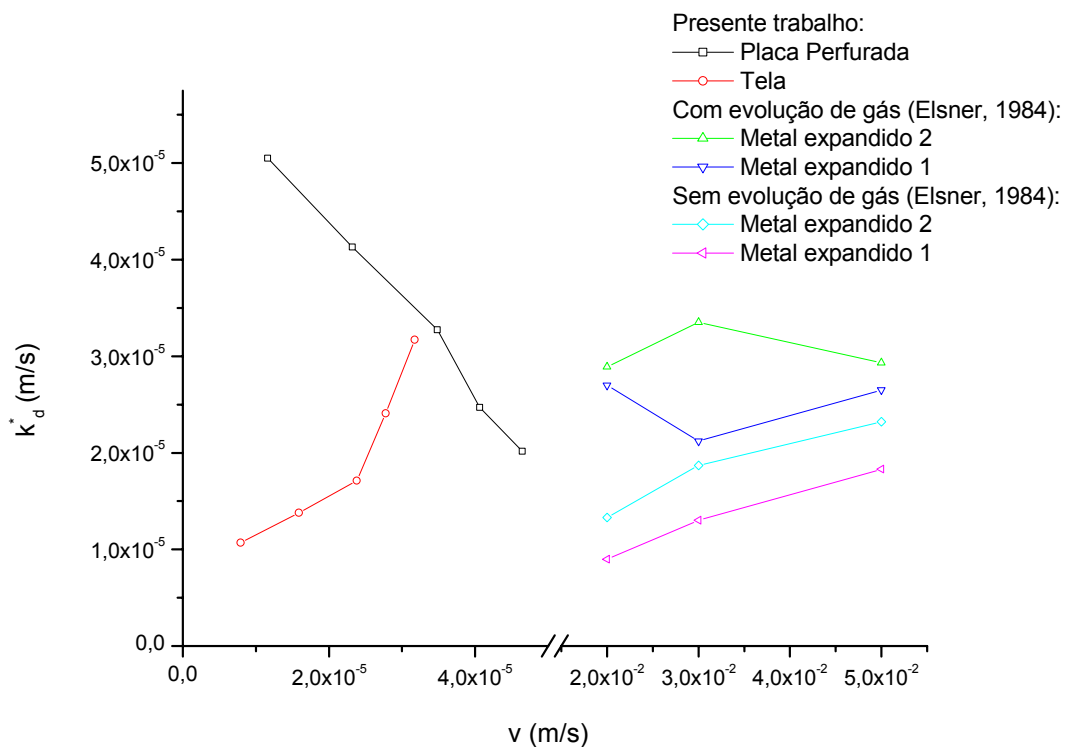


Figura 5-7 - Comparação entre os k_d^* encontrado na literatura (Elsner, 1984) e o presente trabalho.

Na Figura 5-7, fica evidente que o coeficiente médio de transferência de massa combinado (com evolução de gás) é maior do que o coeficiente de transferência de massa sem evolução de gás, ou seja, a convecção provocada pelos movimentos macroconvectivos atua de forma positiva na transferência de massa, com exceção da geometria placa perfurada que, como já foi dito, apresenta uma diminuição do $\overline{k_d^*}$ quando ocorre o aumento da velocidade de percolação.

Analisando as geometrias onde o efeito da evolução das bolhas atua de maneira positiva tem-se a geometria tela e o metal expandido 2, que apresentaram quase o mesmo valor de $\overline{k_d^*}$ com diferentes condições experimentais onde, a velocidade de percolação trabalhada pela Elsner é maior 1000 vezes que a utilizada neste trabalho e o sentido do fluxo de alimentação do tipo transversal, que facilita o arraste das bolhas de gás aderidas na superfície.

No presente trabalho a geometria que melhor responde ao aumento da velocidade de percolação para um processo com evolução de gás é a geometria tela. Indicando assim uma melhor transferência de massa à medida que a vazão de entrada no reator aumenta.

Comparando os resultados com um caso industrial (Braskem), tem-se como parâmetros operacionais (cedidos pela UCS – AI): vazão de alimentação de 950 à 1100 l/h e área do diafragma de 49,6 m², com isso tem-se a velocidade de percolação de 5,32 x 10⁻⁶ à 6,16 x 10⁻⁶ m/s. Analisando a Figura 5-8, nessa faixa de operação tem-se a geometria placa perfurada como mais favorável ao aumento da transferência de massa.

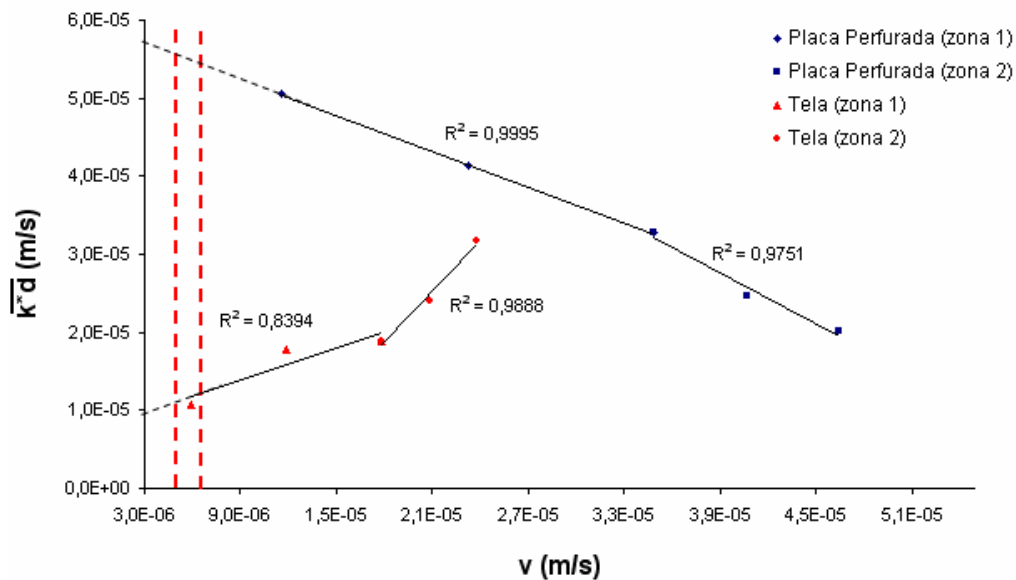


Figura 5-8 - Variação de $\overline{k_d^*}$ (m/s) em função da velocidade de percolação para as duas geometrias – caso industrial.

Logo, analisando os resultados encontrados com o caso industrial pode-se dizer que os dois tipos de geometria podem ser utilizando dependendo da velocidade de percolação desejada.

Pode-se ter sempre em mente que o mecanismo que comanda o aumento da velocidade de transferência é diferente de acordo com o tipo de geometria e a orientação da malha em relação ao fluxo eletrolítico.

5.3 MODELAGEM MATEMÁTICA

Através da análise adimensional é possível estabelecer uma correlação empírica que envolva a relação entre transporte de massa (número de Sherwood, \overline{Sh}), propriedades hidrodinâmicas do fluido (número de Schmidt, Sc) e propriedades cinemáticas do sistema (número de Reynolds, Re) e a dimensão característica do sistema.

As definições utilizadas para esse estudo foram:

$$Re = \frac{L_c \cdot \rho \cdot v}{\mu} \quad (34)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (35)$$

$$\overline{Sh} = \frac{L_c \cdot \overline{k_d^*}}{D} \quad (36)$$

onde o valor do L_c foi definido no Capítulo 4, seção 4.2.5.

Assim, a correlação encontrada que melhor representa o sistema experimental em estudo é dada por (a demonstração encontra-se no ANEXO 6):

$$\overline{Sh} = a Re^b \cdot Sc^c \quad (37)$$

Sabe-se que para fluidos newtonianos o expoente (c) do número Schmidt é igual 0,33.

Linearizando a Equação 37, pode-se determinar o valor de a e b . Esta equação fica na seguinte forma:

$$\log \frac{Sh}{Sc^{0,33}} = \log a + b \log Re \quad (38)$$

De acordo com as definições utilizadas para os números adimensionais, citado acima, a Tabela 5-5 mostra os valores calculados para cada número, relacionados a cada velocidade de percolação de trabalho.

Tabela 5-5 - Valores calculados para os números de Reynolds, Sherwood e Schimidt.

Placa Perfurada			Tela		
Re	Sh	Sc	Re	Sh	Sc
$5,51 \times 10^{-2}$	$3,85 \times 10^2$	$1,61 \times 10^3$	$5,51 \times 10^{-2}$	$1,20 \times 10^2$	$1,61 \times 10^3$
$1,10 \times 10^{-1}$	$3,15 \times 10^2$		$1,10 \times 10^{-1}$	$1,99 \times 10^2$	
$1,65 \times 10^{-1}$	$2,50 \times 10^2$		$1,65 \times 10^{-1}$	$2,08 \times 10^2$	
$1,93 \times 10^{-1}$	$1,88 \times 10^2$		$1,93 \times 10^{-1}$	$2,69 \times 10^2$	
$2,20 \times 10^{-1}$	$1,54 \times 10^2$		$2,20 \times 10^{-1}$	$3,54 \times 10^2$	

A Figura 5-9 mostra o $\log \frac{Sh}{Sc^{0,33}}$ versus $\log Re$, de onde se pode obter o expoente b e a constante a .

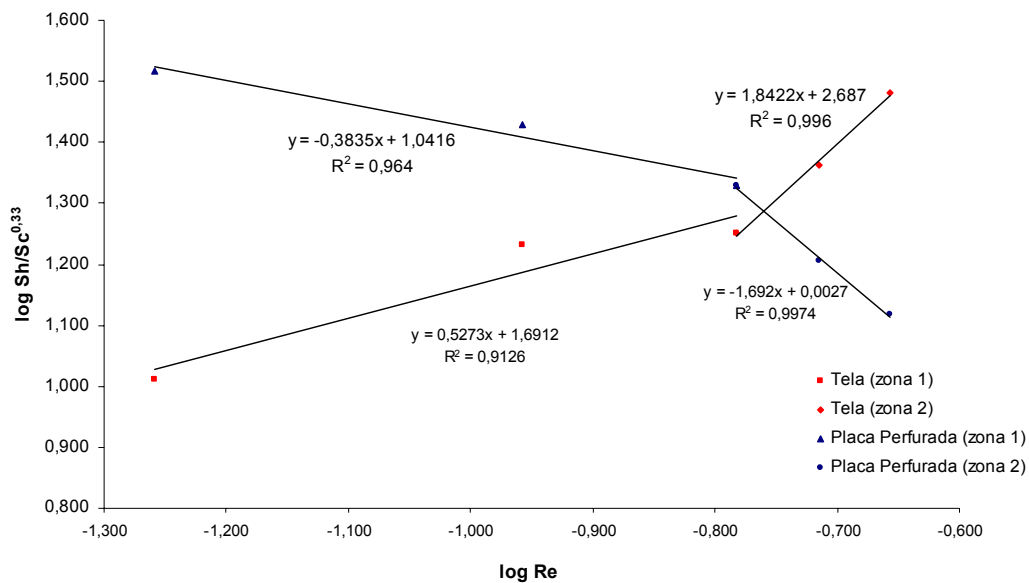


Figura 5-9 - Relação do $\log (Sh/Sc^{0,33})$ em função do $\log Re$ para as duas geometrias estudadas.

Como dito anteriormente observa-se a presença de uma zona de transição, logo se tem para cada geometria estudada uma correlação que melhor representa cada zona. As Equações 39 e 40 mostram as correlações empíricas encontradas e a faixa em que são válidas para a geometria placa perfurada.

$$\text{Placa perfurada (zona 1) - } \overline{Sh} = 49,11 \text{ Re}^{0,5273} \cdot \text{Sc}^{0,33} ; 0,055 < \text{Re} < 0,165 \quad (39)$$

$$\text{Placa perfurada (zona 2) - } \overline{Sh} = 1,01 \text{ Re}^{-1,6922} \cdot \text{Sc}^{0,33} ; 0,165 < \text{Re} < 0,220 \quad (40)$$

Para a geometria tela têm-se as seguintes correlações:

$$\text{Tela (zona 1) - } \overline{Sh} = 11,01 \text{ Re}^{0,3835} \cdot \text{Sc}^{0,33} ; 0,055 < \text{Re} < 0,165 \quad (41)$$

$$\text{Tela (zona 2) - } \overline{Sh} = 486,407 \text{ Re}^{1,8422} \cdot \text{Sc}^{0,33} ; 0,165 < \text{Re} < 0,220 \quad (42)$$

5.3.1 COMPARAÇÃO DA MODELAGEM MATEMÁTICA COM A LITERATURA

Stephan e Vogt (1978), já citado no Capítulo 3, propuseram um modelo que correlacionava a transferência de massa em sistemas com evolução de gás. Compararam este modelo com 32 experimentos.

Os experimentos se concentraram nos sistemas com evolução de bolhas de hidrogênio, oxigênio e cloro geradas a partir de soluções ácidas ou alcalinas com eletrodos de diferentes materiais (platina, cobre ou grafite). Todos os experimentos se encontravam na faixa de: temperatura ($0^\circ\text{C} < T < 80^\circ\text{C}$), densidade de corrente ($3 \text{ A/m}^2 < j < 10^5 \text{ A/m}^2$), número de Schmidt ($160 < \text{Sc} < 23000$) e número de Reynolds ($3 \cdot 10^{-6} < \text{Re} < 0,9$).

Antes de se fazer a comparação dos resultados encontrados neste presente trabalho e os experimentais apresentados no trabalho de Stephan e Vogt (1978), foi necessário recalcular os números de Reynolds e Sherwood deste trabalho e deixá-los na mesma definição utilizada por esses dois pesquisadores. As Equações 43 e 44 mostram a definição utilizada por eles.

$$Re = \frac{V_g \cdot d}{A \cdot \nu} \quad (43)$$

$$Sh = \frac{\overline{k_d^*} \cdot d}{D} \quad (44)$$

onde:

V_g = fluxo volumétrico das bolhas de gás ($m^3 \cdot s^{-1}$);

d = diâmetro de descolamento ($d = 40 \mu m$ para bolhas de hidrogênio em soluções alcalinas);

A = área ativa do eletrodo (m^2);

ν = viscosidade cinemática ($m^2 \cdot s^{-1}$);

D = coeficiente de difusão ($m^2 \cdot s^{-1}$).

De acordo com a Equação 43, o número de Reynolds também é uma função da densidade de corrente, logo para este presente trabalho tem-se apenas um único valor para o Reynolds já que não houve variação na intensidade de corrente de trabalho. A Tabela 5-6 mostra os valores recalculados.

Tabela 5-6 – Valores recalculados para os números de Reynolds e Sherwood.

Placa Perfurada			Tela		
$\overline{k_d^*}$ (m/s)	Sh	Re	$\overline{k_d^*}$ (m/s)	Sh	Re
5,050E-05	3,367	0,0348	1,073E-05	0,716	0,0186
4,129E-05	2,753		1,783E-05	1,188	
3,273E-05	2,182		1,865E-05	1,243	
2,469E-05	1,646		2,407E-05	1,605	
2,014E-05	1,343		3,172E-05	2,115	

A Figura 5-10 compara a correlação encontrada por Stephan e Vogt (1978) com os valores experimentais citados por eles e os encontrados neste trabalho. Como pode-se observar os nossos pontos experimentais apresentam um caráter semelhante aos da literatura, com boa margem de confiabilidade.

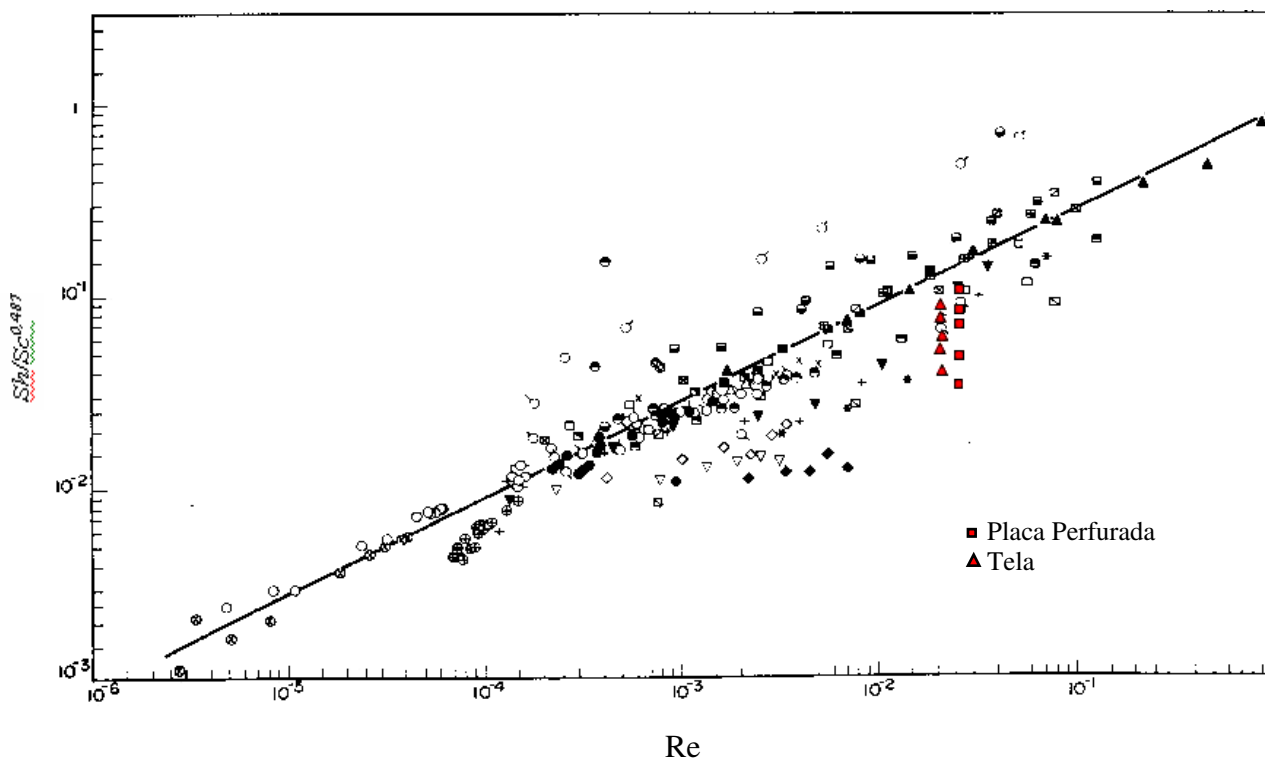


Figura 5-10 - Comparação dos resultados experimentais com a literatura (Stephan e Vogt, 1978).

54. POTENCIAIS CATÓDICOS

Nas Tabelas 5-7 e 5-8 estão apresentados os potenciais catódicos encontrados para cada vazão em função das densidades de corrente para as duas geometrias.

Tabela 5-7 - Potenciais catódicos para a geometria placa perfurada.

Q_v (ml/mim)	j (KA/m ²)					
	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75	3,28
	E_c (V)					
2	1,171	1,183	1,192	1,201	1,211	1,244
4	1,142	1,154	1,162	1,173	1,182	1,233
6	1,154	1,161	1,171	1,184	1,180	1,232
7	1,132	1,152	1,166	1,172	1,182	1,220
8	1,135	1,147	1,153	1,161	1,171	1,221

Tabela 5-8 - Potenciais catódicos para a geometria tela.

Q_v (ml/mim)	j (KA/m ²)				
	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75
2	1,136	1,145	1,152	1,165	1,173
4	1,120	1,122	1,148	1,159	1,170
6	1,130	1,139	1,160	1,172	1,180
7	1,128	1,136	1,157	1,164	1,174
8	1,115	1,123	1,138	1,154	1,168

Nas Figuras 5-11 e 5-12 observa-se que tanto a geometria placa perfurada quanto a geometria tela apresentaram um aumento no potencial catódico em função do aumento nas densidades de correntes. Este comportamento já era esperado devido ao fato que neste caso tem-se um aumento progressivo da produção de gás.

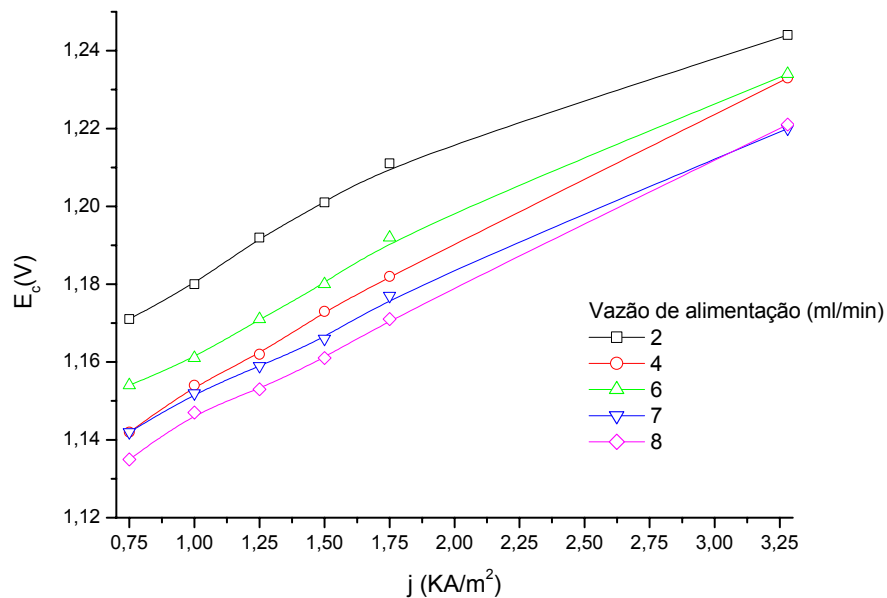


Figura 5-11 - Gráfico do potencial catódico medido em função da densidade de corrente para a geometria placa perfurada vs Hg/HgO/NaOH (1M).

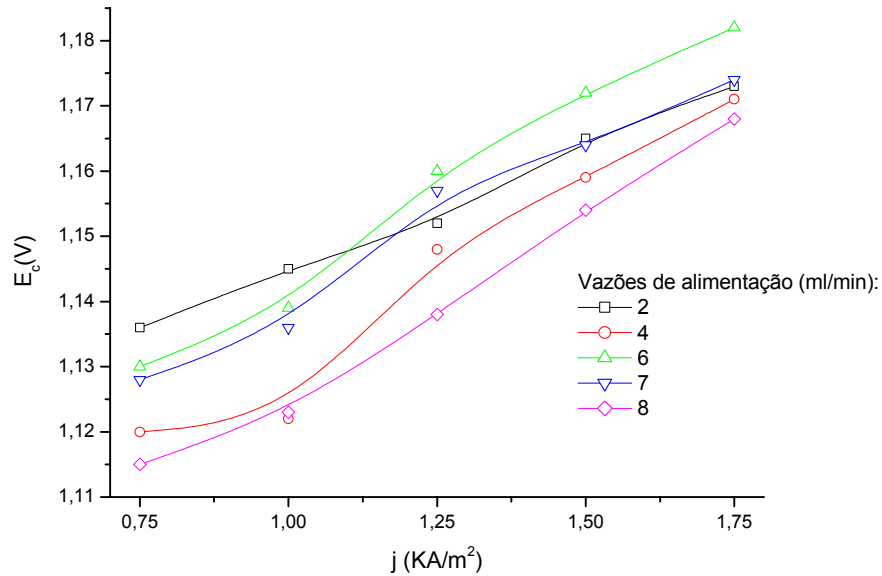


Figura 5-12 – Gráfico do potencial catódico medido em função da densidade de corrente para a geometria tela vs Hg/HgO/NaOH (1M).

O aumento no potencial catódico também está relacionado ao efeito joule do processo eletrolítico. À medida que se aplica uma maior intensidade de corrente, tem-se um aumento gradativo da temperatura na célula, chegando a 53°C , em média, quando está operando em plena carga.

A baixa concentração de bolhas no início do experimento provoca pequenas agitações, além de temperatura menores e assim baixos potenciais catódicos.

Este fenômeno é acentuado pela geometria do eletrodo, como o mostrado na Figura 5-12, onde a facilidade com que a geometria curva dos fios da tela favorece o desprendimento das bolhas de hidrogênio gera potenciais catódicos mais baixo devido ao maior desprendimento das bolhas geradas principalmente para altas velocidades de percolação.

Analisando a variação do potencial catódico em função das vazões de alimentação pode-se notar que para as vazões de 2, 4, 7 e 8 ml/min tem-se uma queda progressiva no potencial catódico para as duas geometrias. No entanto para a vazão de 6 ml/min tem-se um aumento de potencial catódico, acima dos potenciais catódicos encontrados para a vazão de 4 ml/min para a geometria placa perfurada e para a vazão de 2 ml/min para a geometria tela, voltando novamente a apresentar uma diminuição para as vazões de 7 e 8 ml/min. Isto

pode ser explicado pela presença da zona de transição de regimes na vazão de 6 ml/min, como o mostrado nas Figuras 5-4 e 5-7 .

A Figura 5-13 mostra o perfil de como os potenciais catódicos variam em função do tempo de eletrólise (30 minutos) medidos para a máxima densidade de corrente permitida ($I = 13 \text{ A}$, referência da indústria). Nela observa-se uma diminuição do potencial catódico para todas as vazões de alimentação à medida que se tem o aumento do tempo de eletrólise, pois a célula está estabilizando.

Novamente observa-se o aumento do potencial catódico para a vazão de alimentação de 6 ml/min, para as duas geometrias.

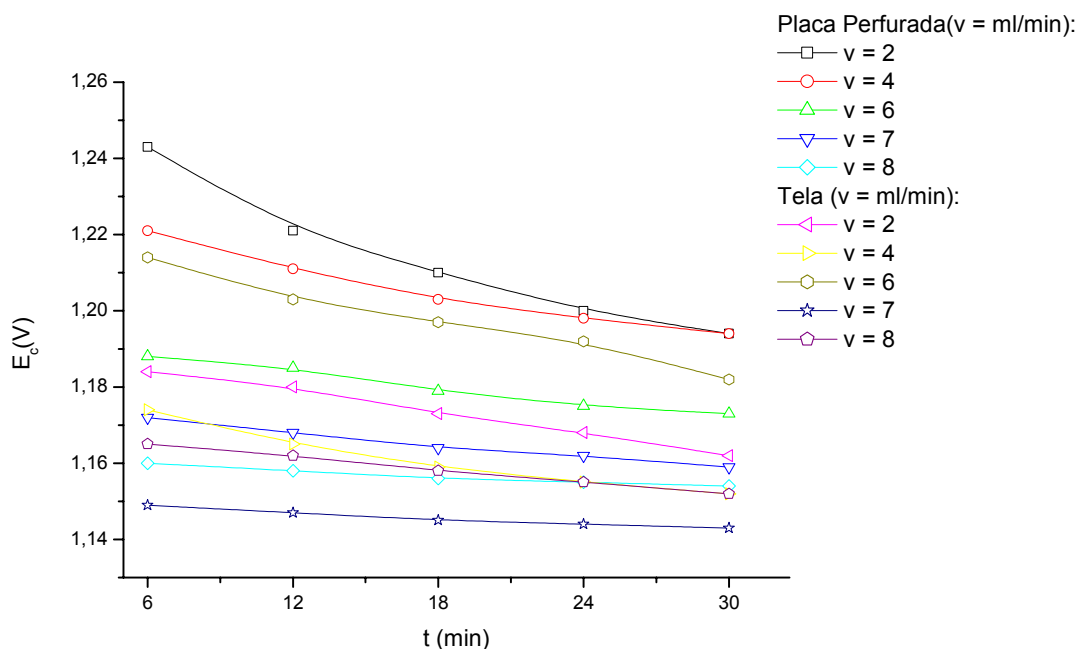


Figura 5-13 - Perfil de comportamento do potencial catódico em função do tempo de eletrólise ($j_{PP} = 3,28 \text{ KA.m}^{-2}$ e $j_T = 1,75 \text{ KA.m}^{-2}$)

5.4.1 COMPARAÇÃO DOS POTENCIAIS CATÓDICOS COM A LITERATURA

A Tabela 5-9 mostra os potenciais catódicos medidos neste trabalho e o trabalho de Viana (2005) para o mesmo sistema de produção de cloro-soda à diafragma.

O estudo experimental de Viana (2005) foi realizado numa intensidade de corrente de 13 A e vazão de alimentação de 1,14 ml/min. Para efeito de

comparação utilizaram-se os dados encontrados para a vazão de alimentação de 2 ml/ min na mesma intensidade de corrente.

Tabela 5-9 - Comparação de potenciais catódicos medidos para as duas geometrias

	Presente trabalho	Viana (2005)
	E_c (V)	E_c (V)
Placa Perfurada	1,244	1,180
Tela	1,173	1,120

Comparando os resultados apresentados na Tabela 5-9 pode ser observado que os trabalhos realizados estão em acordo mostrando mais uma vez que a geometria que apresenta menor potencial catódico é a tela.

CONCLUSÕES

Este trabalho teve como meta estudar a influência das geometrias catódicas (placa perfurada e tela) sobre a transferência de massa e queda de potencial para um processo com evolução de gás. Foi constatado que:

- ✓ O mecanismo que controla a velocidade de transferência de massa durante a produção de hidrogênio depende da geometria do eletrodo;
- ✓ A geometria placa perfurada desfavorece o desprendimento das bolhas devido ao provável aparecimento de zonas de estagnação na parte posterior do eletrodo, diminuindo a superfície ativa. Com isso o aumento da velocidade de percolação traz como consequência a diminuição do coeficiente médio de transferência de massa combinado, devido ao deslocamento da “fronteira” de microconvectiva gerada pelas bolhas ;
- ✓ A velocidade de percolação para a geometria tela provoca um aumento no coeficiente médio de transferência de massa combinado em virtude dos efeitos microconvectivos de ascensão de bolhas associado ao aumento da velocidade de escoamento sobre a superfície curva contribuindo para o deslocamento das bolhas aderidas;
- ✓ Através dos resultados obtidos, a modelagem empírica obtida na forma de $\overline{Sh} = a Re^b . Sc^c$ foi comparada com os modelos da literatura e se apresentou dentro da margem estabelecida pelos dados correlacionados;
- ✓ Dentro das condições operacionais deste trabalho, tanto a geometria placa perfurada quanto a geometria tela apresentaram um aumento no potencial catódico em função do aumento da produção de gás. No entanto, como a geometria tela favorece o desprendimento das bolhas de hidrogênio, ela gera potenciais catódicos mais baixos, em

torno de 5%. Valores esses próximos aos encontrados por Viana (2005);

- ✓ O potencial catódico para todas as vazões de alimentação diminui com o tempo de eletrólise, ou seja, com a estabilização da célula para ambas geometrias;
- ✓ No presente trabalho a geometria que melhor responde ao aumento do coeficiente médio de transferência de massa com o crescimento da velocidade de percolação é a geometria tela. Porém, comparando com a baixa velocidade de percolação utilizada pelas células da UCS - Braskem (AL) de $5,32 \times 10^{-6}$ a $6,16 \times 10^{-6}$ m/s a geometria tela passa a ser desfavorável para o aumento da transferência de massa, sendo ainda a geometria placa perfurada a melhor opção;
- ✓ De acordo com os resultados para o coeficiente médio de transferência de massa combinado, não seria viável a substituição da placa perfurada no processo de produção eletrolítica de cloro-soda da Braskem para baixas velocidades de percolação da alimentação. Com relação à redução do potencial catódico a geometria tela apresenta uma redução significativa quando comparada com a placa perfurada.

No entanto para aproveitar a possível redução do consumo energético da célula utilizando a geometria tela, faz-se necessário uma investigação mais detalhada sobre a possibilidade de se aumentar a velocidade de percolação sem comprometer o rendimento do processo (diluição do licor de célula).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, M.H.S; Avaliação de ligas de níquel como cátodo para a reação de desprendimento de hidrogênio, Dissertação de Mestrado, Universidade federal de Alagoas, Alagoas, Brasil, 2000.

BARD, A. J. and FAULKNER, L. R.; Electrochemical methods. Fundamentals and applications, Willey, Chichester, 1980.

BRASILEIRO, I. M. N.; Tecnologia eletroquímica aplicada na degradação de poluentes da indústria de petróleo, Tese de Doutorado, Cap. I, Universidade federal de Campina Grande, Paraíba, Brasil, 2006.

BEER, H.B.; Patente americana 362,498, 1972.

BIANCHI, J. C.; Análise do efeito da área anódica na distribuição de sobrepotenciais em reatores eletroquímicos de leito fluidizado, Dissertação de Mestrado, UFPR, Paraná, Brasil, 2002.

BOISSONNEAU, P. and BYRNE, P.; An experimental investigation of bubble-induced free convection in a small electrochemical cell, Journal of Applied Electrochemistry, vol. 30, pp. 767-775, 2000.

CAVALCANTI, R. S; Modelagem e simulação da influência da geometria do cátodo na evolução de hidrogênio durante a produção de cloro – soda eletrolítica, Dissertação de Mestrado, UFCG, Paraíba, 2003.

CHIN KWIE JOE, J. M., JANSSEN, L. J. J., VAN STRALEN, S. J. D., VERBUNT, J. H. G. and SLUYTER, W. M; Bubble parameters and efficiency of gás bubble evolution for a chlorine, hydrogen and oxygen evolution wire electrode, Electrochimica Acta, vol. 33, pp. 769 -779, 1988.

COEURET, F.; Introducción a la ingeniería electroquímica, Editorial Reverté, S.A., Espanha, 1992.

ELSNER, C.; Transfert de matière et distribution du potentiel et du courant sur des électrodes de métal déposé, en présence de bulles électro-engendrées, Tese de Doutorado, Cap. IV, Universidade de Rennes I, França, 1984.

ELSNER, C. and MARCHIANO, S.L.; The effect of electrolytically formed gas bubbles on ionic mass transfer at a plane vertical electrode, Journal of Applied Electrochemistry, vol. 12, pp. 735-742, 1982.

EDVALDO ANGELO; Escoamento laminar e turbulento – Experimento de Reynolds. Disponível em: http://meusite.mackenzie.com.br/eangelo/Exp_Reynolds.pdf. Acessado em 08 de setembro de 2006.

FOUAD, M.G. and SEDAHMED, G.H.; Effect of gas evolution on the rate of mass transfer at vertical electrodes; Electrochimica Acta, vol. 17, pp. 665-672, 1972.

FOUAD, M.G. and SEDAHMED, G.H.; Mass transfer at horizontal gas- evolving electrodes; Electrochimica Acta, vol. 18, pp. 55-58, 1973.

GALLONE, P.; Trattato di Ingegneria Elettrochimica, Tamburine Edotore Milano, 1973.

HINE, F., YASUDA, M., OGATA, Y. and HARA, K.; Hydrodynamic studies on a vertical electrolyzer with gas evolution under forced circulation, J. Electrochemistry Society ,131,83,(1984).

JANSSEN, L.J.J., GERATES, J.J.M., BARENDRECHT, E. and VAN STRALEN, D.S.J.; Ohmic potential drop during alkaline water electrolysis. Electrochimica Acta, vol. 27, pp. 9, 1982.

JANSSEN, L. J. J., SILLEN, C. W. M. P., BARENDRECHT, E. and VAN STRALEN, S. J. D.; Bubble behaviour during oxygen and hydrogen evolution at transparent electrodes in KOH solution, Electrochimica Acta, vol. 29, pp. 630 – 642, 1984.

JORNE, J. and LOUVAR, J.F; Gas diverting electrodes in the chlor-alkali

membrane cell. J. Electrochemistry Society, vol. 2, pp. 127, 1980.

KIENZLEN, V., HAAF, D. and SCHNURNBERGER, W.; Location of hydrogen gas evolution on perforated plate electrodes in zero gap cells, J. Hydrogen Energy, vol. 19, pp. 729-732, 1994.

KREITH, F.; Princípios da transmissão de calor; Editora Edgard Blucher Ltda, 3ª edição, São Paulo, 1977.

NISHIKI, Y., AOKI, K., TOKUDA, K. and MATSUDA H.; Current distribution in a two-dimensional narrow gap cell composed of a gas evolving electrode with an open part, Journal of Applied Electrochemistry, vol. 17, pp. 67-76, 1987.

SEDAHMED, G.H. and SHEMILT, L.W.; Mass transfer characteristics of a novel gas – evolving electrochemical reactor, Electrochimica Acta, vol. 11, pp. 537-542, 1981.

STEPHAN, K. and VOGT, H.; A model for correlating mass transfer data at gas evolving electrodes, Electrochimica Acta, vol. 24, pp. 11-18, 1978.

ST-PIERRE, J. and WRAGG, A.A.; Behaviour of electrogenerated hydrogen and oxygen bubbles in narrow gap cells - Part I. Experimental; Electrochimica Acta, vol. 38, pp. 1381-1390, 1993.

ST-PIERRE, J. and WRAGG, A.A.; Behaviour of electrogenerated hydrogen and oxygen bubbles in narrow gap cells - Part II. Application in chlorine production; Electrochimica Acta, vol. 38, pp. 1705 -1710, 1993.

TRASSATTI, S.; Electrodes of conductive metallic oxides, Parts A e B, Elsevier, Amsterdam, 1980-1981.

VIANA, K. M.; Influência da geometria e liga catódica sobre o desprendimento de hidrogênio a partir da eletrólise da salmoura, Dissertação de Mestrado, UFCG, Paraíba, Brasil, 2005.

VOGT, H.; The rate of gas evolution at electrodes – I. An Estimate of Efficiency of gas evolution from the supersaturation of electrolyte adjacent to a gas-evolving electrode, *Electrochimica Acta*, vol. 19, pp. 167 - 173, 1984.

VOGT, H.; Studies on gas-evolving electrodes the concentration of dissolved gas in electrolyte bulk, *Electrochimica Acta*, vol. 30, pp. 265- 270, 1985.

VOGT, H.; The role of single-phase free convection in mass transfer at gas evolving electrodes – I. Theoretical, *Electrochimica Acta*, vol 28, pp. 1421-1426, 1992.

WALSH, F. C.; A first course in electrochemical engineering. The Electrochemical Consultancy, England, 1993.

ANEXO 1 – CÁLCULO DA ÁREA DA TELA

Consideramos, para efeito de simplificação, uma malha com fios cilíndricos retos, com diâmetro D , cujos eixos estão distanciados entre si por k . Uma seção unitária foi tomada para o cálculo, Figura A-1.

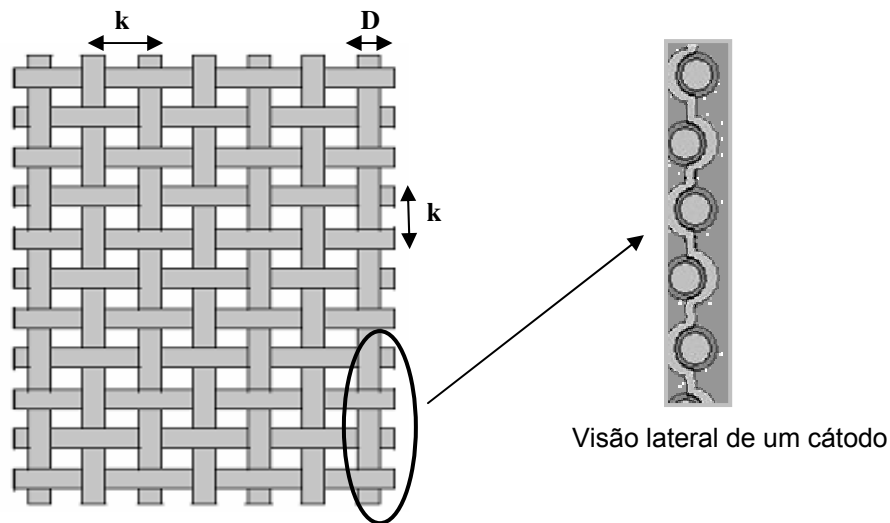


Figura A- 1– Malha de fios cilíndricos.

Sabendo que o comprimento de um fio cilíndrico é de $2 \pi r$. A área da seção unitária é dada por:

$$A_1 = \frac{2 \cdot \pi \cdot D \cdot k}{4} \quad (45)$$

Como numa malha tem-se um número n de seções unitárias, a área ativa do cátodo será de:

$$A = n \cdot \frac{2 \cdot \pi \cdot D \cdot k}{4} \quad (46)$$

A área dada pelo *ImageTool* versão 3.0 é de um cátodo de seção reta.

$$A_r = n \cdot D \cdot k \quad (47)$$

Comparando a Equação 46 e 47, observa-se a existência de um termo $\pi/2$, na Equação 46. Multiplicando este termo pela área dada pelo *ImageTool*, tem-se a correção da superfície plana pela superfície curva do fio da malha da tela.

ANEXO 2 – MÉTODO PARA CALCULAR O COEFICIENTE DE PERMEABILIDADE

A passagem do fluido eletrolítico através do diafragma acontece sempre a uma velocidade menor do que a limite depois que se estabelece o regime tortuoso. Isto se deve ao regime de resistência ao atrito, a diferença de pressão em cima do diafragma, a viscosidade dinâmica μ (poise) de alguns fluidos que é proporcional a velocidade aparente do líquido e a espessura do diafragma.

Seja ω (cm/s) a velocidade aparente, definida pela relação (W/S) entre a vazão do fluido (cm³/s) e a superfície externa do diafragma (cm²). Se a diferença de pressão é dada pelo gradiente Δh (cm) assumido pelo fluido de densidade ρ (g/cm³), o valor do coeficiente de permeabilidade β é obtido experimentalmente da relação:

$$\beta = \frac{\mu\omega}{\rho g \Delta H} \quad (47)$$

onde:

g é a aceleração da gravidade (cerca de 980 cm/s²)

O método mais utilizado a fim de determinar o coeficiente de permeabilidade consiste no melhor isolamento do material examinado, de área S , conectado ao tubo piezométrico com um bastão de seção s , Figura A-1. Aspirando a extremidade superior do bastão, a área de evacuação do sistema desloca a água contida no recipiente para o espaço vazio.

Depois de estabelecida a comunicação superior com a atmosfera deixa-se descer a água, medindo-se – a partir de um certo instante – o valor da altura de H para diversos intervalos de tempo.

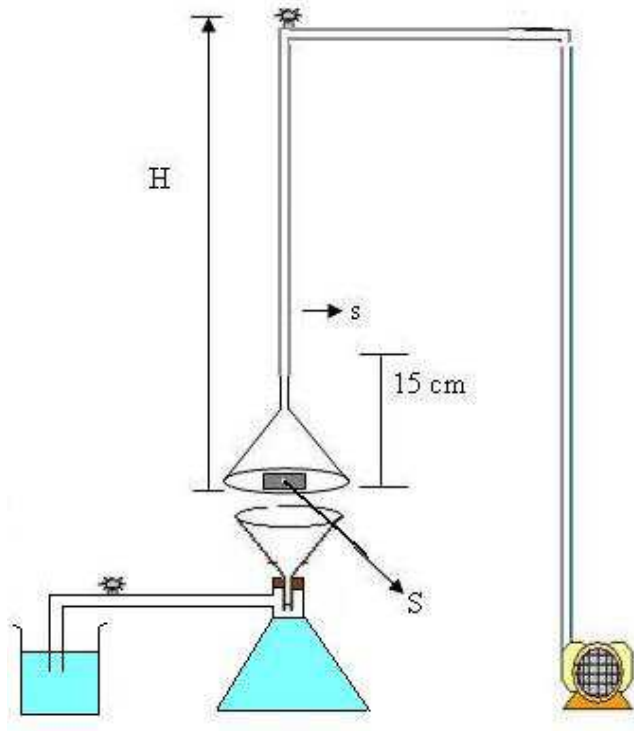


Figura A- 2– Experimento do coeficiente de permeabilidade.

A Equação 47 pode ser reescrita como:

$$\beta = \frac{s}{S} \cdot \frac{\omega}{H} \cdot \frac{\mu}{\rho g} \rightarrow \beta = -\frac{s}{S} \cdot \frac{1}{H} \frac{dH}{dt} \cdot \frac{\mu}{\rho g} \rightarrow \beta dt = -\phi \frac{dH}{H} \quad (48)$$

Onde: $\phi = \frac{s}{S} \cdot \frac{\mu}{\rho g}$

$$\beta \int dt = -\phi \int \frac{dH}{H} \rightarrow \beta t = -\phi \ln H + c \quad (49)$$

Aplicando a condição de contorno: c.c.l: $t = 0$; $c = 0$

$$\beta t = -\phi \ln H \rightarrow \beta t = -\phi \cdot 2,303 \log H \quad (50)$$

Substituindo o valor de ϕ na Equação 50 tem-se:

$$\beta = \frac{s}{S} \cdot \frac{\mu}{\rho g} \cdot 2,303 \frac{\log H}{t} \quad (51)$$

A relação $\mu/\rho g$ para a água a 25°C (Kreith, 1977) é dada por:

$$\frac{\mu}{\rho g} = \frac{0,01009(g/cm.s)}{0,9982(g/cm^3) \cdot 980(cm/s^2)} = 10^{-5} cm.s \quad (52)$$

Logo:

$$\beta = \frac{s}{S} \cdot 10^{-5} \cdot 2,303 \frac{\log H}{t} \quad (53)$$

$$\beta = -2,303 \cdot \frac{s}{S} \cdot \text{tg } \alpha \cdot 10^{-5} \quad (54)$$

onde:

α é a inclinação da reta do gráfico de Log H versus t;

tg α é a relação $\frac{\log H}{t}$.

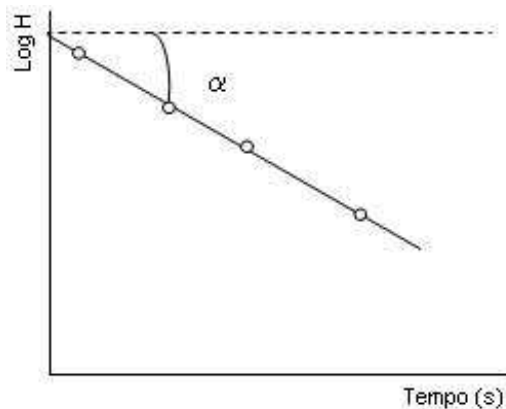
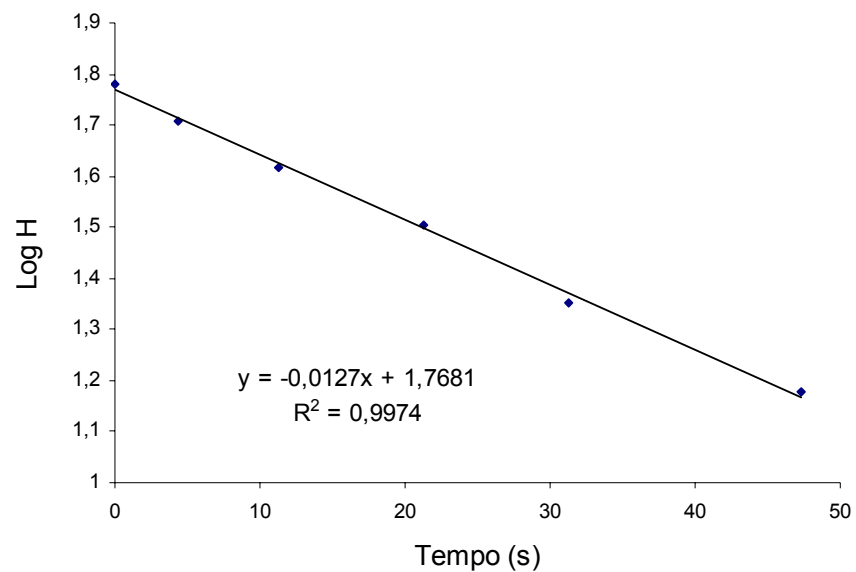


Figura A- 3- Log H versus Tempo

A Figura A-3 mostra os cálculos dos coeficientes de permeabilidade para a duas geometrias.

Tela

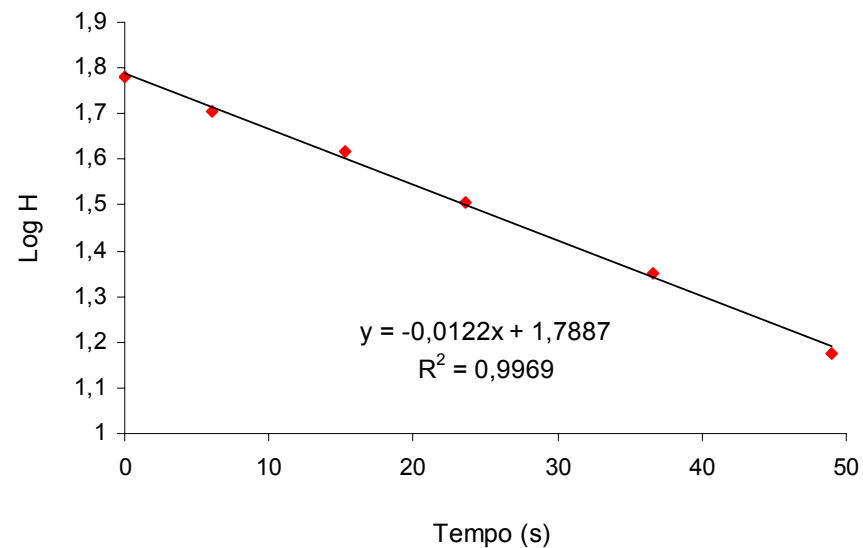
V(cm3)	T2(s)	T3(s)	T4(s)	Tm(s)	H (cm)	LogH
0	0	0	0	0	60,2	1,779596
10	4	3	6	4,333333	50,9	1,706718
20	10	10	14	11,333333	41,5	1,618048
30	22	20	22	21,333333	32	1,50515
40	28	31	35	31,333333	22,5	1,352183
48	45	52	45	47,333333	15	1,176091



$$\beta = 1,2279 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$$

Placa Perfurada

V(cm3)	T2(s)	T3(s)	T4(s)	Tm(s)	H (cm)	LogH
0	0	0	0	0	60,2	1,779596
10	7	5	6	6	50,9	1,706718
20	16	15	15	15,333333	41,5	1,618048
30	23	24	24	23,66667	32	1,50515
40	36	37	37	36,66667	22,5	1,352183
48	48	50	49	49	15	1,176091



$$\beta = 1,1796 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$$

Figura A- 4 – Cálculos dos coeficientes de permeabilidade.

ANEXO 3 – CÁLCULO DA ÁREA ABERTA

De acordo com Nishiki *et al.*(1987) uma característica importante na geometria do eletrodo é a porcentagem de área aberta (porosidade) o_p , dada por:

$$O_p = 100 \frac{(p - w)}{p} \quad (55)$$

onde:

p é o passo do eletrodo;

w é a espessura do eletrodo;

A Figura A-5 ilustra o que o autor chama de passo do eletrodo.

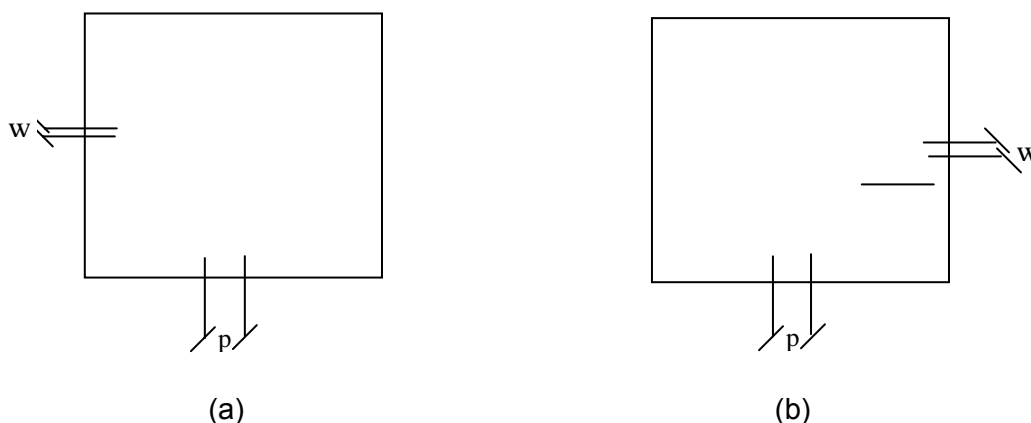


Figura A- 5– Passo e espessura de um eletrodo do tipo: (a) placa perfurada e (b) tela.

Segundo Nishiki *et al.* (1987), o percentual ótimo de porosidade de um eletrodo para que este tenha um bom desempenho é em torno de 40%. Na Tabela A-1 temos os cálculos para os eletrodos deste trabalho.

O cálculo da área aberta (A_{ab}) segue a equação abaixo:

$$A_{ab} = \frac{A_g \times O_p}{100} \quad (56)$$

onde:

A_g é a área geométrica do cátodo ($A_g = 0,0056 \text{ m}^2$).

Tabela A- 1- Área aberta dos cátodos (α_p)

Geometria	w(mm)	p (mm)	α_p(%)	A_{ab} (m²)
Placa Perfurada	1,95	4,00	51,25	0,00287
Tela	2,00	8,00	75,00	0,00420

ANEXO 4 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS PARA O COEFICIENTE MÉDIO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA COMBINADO

Tabela A- 2 – Cálculos para o coeficiente médio de transferência de massa combinado.

	I (A)	QV (ml/min)	Qv (m ³ /h)	v (m/s)	Conc inicial mol/m ³	Conc final (mol/m ³)	Média Conc. (mol/m ³)	Delta de conc (mol/m ³)	lg (A)	Kd (m/s)
Placa	13	2	1,20E-04	1,161E-05	6,144	2,608	4,37600	3,53600	0,085	5,050E-05
	13	4	2,40E-04	2,323E-05	"	3,093	4,61850	3,05100	0,074	4,129E-05
	13	6	3,60E-04	3,484E-05	"	3,594	4,86900	2,55000	0,062	3,273E-05
	13	7	4,20E-04	4,065E-05	"	4,117	5,13050	2,02700	0,049	2,469E-05
	13	8	4,80E-04	4,646E-05	"	4,439	5,29150	1,70500	0,041	2,014E-05

	I (A)	Q _v (ml/min)	Q _v (m ³ /h)	v (m/s)	Conc inicial mol/m ³	Conc final (mol/m ³)	Média Conc. (mol/m ³)	Delta de conc (mol/m ³)	lg (A)	Kd (m/s)
Tela	13	2	1,20E-04	7,937E-06	5,611	4,123	4,86700	1,48800	0,038	1,07346E-05
	13	4	2,40E-04	1,587E-05	"	3,339	4,47500	2,27200	0,058	1,78262E-05
	13	6	3,60E-04	2,381E-05	5,318	3,087	4,72800	1,76600	0,059	1,86468E-05
	13	7	4,20E-04	2,778E-05	5,611	2,746	4,17850	2,86500	0,073	2,40740E-05
	13	8	4,80E-04	3,175E-05	"	2,119	3,86500	3,49200	0,089	3,17226E-05

Dados:

$$n = 1$$

$$F = 96480 \quad \text{C/mol}$$

$$t = 1200 \quad \text{s (tempo de eletrólise)}$$

$$V_c = 0,316 \quad \text{L (volume do cátodo)}$$

$$A_p = 0,004 \quad \text{m}^2 \text{ (área ativa da placa)}$$

$$A_t = 0,0075 \quad \text{m}^2 \text{ (área ativa da tela)}$$

$$A_g = 0,0056 \quad \text{m}^2 \text{ (área geométrica do cátodo)}$$

$$A_{bp} = 0,0029 \quad \text{m}^2 \text{ (área aberta da placa)}$$

$$A_{bt} = 0,0042 \quad \text{m}^2 \text{ (área aberta da tela)}$$

$$\text{Media Conc.} = \frac{C_f + C_i}{2}$$

$$\text{Delta de Conc.} = C_f - C_i$$

Curvas polarográficas para cada vazão estudada para a geometria placa perfurada.

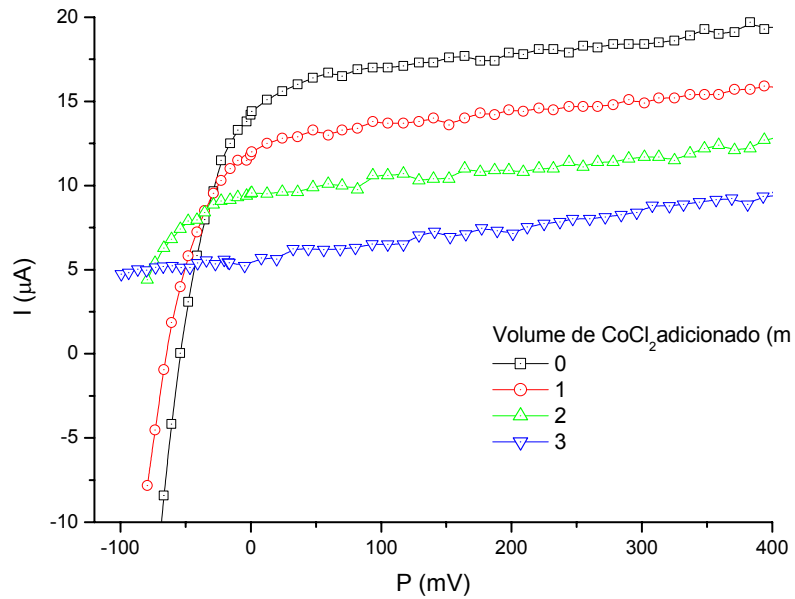


Figura A- 6 - Variação de I versus P para vários volumes de cloreto de cobalto na condição de $Q_v = 4 \text{ ml/min}$, $I = 13 \text{ A}$, placa perfurada.

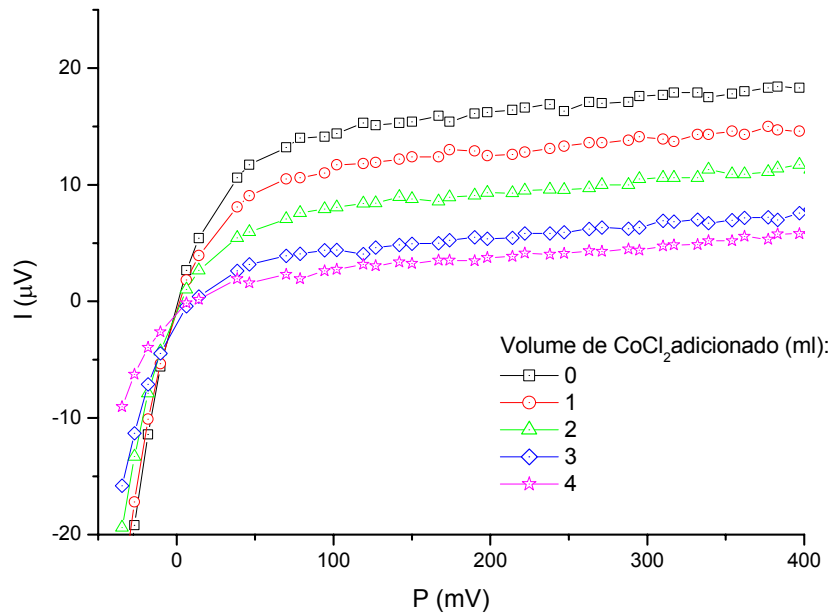


Figura A- 7 - Variação de I versus P para vários volumes de cloreto de cobalto na condição de $Q_v = 6 \text{ ml/min}$, $I = 13 \text{ A}$, placa perfurada.

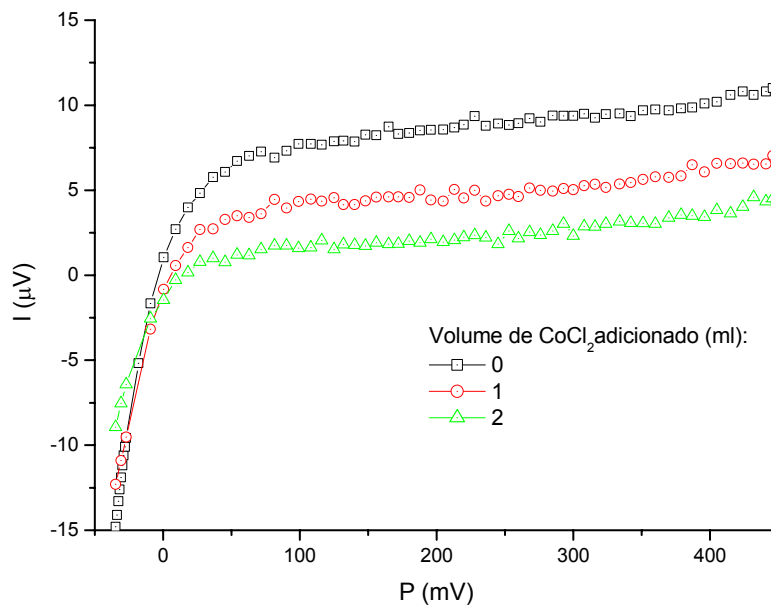


Figura A- 8 - Variação de I versus P para vários volumes de cloreto de cobalto na condição de $Q_v = 7 \text{ ml/min}$, $I = 13 \text{ A}$, placa perfurada.

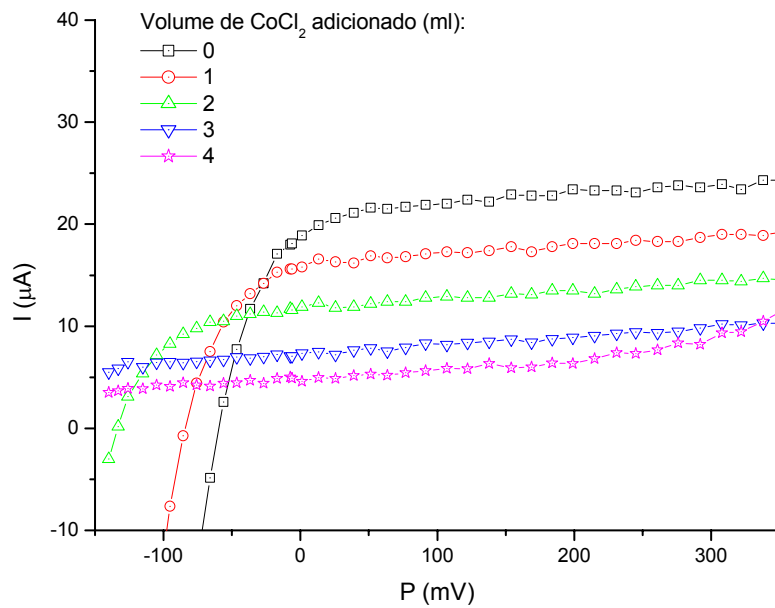


Figura A- 9 - Variação de I versus P para vários volumes de cloreto de cobalto na condição de $Q_v = 8 \text{ ml/min}$, $I = 13 \text{ A}$, placa perfurada.

Curvas polarográficas para cada vazão estudada para a geometria tela.

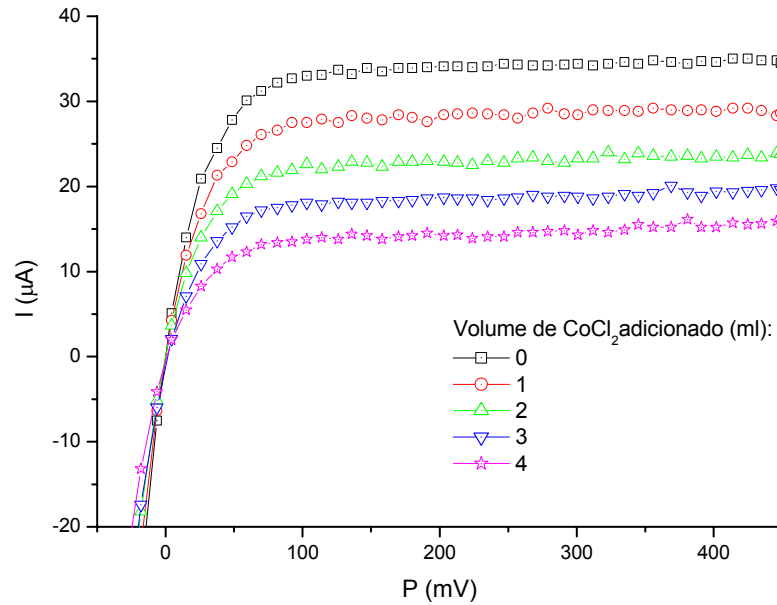


Figura A- 10 - Variação de I versus P para vários volumes de cloreto de cobalto na condição inicial para geometria tela.

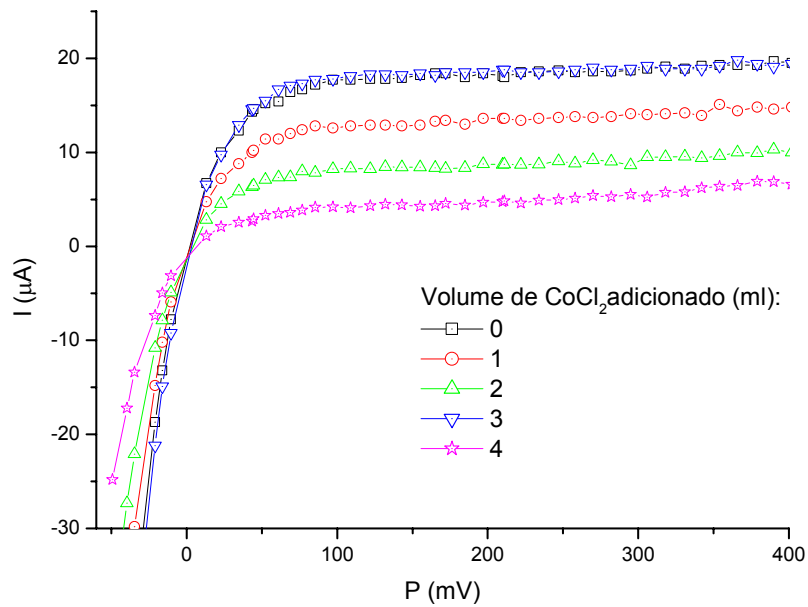


Figura A- 11 - Variação de I versus P para vários volumes de cloreto de cobalto na condição de $Q_v = 2 \text{ ml/min}$, $I = 13 \text{ A}$, tela.

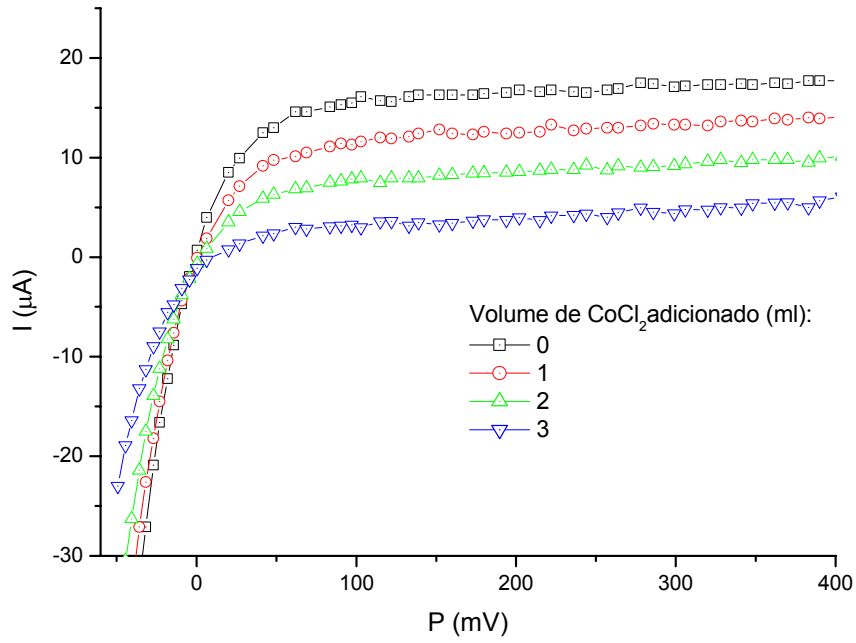


Figura A- 12 - Variação de I versus P para vários volumes de cloreto de cobalto na condição de $Q_v = 4 \text{ ml/min}$, $I = 13 \text{ A}$, tela.

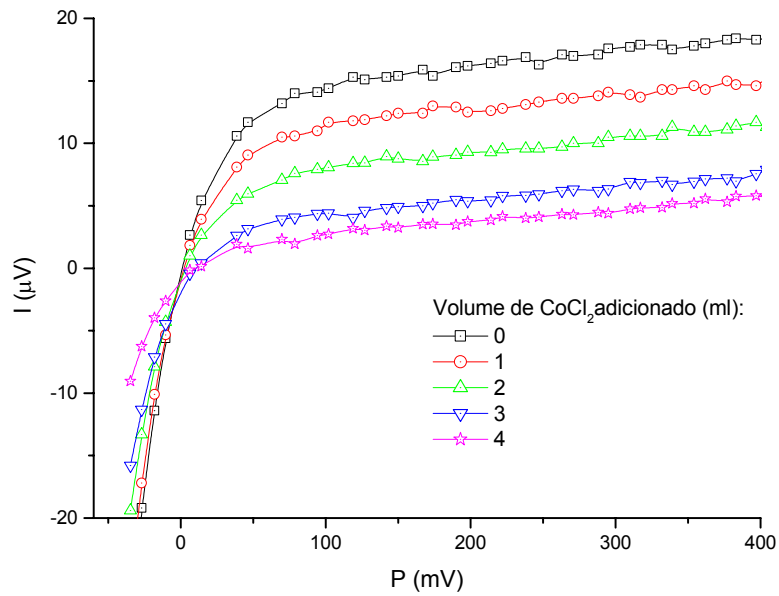


Figura A- 13 - Variação de I versus P para vários volumes de cloreto de cobalto na condição de $Q_v = 6 \text{ ml/min}$, $I = 13 \text{ A}$, tela.

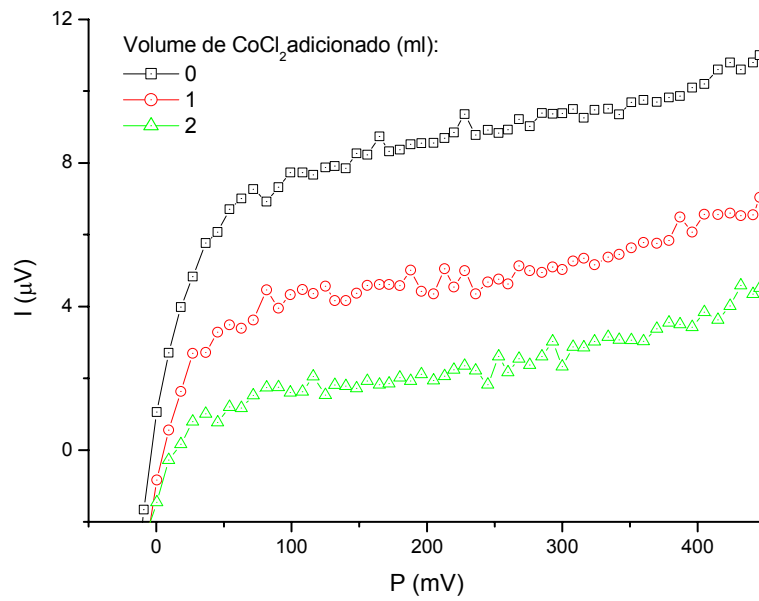


Figura A- 14 - Variação de I versus P para vários volumes de cloreto de cobalto na condição de $Q_v = 7 \text{ ml/min}$, $I = 13 \text{ A}$, tela.

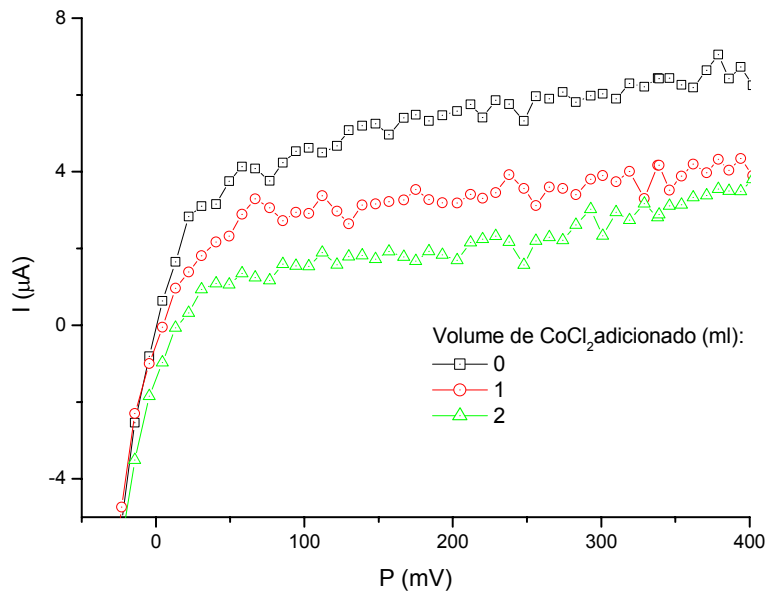


Figura A- 15 - Variação de I versus P para vários volumes de cloreto de cobalto na condição de $Q_v = 8 \text{ ml/min}$, $I = 13 \text{ A}$, tela.

ANEXO 5 – METAL EXPANDIDO ESTUDADO POR ELSNER (1984)

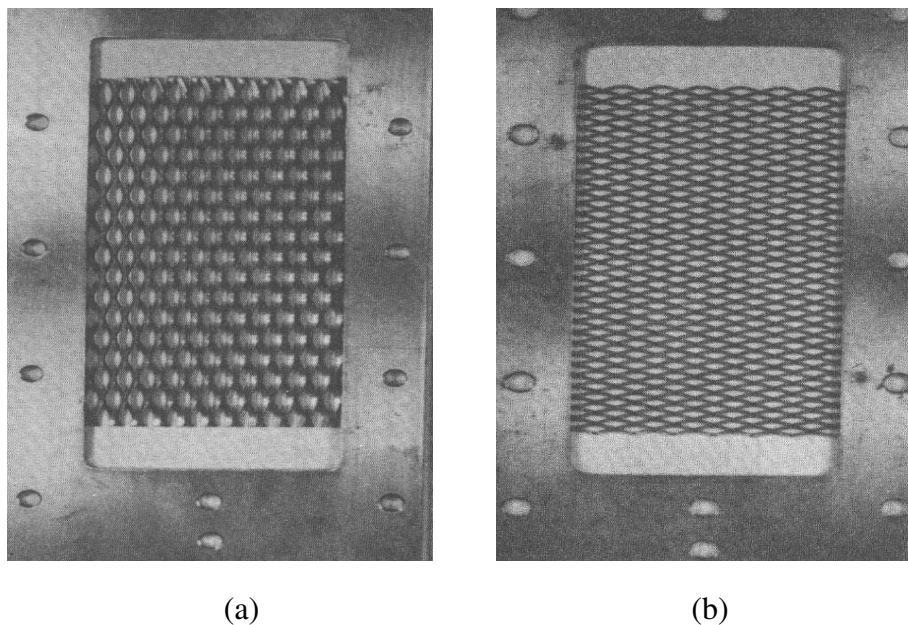


Figura A- 16 - Material expandido estudado por Elsner (1984): (a) Material 1; (b) Material 2.

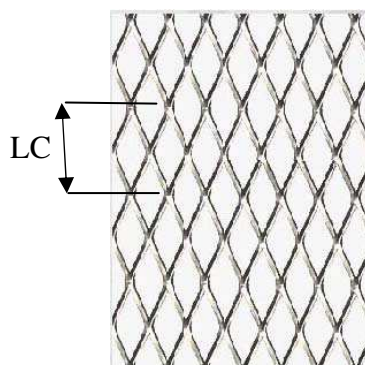


Figura A- 17 - Dimensão característica do metal expandido estudado por Elsner (1984).

Tabela A- 3 - Características específicas do metal expandido

	Dimensão Característica	Área específica (cm⁻¹)	Porosidade (%)
	LC	a_s	
Material 1	1,6	47,89	86,3
Material 2	1,0	59,45	85,5

ANEXO 6 – CÁLCULOS DA ANÁLISE DIMENSIONAL

1. Listagem dos parâmetros envolvidos:

- Coeficiente de difusão (D);
- Densidade do fluido (ρ);
- Viscosidade do fluido (μ);
- Coeficiente médio de transferência de massa combinado ($\overline{k_d^*}$);
- Velocidade do fluido (v);
- Comprimento característico (L_c).

2. Quantidade de grupos adimensionais (π) e escolha das variáveis repetitivas:

Levando em consideração todas as variáveis dependentes entre si no nosso sistema (descritas acima) temos um total de 6 variáveis (n) e possuímos, três dimensões primitivas (Kg, m, s), assim temos um total de grupos adimensionais de $n - 3 = 3$.

Escolhemos três variáveis que deverão ser repetidas em todos os quatro termos dimensionais, sendo elas: difusividade de A (D_A), densidade do fluido (ρ) e o comprimento característico (L_c).

3. Grupos adimensionais (π):

$$\pi_1 = (D_A)^a \cdot (\rho)^b (L_c)^c \cdot \mu = 1$$
$$\pi_1 = \left(\frac{L^2}{t}\right)^a \cdot \left(\frac{M}{L^3}\right)^b (L)^c \cdot \left(\frac{M}{L.t}\right) = 1^0 \rightarrow \begin{cases} M \rightarrow b+1=0 \therefore b=-1 \\ t \rightarrow -a-1=0 \therefore a=-1 \\ L \rightarrow 2a-3b+c-1=0 \therefore c=0 \end{cases}$$

Substituindo os coeficientes, temos:

$$\pi_1 = \frac{1}{D_A} \cdot \frac{1}{\rho} \cdot \mu = \frac{\mu}{D_A \cdot \rho} = \frac{\nu}{D_A} = Sc$$

$$\begin{aligned} \pi_2 &= (D_A)^d \cdot (\rho)^e (L_c)^f \cdot \overline{k_d^*} = 1 \\ \pi_2 &= \left(\frac{L^2}{t}\right)^d \cdot \left(\frac{M}{L^3}\right)^e (L)^f \cdot \left(\frac{L}{t}\right) = 1^0 \end{aligned} \rightarrow \begin{cases} M \rightarrow e = 0 \\ t \rightarrow -d - 1 = 0 \therefore d = -1 \\ L \rightarrow 2d - 3e + f + 1 = 0 \therefore f = 1 \end{cases}$$

Substituindo os coeficientes, temos:

$$\pi_2 = \frac{1}{D_A} \cdot L_c \cdot \overline{k_d^*} = \frac{L_c \cdot \overline{k_d^*}}{D_A} = \overline{Sh}$$

$$\begin{aligned} \pi_3 &= (D_A)^g \cdot (\rho)^h (L_c)^i \cdot \nu = 1 \\ \pi_3 &= \left(\frac{L^2}{t}\right)^g \cdot \left(\frac{M}{L^3}\right)^h (L)^i \cdot \left(\frac{L}{t}\right) = 1^0 \end{aligned} \rightarrow \begin{cases} M \rightarrow h = 0 \\ t \rightarrow -g - 1 = 0 \therefore g = -1 \\ L \rightarrow 2g - 3h + i + 1 = 0 \therefore i = 1 \end{cases}$$

Substituindo os coeficientes, temos:

$$\pi_3 = \frac{1}{D_A} \cdot L_c \cdot \nu = \frac{L_c \cdot \nu}{D_A}$$

Fazendo agora, $\frac{\pi_3}{\pi_1}$, temos:

$$\frac{\pi_3}{\pi_1} = \frac{L_c \cdot \nu}{D_A} \cdot \frac{D_A \cdot \rho}{\mu} = \frac{L_c \cdot \nu \cdot \rho}{\mu} = Re$$

Assim, a correlação encontrada que melhor representa o nosso sistema experimental é:

$$\overline{Sh} = a Re^b . Sc^c$$

(57)

ANEXO 7 – FOTOS

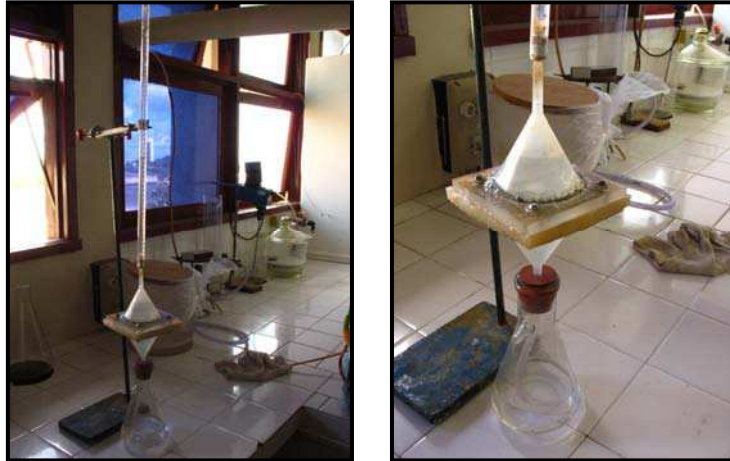


Figura A- 18 - Experimento do coeficiente de permeabilidade.



Figura A- 19 - Imagem de um depósito do diafragma na placa perfurada.

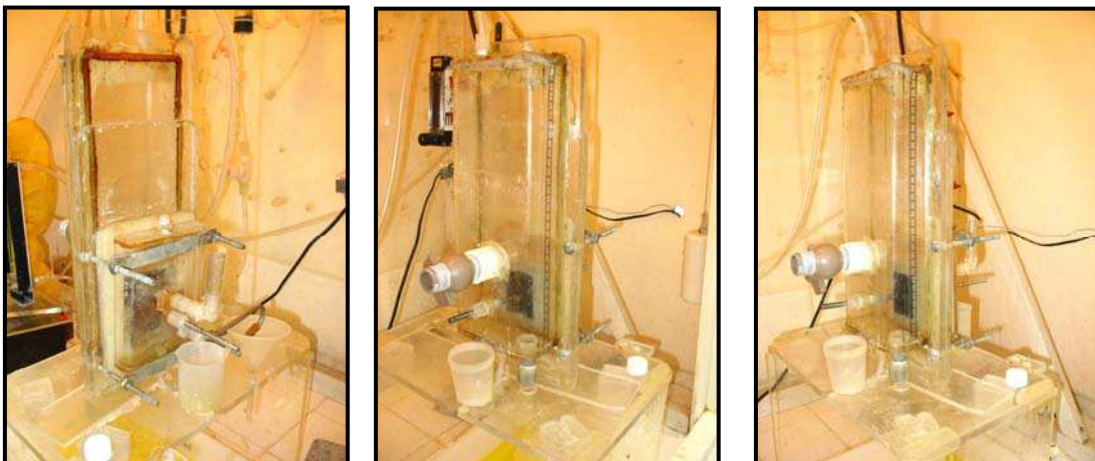


Figura A- 20 - Foto da célula utilizada no presente trabalho.