

DENISE REBECHI SCHULTZ

**RECUPERAÇÃO DE METAIS PESADOS (Pb, Cu e Ni) DE EFLUENTES
INDUSTRIAIS UTILIZANDO REATOR ELETROQUÍMICO
DE LEITO PARTICULADO**

Dissertação apresentada como requisito parcial
à obtenção do grau de Mestre em Engenharia,
Área de Concentração: Processos Térmicos e
Químicos, Programa Interdisciplinar de Pós-
Graduação em Engenharia, Setor de Tecnologia,
Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria José Jerônimo
de Santana Ponte

Co-orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araújo
Ponte

CURITIBA

2003

DENISE REBECHI SCHULTZ

**RECUPERAÇÃO DE METAIS PESADOS (Pb, Cu e Ni) DE EFLUENTES
INDUSTRIAIS UTILIZANDO REATOR ELETROQUÍMICO
DE LEITO PARTICULADO**

Dissertação apresentada como requisito parcial
à obtenção do grau de Mestre em Engenharia,
Área de Concentração: Processos Térmicos e
Químicos, Programa Interdisciplinar de Pós-
Graduação em Engenharia, Setor de Tecnologia,
Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria José Jerônimo
de Santana Ponte

Co-orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araújo
Ponte

CURITIBA

2003



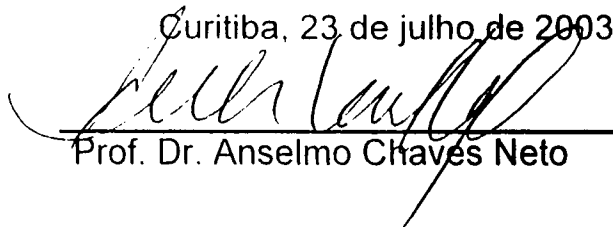
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia - PIPE
Setor de Tecnologia

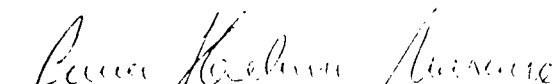
RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

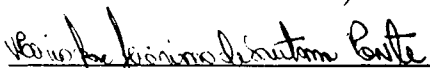
Aos vinte e três dias do mês de julho de 2003, no Auditório do CESEC da UFPR - Centro Politécnico, foi instalada pelo Prof. Dr. Oscar Felipe Von Meien, coordenador do PIPE – Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia, a Banca Examinadora para a quadragésima nona defesa de mestrado área de concentração: Engenharia de Processos Térmicos e Químicos. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo determinação do Colegiado do Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia, ficou constituída pelos professores doutores Lúcia Helena Mascaro Sales (UFSCAR), Anselmo Chaves Neto (UFPR), Haroldo de Araújo Ponte (UFPR), Maria José J. de Santana Ponte (UFPR). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **Denise Rebechi Schultz** fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **“Recuperação de metais pesados (Pb, Cu e Ni) de efluentes industriais utilizando reator eletroquímico de leito particulado”**. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes.

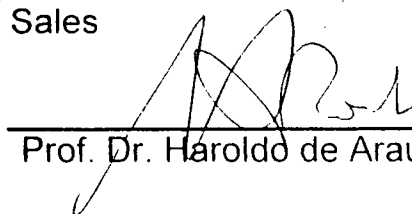
Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca atribuiu as seguintes notas: Profa. Dra. Lúcia Helena Mascaro Sales, Nota: A, Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte, Nota: A, Prof. Dr. Anselmo Chaves Neto, Nota: A. A média obtida: A, resulta na APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos Artigos 61, 62, 63, 64 da Resolução 38/96 de 14.06.96), e corresponde ao conceito A/B/C/D.

Curitiba, 23 de julho de 2003.


Prof. Dr. Anselmo Chaves Neto


Profa. Dra. Lúcia Helena Mascaro Sales


Profa. Dra. Maria José J. de Santana Ponte


Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte

**Com amor, dedico este trabalho
aos meus pais, Vilson e Solange, e
ao meu esposo Yuri.**

AGRADECIMENTOS

À orientadora, Prof^a. Dra. Maria José Jerônimo de Santana Ponte, por todos os momentos que passamos juntas; pela oportunidade a mim concedida de realizar este trabalho; por suas palavras otimistas; por sua atenção, dedicação, paciência e amizade.

Ao co-orientador, Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte, pelas valiosas sugestões que muito enriqueceram este trabalho.

Ao Prof. Dr. Anselmo Chaves Neto por seus importantes esclarecimentos em estatística.

Ao Superintendente das Usinas Piloto, Prof. Carlos Itsuo Yamamoto, pelas análises de espectrometria realizadas no Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos – CEPPA.

Aos meus pais, Vilson e Solange, por todo amparo, apoio e incentivo; pelos esforços que realizaram para que eu pudesse chegar até aqui e que, com todo seu amor, iluminam o meu caminho.

Ao meu esposo Yuri, pelo carinho, companheirismo, compreensão e paciência; pelas palavras de incentivo e encorajamento nos momentos mais importantes e pela disposição em auxiliar-me nas mais diversas tarefas.

À amiga Danielle Bond, principal incentivadora para o início deste trabalho, por suas diferentes contribuições, pois acredito que uma boa amizade nos faz melhores, nos ajuda a enfrentar as situações difíceis e a não desperdiçar as oportunidades da vida.

Aos amigos do Grupo de Eletroquímica Aplicada – Adalberto, Ana Carolina, Carina, Danusa, Douglas, Káthia, Lígia, Maria Cristina e Paulo – pela amizade e por todo auxílio prestado. Em especial à Nice e ao Célio pela participação efetiva neste trabalho e também ao Maul e à Patrícia por toda colaboração.

Aos funcionários Aparecida, Daniel, Elizete e Juliano pelo bom atendimento quando seus serviços foram solicitados.

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e aos alunos

com os quais tive a oportunidade de conviver.

À Universidade Federal do Paraná pela infra-estrutura concedida para a realização dos experimentos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – pelo suporte financeiro prestado.

A todos que de alguma forma contribuíram para a concretização deste trabalho.

“Não são as perdas e nem as caídas o que nos podem fazer fracassar a vida, se não a falta de coragem para levantarmos e seguirmos adiante”.

Samael Aun Weor

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE FIGURAS	xiii
LISTA DE SÍMBOLOS	xvi
RESUMO	xx
ABSTRACT	xxi
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	3
2.1 METAIS PESADOS	3
2.1.1 CHUMBO, COBRE E NÍQUEL NO AMBIENTE E SEUS EFEITOS SOBRE A SAÚDE HUMANA	4
2.1.1.1 Chumbo	4
2.1.1.2 Cobre	5
2.1.1.3 Níquel	5
2.2 RECUPERAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS	6
2.3 PRINCÍPIOS DA ELETROQUÍMICA	8
2.3.1 REAÇÕES E CÉLULAS ELETROQUÍMICAS	8
2.3.2 LEI DE FARADAY E EFICIÊNCIA DE CORRENTE	10
2.3.3 CONSUMO ENERGÉTICO	12
2.3.4 FATORES QUE AFETAM A REAÇÃO ELETROQUÍMICA	13
2.3.4.1 Potencial do Eletrodo e Densidade de Corrente	13
2.3.4.1.1 Sobrepotencial do eletrodo	17
2.3.4.2 Material do Eletrodo	18
2.3.4.3 Concentração das Espécies Eletroativas	18
2.3.4.4 Eletrólito	18
2.3.4.5 Temperatura e Pressão	19
2.3.4.6 Transportes de Massa e de Carga	20

2.3.4.7 Interação entre o Controle da Reação por Transportes de Massa e Carga	27
2.4 REATOR ELETROQUÍMICO	28
2.4.1 ELETRODOS TRIDIMENSIONAIS	29
2.4.1.1 Eletrodo de Leito Fixo.....	31
2.4.1.2 Eletrodo de Leito Fluidizado.....	35
2.4.1.3 Eletrodo de Leito Circulante	40
2.4.1.4 Eletrodo de Leito Pulsante	42
2.4.2 MISTURA DE ÍONS	43
2.4.3 GRUPOS ADIMENSIONAIS	44
2.4.3.1 Número de Sherwood.....	44
2.4.3.2 Número de Reynolds	45
2.4.3.3 Número de Schmidt.....	45
2.5 MÉTODOS ESTATÍSTICOS	47
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
3.1 MATERIAIS.....	49
3.1.1 O REATOR ELETROQUÍMICO	50
3.1.2 SISTEMA SÓLIDO-FLUIDO	52
3.1.2.1 Sistema Contendo Íons Chumbo	52
3.1.2.2 Sistema Contendo Íons Cobre	53
3.1.2.3 Sistema Contendo Íons Níquel	53
3.1.2.4 Sistema Contendo Íons Cobre e Níquel.....	53
3.1.3 VOLTAMETRIA	54
3.2 MÉTODOS	55
3.2.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	56
3.2.2 PROJETO ROBUSTO	57
3.2.2.1 Função Perda.....	57
3.2.2.2 Fatores de Ruído.....	60
3.2.2.3 Razão Sinal-Ruído (S/N – <i>Signal-to-Noise</i>).....	61

3.2.2.3.1 Razão sinal-ruído para o caso menor-o-melhor (<i>Small The Best</i> – STB).....	62
3.2.2.3.2 Razão sinal-ruído para o caso maior-o-melhor (<i>Large The Best</i> – LTB).....	62
3.2.2.4 Arranjos Ortogonais	63
3.2.3 ANÁLISES ESTATÍSTICAS	67
3.2.3.1 Análise das Médias.....	67
3.2.3.2 Análise da Variância	67
3.2.3.3 Interação Entre Fatores.....	72
3.2.4 REALIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS	72
3.2.4.1 Experimento com Solução Contendo Íons Cobre e Níquel.....	75
3.2.5 TRATAMENTO PRELIMINAR DOS DADOS	76
3.2.5.1 Eficiência de Corrente	76
3.2.5.2 Consumo Energético	76
3.2.5.3 Cinética da Reação	77
3.2.5.3.1 Determinação do coeficiente de transporte de massa através de modelo.....	77
3.2.5.3.2 Determinação do coeficiente de transporte de massa através de correlações.....	78
3.2.5.3.3 Determinação do coeficiente de transporte de massa através da distribuição da concentração em função do tempo	80
CAPÍTULO 4 – APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS	82
4.1 ESTUDO VOLTAMÉTRICO DAS REAÇÕES DE REDUÇÃO	82
4.1.1 ANÁLISE DO COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DAS SOLUÇÕES.....	87
4.2 ESTUDO ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS	88
4.2.1 RESPOSTA EFICIÊNCIA DE CORRENTE	89
4.2.1.1 Apresentação dos Resultados Segundo a Metodologia de Taguchi	92
4.2.1.1.1 Razão sinal-ruído (S/N) – quanto maior-o-melhor.....	92
4.2.1.1.2 Análise dos Resultados Segundo a Metodologia de Taguchi.....	96
4.2.1.2.1 Íon chumbo.....	96
4.2.1.2.2 Íon cobre.....	97
4.2.1.2.3 Íon níquel.....	98

4.2.1.3 Apresentação da Análise da Variância (Quadro ANOVA)	99
4.2.1.4 Análise do Quadro ANOVA	100
4.2.1.4.1 Íon chumbo.....	101
4.2.1.4.2 Íon cobre.....	101
4.2.1.4.3 Íon níquel.....	101
4.2.1.5 Apresentação da Interação Entre Fatores	102
4.2.1.6 Análise da Interação Entre Fatores.....	104
4.2.1.6.1 Íon chumbo.....	104
4.2.1.6.2 Íon cobre.....	104
4.2.1.6.3 Íon níquel.....	105
4.2.2 RESPOSTA CONSUMO ENERGÉTICO	105
4.2.2.1 Apresentação dos Resultados Segundo a Metodologia de Taguchi	107
4.2.2.1.1 Razão sinal-ruído (S/N) – quanto menor-o-melhor.....	107
4.2.2.2 Análise dos Resultados Segundo a Metodologia de Taguchi.....	112
4.2.2.2.1 Íon chumbo.....	112
4.2.2.2.2 Íon cobre.....	112
4.2.2.2.3 Íon níquel.....	113
4.2.2.3 Apresentação da Análise da Variância (Quadro ANOVA).....	113
4.2.2.4 Análise do Quadro ANOVA	114
4.2.2.4.1 Íon chumbo.....	114
4.2.2.4.2 Íon cobre.....	115
4.2.2.4.3 Íon níquel.....	115
4.2.2.5 Apresentação da Interação Entre Fatores	115
4.2.2.6 Análise da Interação Entre Fatores.....	117
4.2.2.6.1 Íon chumbo.....	118
4.2.2.6.2 Íon cobre.....	118
4.2.2.6.3 Íon níquel.....	118
4.2.3 RESUMO DOS RESULTADOS ESTATÍSTICOS	118
4.3 CINÉTICA DAS REAÇÕES.....	119

4.3.1 UTILIZAÇÃO DO MODELO PARA ESTABELECE O MECANISMO DE REAÇÃO	120
4.3.2 UTILIZAÇÃO DAS CORRELAÇÕES	120
4.3.2.1 Correlação de DWIVEDI e UPADHYAY (1977)	121
4.3.2.2 Correlação de PLETCHER e WALSH (1990)	121
4.3.2.3 Correlação de SCHWAB (2003)	122
4.3.3 UTILIZAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO.....	123
4.3.4 ANÁLISE DOS MÉTODOS UTILIZADOS	128
4.4 EXPERIMENTO CONTENDO ÍONS COBRE E NÍQUEL	129
4.4.1 ANÁLISE DO EXPERIMENTO CONTENDO ÍONS COBRE E NÍQUEL	130
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES	131
CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES	133
REFERÊNCIAS.....	134
ANEXO 1 – FOTOS.....	141
ANEXO 2 – ESTATÍSTICA F (DISTRIBUIÇÃO F DE SNEDECOR)	144
ANEXO 3 – DADOS COMPLEMENTARES	145

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 - COMPOSIÇÃO E CONCENTRAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE TRABALHO.....	54
TABELA 3.2 - ARRANJOS ORTOGONAIS PADRÃO TAGUCHI	65
TABELA 3.3 - ARRANJO ORTOGONAL $L_4(2^3)$ PADRÃO TAGUCHI	65
TABELA 3.4 - FATORES E NÍVEIS ESCOLHIDOS	66
TABELA 3.5 - MATRIZ ORTOGONAL L_4 PARA O ÍON CHUMBO	66
TABELA 3.6 - MATRIZ ORTOGONAL L_4 PARA O ÍON COBRE.....	66
TABELA 3.7 - MATRIZ ORTOGONAL L_4 PARA O ÍON NÍQUEL	66
TABELA 3.8 - EXPERIMENTO COM 1 FATOR	68
TABELA 3.9 - QUADRO DA ANOVA	69
TABELA 3.10-QUADRO DA ANOVA - MODELO FATORIAL COM 3 FATORES	70
TABELA 3.11-COMPRIMENTO DE ONDA	73
TABELA 4.1 - RESULTADO DA EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA OS ÍONS CHUMBO, COBRE E NÍQUEL.....	89
TABELA 4.2 - RAZÃO SINAL-RUÍDO (S/N) PARA EFICIÊNCIA DE CORRENTE (EC)	92
TABELA 4.3 - MÉDIA DA RAZÃO SINAL-RUÍDO (S/N) PARA EFICIÊNCIA DE CORRENTE	94
TABELA 4.4 - NÍVEIS DOS FATORES QUE MAXIMIZAM A RAZÃO SINAL-RUÍDO PARA A EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA CADA ÍON.....	96
TABELA 4.5 - QUADRO ANOVA PARA EFICIÊNCIA DE CORRENTE DO ÍON CHUMBO.....	99
TABELA 4.6 - QUADRO ANOVA PARA EFICIÊNCIA DE CORRENTE DO ÍON COBRE.....	99
TABELA 4.7 - QUADRO ANOVA PARA EFICIÊNCIA DE CORRENTE DO ÍON NÍQUEL	100
TABELA 4.8 - EFICIÊNCIA DE CORRENTE (EC) MÉDIA OBTIDA PELA REPLICAÇÃO DOS EXPERIMENTOS.....	102
TABELA 4.9 - RESULTADO DO CONSUMO ENERGÉTICO PARA OS ÍONS CHUMBO, COBRE E NÍQUEL	105
TABELA 4.10-RAZÃO SINAL-RUÍDO (S/N) PARA CONSUMO ENERGÉTICO (CE).....	108
TABELA 4.11-MÉDIA DA RAZÃO SINAL-RUÍDO (S/N) PARA O CONSUMO ENERGÉTICO (CE)	109
TABELA 4.12-NÍVEIS DOS FATORES QUE MAXIMIZAM A RAZÃO SINAL-RUÍDO PARA CONSUMO ENERGÉTICO PARA CADA ÍON	111
TABELA 4.13-QUADRO ANOVA PARA CONSUMO ENERGÉTICO DO ÍON CHUMBO	113
TABELA 4.14-QUADRO ANOVA PARA CONSUMO ENERGÉTICO DO ÍON COBRE	113
TABELA 4.15-QUADRO ANOVA PARA CONSUMO ENERGÉTICO DO ÍON NÍQUEL.....	114
TABELA 4.16-CONSUMO ENERGÉTICO (CE) MÉDIO OBTIDO PELA REPLICAÇÃO DOS EXPERIMENTOS.....	116
TABELA 4.17-RESUMO DAS ANÁLISES ESTATÍSTICAS	119
TABELA 4.18-MODELO	120
TABELA 4.19-CORRELAÇÃO DE DWIVEDI E UPADHYAY (1977).....	121
TABELA 4.20-CORRELAÇÃO DE PLETCHER E WALSH (1990).....	122
TABELA 4.21-CORRELAÇÃO DE SCHWAB (2003)	123

TABELA 4.22-DISTRIBUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO.....	127
TABELA 4.23-TABELA RESUMO DA ESPESSURA DA CAMADA DIFUSIVA (δ).....	128
TABELA 4.24-MISTURA DE ÍONS COBRE E NÍQUEL	129

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 - CÉLULA ELETROQUÍMICA ESQUEMÁTICA COM OS PRINCIPAIS COMPONENTES.....	9
FIGURA 2.2 - FATORES QUE INFLUENCIAM NA REAÇÃO DO ELETRODO	13
FIGURA 2.3 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA PLACA DE COBRE IMERSA EM UMA SOLUÇÃO DE SULFATO DE COBRE	14
FIGURA 2.4 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA DUPLA CAMADA ELÉTRICA NA SUPERFÍCIE DO ELETRODO	15
FIGURA 2.5 - REPRESENTAÇÃO DA VARIAÇÃO DO POTENCIAL COM A DISTÂNCIA DA SUPERFÍCIE DO METAL PARA O CASO EM QUE NÃO EXISTE ADSORÇÃO ESPECÍFICA.....	16
FIGURA 2.6 - ETAPAS ENVOLVIDAS NO PROCESSO CATÓDICO, $O + ne^- \leftrightarrow R$, ONDE O E R SÃO ESPÉCIES EM SOLUÇÃO	21
FIGURA 2.7 - PERFIL IDEALIZADO DE CONCENTRAÇÃO DO REAGENTE vs. DISTÂNCIA E A RELAÇÃO CORRENTE-POTENCIAL: (A) PERFIL DA CAMADA DIFUSIVA DE NERNST; (B) PERFIL DE CONCENTRAÇÃO PARA VÁRIOS VALORES DE CORRENTE $I_L < I_2 < I_1 < 0$ ONDE I_L É A CORRENTE LIMITE; (C) CURVA DE CORRENTE vs. POTENCIAL PARA UMA REAÇÃO PERFEITAMENTE REVERSÍVEL (CONTROLADA POR PURO TRANSPORTE DE MASSA).....	25
FIGURA 2.8 - CURVA DE CORRENTE EM FUNÇÃO DO POTENCIAL.....	27
FIGURA 2.9 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA PARA DIFERENTES CONFIGURAÇÕES ENTRE FLUXOS DE CORRENTE E ELETRÓLITO: (A) ELETRODO DE FLUXOS PARALELOS; (B) ELETRODO DE FLUXOS PERPENDICULARES.....	30
FIGURA 2.10- REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS ELETRODOS DE LEITO CIRCULANTE: (A) LEITO DE JORRO; (B) LEITO DE VÓRTICE E (C) LEITO MÓVEL.....	41
FIGURA 3.1 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA UNIDADE EXPERIMENTAL	50
FIGURA 3.2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA CÉLULA DE ELETRODO DE LEITO PARTICULADO	52
FIGURA 3.3 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA CÉLULA USADA PARA O ESTUDO VOLTAMÉTRICO.....	55
FIGURA 3.4 - FUNÇÃO PERDA DE QUALIDADE.....	58
FIGURA 3.5 - FUNÇÃO PERDA QUADRÁTICA	58
FIGURA 3.6 - FUNÇÃO PERDA QUANTO MENOR É MELHOR	59
FIGURA 3.7 - FUNÇÃO PERDA QUANTO MAIOR É MELHOR	60
FIGURA 3.8 - CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O CHUMBO	74
FIGURA 3.9 - CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O COBRE	75
FIGURA 3.10- CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O NÍQUEL.....	75
FIGURA 4.1 - VOLTAMOGRAMA TÍPICO.....	83
FIGURA 4.2 - VOLTAMOGRAMA DO CHUMBO UTILIZANDO ELETRODO DE TRABALHO DE AÇO CARBONO	84
FIGURA 4.3 - VOLTAMOGRAMA DO CHUMBO UTILIZANDO ELETRODO DE TRABALHO DE CHUMBO.....	84

FIGURA 4.4 - VOLTAMOGRAMA DO COBRE UTILIZANDO ELETRODO DE TRABALHO DE COBRE.....	85
FIGURA 4.5 - VOLTAMOGRAMA DO NÍQUEL UTILIZANDO ELETRODO DE TRABALHO DE COBRE.....	85
FIGURA 4.6 - VOLTAMOGRAMA DO NÍQUEL UTILIZANDO ELETRODO DE TRABALHO DE NÍQUEL	86
FIGURA 4.7 - VOLTAMETRIA CÍCLICA DO COBRE	86
FIGURA 4.8 - VOLTAMETRIA CÍCLICA DO NÍQUEL	87
FIGURA 4.9 - RESULTADO DA EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA O ÍON CHUMBO	90
FIGURA 4.10- RESULTADO DA EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA O ÍON COBRE.....	90
FIGURA 4.11- RESULTADO DA EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA O ÍON NÍQUEL	90
FIGURA 4.12- RAZÃO SINAL-RUÍDO PARA A EFICIÊNCIA DE CORRENTE DO ÍON CHUMBO.....	92
FIGURA 4.13- RAZÃO SINAL-RUÍDO PARA A EFICIÊNCIA DE CORRENTE DO ÍON COBRE.....	93
FIGURA 4.14- RAZÃO SINAL-RUÍDO PARA A EFICIÊNCIA DE CORRENTE DO ÍON NÍQUEL	93
FIGURA 4.15- MÉDIA DA RAZÃO SINAL-RUÍDO PARA EFICIÊNCIA DE CORRENTE vs. FATORES (ÍON CHUMBO)	94
FIGURA 4.16- MÉDIA DA RAZÃO SINAL-RUÍDO PARA EFICIÊNCIA DE CORRENTE vs. FATORES (ÍON COBRE)	95
FIGURA 4.17- MÉDIA DA RAZÃO SINAL-RUÍDO PARA EFICIÊNCIA DE CORRENTE vs. FATORES (ÍON NÍQUEL).....	95
FIGURA 4.18- INTERAÇÃO ENTRE OS FATORES PARA A EFICIÊNCIA DE CORRENTE DO ÍON CHUMBO.....	103
FIGURA 4.19- INTERAÇÃO ENTRE OS FATORES PARA A EFICIÊNCIA DE CORRENTE DO ÍON COBRE.....	103
FIGURA 4.20- INTERAÇÃO ENTRE OS FATORES PARA A EFICIÊNCIA DE CORRENTE DO ÍON NÍQUEL	104
FIGURA 4.21- RESULTADO DO CONSUMO ENERGÉTICO PARA O ÍON CHUMBO.....	106
FIGURA 4.22- RESULTADO DO CONSUMO ENERGÉTICO PARA O ÍON COBRE	106
FIGURA 4.23- RESULTADO DO CONSUMO ENERGÉTICO PARA O ÍON NÍQUEL.....	106
FIGURA 4.24- RAZÃO SINAL-RUÍDO PARA CONSUMO ENERGÉTICO DO ÍON CHUMBO	108
FIGURA 4.25- RAZÃO SINAL-RUÍDO PARA CONSUMO ENERGÉTICO DO ÍON COBRE	108
FIGURA 4.26- RAZÃO SINAL-RUÍDO PARA CONSUMO ENERGÉTICO DO ÍON NÍQUEL.....	109
FIGURA 4.27- MÉDIA DA RAZÃO SINAL-RUÍDO PARA CONSUMO ENERGÉTICO vs. FATORES (ÍON CHUMBO).....	110
FIGURA 4.28- MÉDIA DA RAZÃO SINAL-RUÍDO PARA CONSUMO ENERGÉTICO vs. FATORES (ÍON COBRE).....	110
FIGURA 4.29- MÉDIA DA RAZÃO SINAL-RUÍDO PARA CONSUMO ENERGÉTICO vs. FATORES (ÍON NÍQUEL)	111
FIGURA 4.30- INTERAÇÃO ENTRE OS FATORES PARA O CONSUMO ENERGÉTICO DO ÍON CHUMBO.....	116
FIGURA 4.31- INTERAÇÃO ENTRE OS FATORES PARA O CONSUMO ENERGÉTICO DO ÍON COBRE.....	117

FIGURA 4.32- INTERAÇÃO ENTRE OS FATORES PARA O CONSUMO ENERGÉTICO DO ÍON NÍQUEL	117
FIGURA 4.33- DISTRIBUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CHUMBO EM FUNÇÃO DO TEMPO	123
FIGURA 4.34- DISTRIBUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CHUMBO EM FUNÇÃO DO TEMPO (500ppm)	124
FIGURA 4.35- DISTRIBUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE COBRE EM FUNÇÃO DO TEMPO.....	124
FIGURA 4.36- DISTRIBUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NÍQUEL EM FUNÇÃO DO TEMPO	125
FIGURA 4.37- $\ln[C(t)/C(0)]$ EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA O ÍON CHUMBO	126
FIGURA 4.38- $\ln[C(t)/C(0)]$ EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA O ÍON COBRE	126
FIGURA 4.39- $\ln[C(t)/C(0)]$ EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA O ÍON NÍQUEL.....	127
FIGURA 4.40- RESULTADO DA EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA A MISTURA DE ÍONS.....	129
FIGURA 4.41- RESULTADO DO CONSUMO ENERGÉTICO PARA A MISTURA DE ÍONS	130

LISTA DE SÍMBOLOS

A	-	área do eletrodo / área de aplicação da corrente (cm^2)
a	-	níveis do fator A / número de corridas experimentais / constante
A_e	-	área superficial específica (m^{-1})
$a_{\text{est. oxid.}}$	-	atividade do estado oxidado do eletrodo
$a_{\text{est. red.}}$	-	atividade do estado reduzido do eletrodo
b	-	níveis do fator B / número de níveis / constante
C	-	concentração dos cátions em solução (mol.l^{-1})
c	-	níveis do fator C / número de fatores / constante
$C(0)$	-	concentração no tempo zero (mol.l^{-1})
$C(t)$	-	concentração no tempo t (mol.l^{-1})
CE	-	consumo energético (kWh.kg^{-1})
C_i	-	concentração da espécie i
$C_{K,S}$	-	concentração da espécie química K na fase líquida S (g.m^{-3})
d	-	constante / desvio admissível
d_e	-	diâmetro equivalente (m)
D	-	coeficiente de difusão ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
D_i	-	coeficiente de difusão da espécie i ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
dm/dt	-	taxa de eletrodeposição (g.s^{-1})
d_p	-	diâmetro da partícula (m)
E	-	potencial metal/solução medido (V)
E°	-	potencial padrão, isto é, o potencial do eletrodo em relação a um eletrodo de referência quando a concentração da solução é igual a 1 molar (V)
EC	-	eficiência de corrente
E_{eq}	-	potencial de equilíbrio em relação a um eletrodo de referência (V)
E_g	-	equivalente grama (g.mol^{-1})
F	-	constante de Faraday (96487 C.mol^{-1})
I	-	corrente (A)

i	-	densidade de corrente ($A.cm^{-2}$)
I_L	-	corrente limite (A)
i_L	-	densidade de corrente limite ($A.cm^{-2}$)
K	-	constante de proporcionalidade
k	-	coeficiente de perda de qualidade / constante de velocidade da reação / número de níveis;
k_m	-	coeficiente de transporte de massa ($m.s^{-1}$)
L	-	altura do leito
l	-	comprimento característico (m)
$L(y)$	-	função perda
m	-	máxima massa eletroprocessada (g) / número de repetições
m_i	-	reagente consumido / massa removida (g)
M_i	-	massa molar da espécie química i ($g.mol^{-1}$)
MSD	-	desvio quadrático médio
n	-	número de respostas observadas / número de repetições em cada nível
n_i	-	número de elétrons envolvidos na reação
Q	-	carga (C)
QM	-	quadrado médio
R	-	constante dos gases ($8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$)
R	-	raio do reator
$\Re$	-	números reais
Re	-	número de Reynolds
$R_{K,S}$	-	taxa de reação da espécie química K por unidade de volume da fase líquida S ($g.m^{-3}.s^{-1}$),
s^2	-	variância
S/N	-	razão sinal-ruído
Sc	-	número de Schmidt
Sh	-	número de Sherwood
SQ	-	soma dos quadrados

T	-	temperatura (K)
t	-	tempo (s)
U_i	-	mobilidade da espécie i
V	-	voltagem (V)
v	-	velocidade do eletrólito (m.s^{-1})
vv	-	velocidade de varredura (mV.s^{-1})
V_e	-	volume do catodo (m^3)
V_T	-	volume total do eletrólito (m^3)
y	-	variável / resposta
$\bar{y}..$	-	média geral amostral
$\bar{y}_i.$	-	média de cada nível
y_{ij}	-	valor observado

SUBSCRITOS

A	-	fator A
B	-	fator B
C	-	fator C
E	-	entre os níveis
i,K	-	espécie química
LTB	-	<i>large the best</i> (maior-o-melhor)
m	-	metal
R	-	erro
S	-	solução
STB	-	<i>small the best</i> (menor-o-melhor)
T	-	total

SÍMBOLOS GREGOS

Δ	-	intervalo
α	-	nível de significância
β	-	constante
δ	-	espessura da camada difusiva (mm)
ε	-	porosidade
ϕ_s	-	potencial interno da solução
η	-	sobrepotencial (V)
μ	-	viscosidade dinâmica ou absoluta ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$) / valor nominal
ν	-	viscosidade cinemática ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) / graus de liberdade
ρ	-	massa específica do eletrólito (kg.m^{-3})

RESUMO

O objetivo deste trabalho é estudar o funcionamento de um reator eletroquímico utilizando eletrodo de leito particulado na deposição, em separado, dos íons chumbo, cobre e níquel de soluções diluídas, alterando parâmetros de processo como concentração do íon metálico, densidade de corrente e expansão do leito, com o intuito de avaliar o desempenho do reator em relação à eficiência do sistema e ao consumo energético. Análises voltamétricas também foram realizadas a fim de se obter informações sobre as reações de deposição que ocorrem no interior do reator. Com objetivo de avaliar as variáveis estudadas de uma forma econômica, ou seja, com o menor número de experimentos possíveis, sem perder a confiança nos resultados, foi adotada a metodologia experimental de Taguchi, a qual utiliza os fatoriais fracionados e arranjos ortogonais para determinar o quão significativa é a influência de cada variável sobre a resposta e prever a combinação ótima das variáveis. Esta combinação garante obter o melhor resultado, isto é, a maior eficiência de corrente e o menor consumo energético. As maiores eficiências de corrente encontradas foram de 76,3, 98,3 e 30,3 % para os íons chumbo, cobre e níquel, respectivamente. Também foi estudada uma solução contendo uma mistura de íons cobre e níquel, onde foi possível observar uma diminuição da eficiência de corrente quando comparada com os valores obtidos na recuperação isolada destes íons. Neste trabalho também procurou-se entender o mecanismo de reação de deposição dos íons metálicos utilizando o modelo proposto, correlações da literatura e coeficiente angular obtido dos dados experimentais. O modelo proposto prevê que a reação está limitada por transporte de massa. Porém, com os dados experimentais obtidos concluiu-se que, além do transporte de massa, existem outros fatores que também influenciam a reação, provavelmente o transporte de carga.

Palavras-chave: Metais Pesados, Tratamento de Efluentes, Reator Eletroquímico, Eletrodo Particulado.

ABSTRACT

The aim of this work is to study an electrochemical reactor by using metallic particles as cathode for lead, copper and nickel ions recovery from acidified aqueous solutions for different process parameters as metallic ion concentration, current density and bed expansion. The objective is the evaluation of reactor performance related to system efficiency and energy consumption. Voltammetries were accomplished with the working solutions in order to obtain informations about the metallic deposition reaction that takes place inside the reactor. Taguchi Method was the selected statistical technique once it allows the main effects to be estimated with a minimum number of runs in the experiment. Moreover, it makes use of fractional factorial and orthogonal arrays to identify the factors having greater influence and the optimum setting for each factor. The highest current efficiency obtained in this work was 76,3%, 98,3% and 30,3% for lead, copper and nickel, respectively. A solution with both copper and nickel was also studied and it was possible to see that the current efficiency decreases when compared to the individual recovery of these ions. In order to understand the deposition reaction mechanism, the available model (process controlled by the mass transport), the literature correlations and the slope obtained from the experimental results were used. It was concluded that the model is unable to foresee completely the behavior of the electrochemical reactor studied here and there are other factors that must be considered.

KEY-WORDS: Heavy Metals, Environmental Electrochemistry, Electrochemical Reactor, Fluidized Bed Electrode.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A cada ano, toneladas de metais preciosos e tóxicos como alumínio, cádmio, chumbo, cobre, cromo, estanho, magnésio, manganês, mercúrio, níquel, vanádio e zinco são lançados diretamente no meio ambiente através de efluentes industriais. A recuperação destes metais de soluções diluídas é um problema diário que associa questões ambientais e econômicas. Estes efluentes, mesmo com baixas concentrações de metais, são considerados tóxicos. Além disso, o reuso dos mesmos necessita de mais atenção para prevenir ou minimizar a disposição de compostos sólidos de metais pesados no solo.

Esta disposição no solo ocorre devido ao uso de técnicas clássicas que compreendem a seguinte seqüência de operação:

1. abaixamento do pH utilizando reagentes químicos;
2. floculação;
3. coagulação;
4. precipitação;
5. clarificação;
6. filtração;
7. estocagem do lodo.

Uma opção que vem se tornando cada vez mais viável é o método de recuperação desses metais de soluções diluídas utilizando o processo eletroquímico, principalmente o uso de reatores contendo eletrodos de leito tridimensional, em virtude da sua grande área superficial específica e a alta taxa de transferência de massa.

A taxa de transferência de massa, a eficiência de corrente e o consumo de energia são os parâmetros chave para determinar a viabilidade econômica do processo eletroquímico. Quando o metal é mais caro, a remoção eletroquímica tende a se tornar mais atrativa.

Porém, existe um desafio tecnológico associado ao fato de que o efluente industrial é uma mistura complexa de diferentes espécies metálicas ou não, com uma variedade de propriedades físico-químicas.

Diante disto, o objetivo deste trabalho é estudar o funcionamento de um reator eletroquímico de leito particulado para a recuperação de íons chumbo, cobre e níquel de soluções diluídas, alterando parâmetros de processo como concentração inicial dos íons na solução eletrolítica, densidade de corrente e expansão do leito, além de estudar os parâmetros cinéticos.

Buscando verificar a influência destas variáveis foi utilizada a Metodologia de Taguchi a fim de avaliar o desempenho do reator em relação à eficiência do sistema e ao consumo energético. Este tipo de análise tem como objetivo determinar o quão significativa é a influência de cada variável sobre o resultado e predizer qual é a combinação ótima entre elas. Além disso, possibilita a avaliação de possíveis interações.

Por último, foi estudada uma solução contendo uma mistura de íons cobre e níquel para a recuperação simultânea destes metais com o intuito de simular um efluente industrial.

Visando atingir os objetivos propostos, este trabalho está dividido em capítulos. O conteúdo do Capítulo 2 consiste na fundamentação teórica sobre metais pesados e seus efeitos no meio ambiente e na saúde humana, bem como uma breve revisão sobre os princípios da eletroquímica. Também faz parte deste capítulo uma revisão bibliográfica sobre os estudos realizados em eletrodeposição de metais utilizando reatores eletroquímicos.

No Capítulo 3 são apresentados os materiais utilizados e o estudo voltamétrico, a fim de compreender melhor as reações estudadas, bem como o planejamento experimental realizado e o tratamento preliminar dos dados.

No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados experimentais, no Capítulo 5, as conclusões e por fim, no Capítulo 6, as sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O objetivo deste capítulo é apresentar a fundamentação teórica para o trabalho experimental desenvolvido. Serão abordados assuntos como a importância e os métodos da recuperação de metais pesados de efluentes industriais, aspectos gerais da eletroquímica, reatores eletroquímicos e eletrodos tridimensionais, assim como números adimensionais e métodos estatísticos.

2.1 METAIS PESADOS

Os metais diferenciam-se dos compostos orgânicos tóxicos por serem absolutamente não degradáveis, de maneira que podem acumular-se nos componentes do ambiente onde manifestam sua toxicidade (BAIRD, 2002).

As principais fontes de metais pesados são os dejetos industriais de processos como galvanoplastia, processamento de combustível nuclear, fotografia, baterias, produção e recuperação de catalisadores, tintas, indústria automotiva e outros procedimentos de extração, produção, tratamento, limpeza ou acabamento de metais.

Os efeitos dos metais e seus compostos no ser humano, animais e plantas são muito variados. Alguns metais são nutrientes essenciais enquanto outros são altamente tóxicos devido às interações nos processos vitais. Existem elementos que atuam de ambas as formas; são essenciais aos processos vitais em pequenas quantidades, porém são tóxicos em altas concentrações ou em diferentes organismos.

As principais fontes de exposição do homem aos metais tóxicos são através dos alimentos, água, pele e respiração (RAJESHWAR e IBAÑEZ, 1997).

Muitos são os metais prejudiciais ao ser humano e ao meio ambiente, entretanto este trabalho irá tratar com mais detalhes dos efeitos do chumbo, do cobre e do níquel.

Cabe ressaltar que, segundo o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) Resolução nº 20 de 18 de junho de 1986, artigo 21, os valores máximos admissíveis de chumbo, cobre e níquel que podem ser lançado direta ou indiretamente nos corpos de água são 0,5, 1,0 e 2,0 mg/l, respectivamente.

2.1.1 CHUMBO, COBRE E NÍQUEL NO AMBIENTE E SEUS EFEITOS SOBRE A SAÚDE HUMANA

2.1.1.1 Chumbo

As principais fontes de chumbo são as indústrias de fabricação e reciclagem de baterias automotivas, munição, tintas, cerâmicas, mineração, entre outras [MACCHI et al. (1996), PICHTEL et al. (2000)].

Contaminações agudas em seres humanos causam severos distúrbios nos rins, sistema digestivo e reprodutor, fígado, cérebro e no sistema nervoso central podendo levar a óbito (MATLOCK et al., 2001). Suaves contaminações causam anemia, dores de cabeça e musculares, sensações de fadiga e impaciência (MANAHAN, 1994).

Os grupos humanos de maior risco a baixos níveis de chumbo são os fetos e as crianças menores de sete anos. O principal risco do chumbo com relação às crianças é a interferência no desenvolvimento normal do cérebro, podendo causar retardamento mental. Níveis acima de 10 µm de Pb/dl no sangue já se tornam prejudiciais. Além disso, o chumbo permanece no corpo humano durante vários anos acumulando-se no organismo [ATSDR (1995), BAIRD (2002)].

Considerando um ambiente de trabalho, o grau de insalubridade máximo é de 0,1 mg de Pb/m³ de ar para exposição durante 48 horas semanais (MANUAIS DE LEGISLAÇÃO ATLAS, 2001). O valor máximo permitido de chumbo na água potável é de 0,01 mg/l conforme a Portaria 1469/2000 do Ministério da Saúde.

Muitos são os casos de contaminação ambiental provocados pelo chumbo.

No Estado do Paraná podem ser citados os casos das cidades de Adrianópolis e Quatro Barras. Na primeira, o solo, animais e a água da região, além de crianças e adultos, foram contaminados pelo chumbo devido a má disposição dos resíduos de mineradoras desativadas. (JAVORSKI, 2001). Em Quatro Barras uma empresa que recicla baterias de automóveis contaminou com chumbo o solo, a água e moradores próximos (MARTINS, 2002).

2.1.1.2 Cobre

Cobre é um metal de grande importância industrial. Seu consumo é devido as suas propriedades de condutividade elétrica, ductibilidade e condutibilidade térmica. Mais de 50% deste metal é usado na indústria eletrônica e em torno de 30-40% de cobre produzido é usado para produção de ligas (FORNARI e ABBRUZZESE, 1999). O cobre também é muito utilizado nas indústrias de galvanoplastia e mineração.

Este metal é essencial para o organismo humano em baixas concentrações, do contrário, é altamente tóxico. A exposição humana ao cobre pode se dar através da água, alimentos, ar e contato direto com objetos que contenham cobre.

Ingestão de quantidades acima de 900 µg de Cu/dia são prejudiciais aos adultos. Contaminação devido aos vapores de cobre pode ocasionar dores musculares, febre, boca e garganta secas e dores de cabeça. Em níveis elevados de contaminação os sintomas são: gosto metálico na boca, náuseas, vômito e diarreia. Os limites recomendados de exposição durante um período 40 horas semanais são de 0,1 mg de Cu/m³ de ar para vapores e 1,0 mg de Cu/m³ de ar no caso de poeira [EPA (1986), AJMAL et al. (2001), ATSDR (2002)]. Segundo a Portaria 1469/2000 do Ministério da Saúde o valor máximo permitido de chumbo na água potável é de 2 mg/l.

2.1.1.3 Níquel

Níquel é um metal estratégico que encontra aplicação na indústria galvânica e na produção de diferentes categorias de aço inoxidável e ligas de aço.

Assim como o cobre, é um metal essencial para o organismo humano em baixas concentrações e tóxico em caso contrário. Os efeitos tóxicos dos compostos de níquel dependem das propriedades físico-químicas de cada composto, concentração e via de exposição. As exposições ao níquel de maior relevância toxicológica são através da respiração e do contato com a pele. Quando compostos de níquel são inalados podem causar asma, bronquite crônica, enfisema pulmonar e câncer. O contato dos sais de níquel com a pele pode causar irritações e inflamações (NiPERA, 1998).

O limite de exposição recomendado é de 1 mg de Ni/m³ de ar para 40 horas semanais (ATSDR, 1997) e o valor máximo permitido de nitrato e nitrito na água potável é de 10 mg/l e de 1 mg/l, respectivamente, conforme a Portaria 1469/2000 do Ministério da Saúde.

Com base no que foi exposto acima conclui-se que é de fundamental importância o tratamento e/ou recuperação dos metais pesados provenientes dos despejos industriais para minimizar o seu impacto no meio ambiente e, conseqüentemente, à saúde humana. Além disso, estes metais possuem um alto custo como matéria-prima, portanto, a sua recuperação está associada também à questões econômicas. A seguir serão apresentados alguns dos tratamentos possíveis.

2.2 RECUPERAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS

A minimização de resíduos industriais tem se tornado a principal estratégia de proteção ambiental nas indústrias galvânicas, entretanto, requer uma análise técnica e econômica antes de sua implementação. As tecnologias para minimização de resíduos industriais incluem redução na fonte, prevenção da poluição, recuperação e reuso que, quando aplicadas, aumentam a eficiência e reduzem os custos de produção. O resultado desta análise revela que o custo do equipamento e sua eficiência têm uma grande influência na escolha do tipo de tratamento a ser utilizado (LO e TSAO, 1997).

Os métodos de tratamentos usados para remoção de metais pesados incluem

(RAJESHWAR e IBÁÑEZ, 1997):

- a) precipitação como hidróxido, sulfitos ou oxalatos;
- b) filtração
- c) troca iônica por via química ou eletroquímica;
- d) osmose reversa;
- e) adsorção química ou física;
- f) estabilização ou solidificação;
- g) redução química;
- h) remediação bioquímica;
- i) deposição eletroquímica.

Os métodos clássicos estão se tornando inviáveis devido à grande quantidade de subprodutos a serem recuperados, por apresentarem um alto custo para as indústrias pelo uso de muitos reagentes químicos e a necessidade de estocagem da grande quantidade de lodo (passivo ambiental) formado.

Portanto, uma opção que vem se tornando cada vez mais viável é o método de recuperação de metais de soluções diluídas utilizando o tratamento eletroquímico, o qual possui as seguintes vantagens [RAJESHWAR e IBÁÑEZ, (1997) e NJAU et al. (1999)]:

- a) obtenção de um produto na sua forma metálica, o qual pode ser reutilizado ou reciclado;
- b) não é necessária a adição de reagentes extras e a água ou solução tratada pode frequentemente ser reciclada;
- c) produção de resíduos sólidos (lodo) é minimizada;
- d) deposição seletiva de um metal em uma mistura pode ser alcançada, em alguns casos, com um controle cuidadoso das condições de deposição ou através da utilização de reatores eletroquímicos em série, cada um adaptado para remover um tipo de íon metálico;
- e) proporciona deposição de ligas metálicas;
- f) custos operacionais competitivos;

g) uso simples e compacto.

Entretanto, o processo eletroquímico esbarra em vários desafios tecnológicos incluindo [RAJESHWAR e IBAÑEZ (1997), PONTE (1998)]:

- a) a diminuição da concentração em função do tempo leva o sistema a apresentar baixa eficiência de corrente e o processo fica limitado pelo transporte de massa;
- b) eletrólito suporte deve ser adicionado quando a concentração do íon é muito baixa;
- c) interferência da reação de evolução de hidrogênio e/ou oxigênio tem que ser prevenida ou minimizada;
- d) altas vazões favorecem o aumento da corrente limite, mas também reduzem o tempo de residência, proporcionando pequenas taxas de remoção;
- e) outras substâncias presentes na solução podem interferir no processo de deposição.

Para melhor entender os reatores eletroquímicos é de fundamental importância tratar brevemente sobre os princípios da eletroquímica.

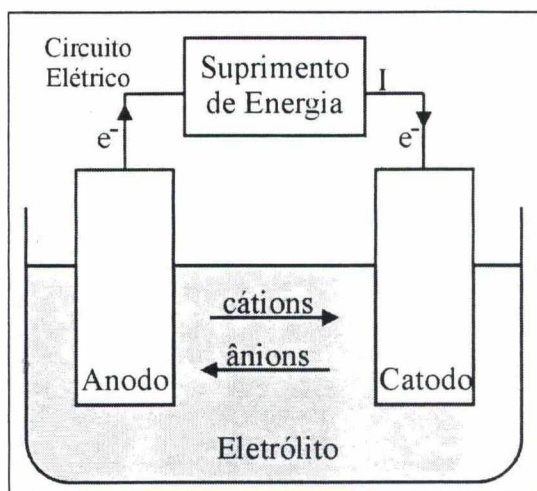
2.3 PRINCÍPIOS DA ELETROQUÍMICA

2.3.1 REAÇÕES E CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

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

Os componentes mínimos exigidos para uma célula eletroquímica são: dois eletrodos (anodo e catodo), contato iônico entre os eletrodos (por meio de um eletrólito) e um contato elétrico externo entre eles, como mostra a Figura 2.1.

FIGURA 2.1 – CÉLULA ELETROQUÍMICA ESQUEMÁTICA COM OS PRINCIPAIS COMPONENTES



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

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

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

É importante visualizar que em uma célula eletroquímica existe um balanço de carga de tal modo que a quantidade de carga envolvida no processo de redução no catodo tem que ser a mesma que a envolvida no processo de oxidação no anodo [WALSH (1993), PONTE (1999)].

2.3.2 LEI DE FARADAY E EFICIÊNCIA DE CORRENTE

Para que qualquer reação eletroquímica ocorra em uma célula, os elétrons devem passar através de um circuito conectando os dois eletrodos, como visto anteriormente. Por esta razão, a corrente (I), é uma medida conveniente da taxa de reação na célula, enquanto que a carga (Q), que passa durante um período de tempo (Δt), indica a quantidade total de reação que ocorreu. Faraday resumiu este fenômeno, chamado de eletrólise, através das leis explicadas a seguir.

A massa da substância eletrolisada (m) é diretamente proporcional à carga que atravessa a solução, portanto:

$$m = \beta Q \quad (2.1)$$

onde:

β = constante

Utilizando a mesma carga, a massa da substância eletrolisada é diretamente proporcional a M_i/n_i (g/mol), como mostra a relação:

$$\beta = K \frac{M_i}{n_i} \quad (2.2)$$

onde:

K = constante de proporcionalidade

M_i = massa molar da espécie química i (g.mol⁻¹)

n_i = número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica;

Substituindo a Equação 2.2 na 2.1 resulta:

$$m = K \frac{M_i}{n_i} Q \quad (2.3)$$

Quando a carga é expressa em Coulomb verifica-se experimentalmente que:

$$K = \frac{1}{96487} \text{ (mol.C}^{-1}\text{)} \quad (2.4)$$

O inverso do valor de K foi denominado de constante de Faraday (F), isto é:

$$F = \frac{1}{K} = 96487 \quad (C.mol^{-1}) \quad (2.5)$$

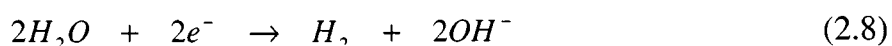
Sabendo-se que:

$$Q = I\Delta t \quad (2.6)$$

Portanto, substituindo as Equações 2.5 e 2.6 na Equação 2.3 chega-se à Equação 2.7, que é fundamental em eletroquímica e geralmente utilizada para o cálculo da máxima massa que pode ser eletroprocessada a uma dada corrente atuando em um intervalo de tempo (PONTE, 1998).

$$m = \frac{M_i I \Delta t}{F n_i} \quad (2.7)$$

Os processos nos eletrodos individuais freqüentemente envolvem mais de uma reação e isto leva ao conceito de eficiência de corrente, que é o critério principal para a medida do desempenho dos sistemas eletroquímicos. Por exemplo, em um processo para recuperação de metais, a principal reação paralela no catodo é a formação do gás hidrogênio, que representa uma perda de corrente ou perda da eficiência de corrente. A reação química de formação do gás hidrogênio está descrita abaixo:



A eficiência de corrente (EC) é o rendimento de um processo baseado na carga circulante e pode ser definida como (SCOTT, 1995):

$$EC = \frac{\text{carga consumida na formação do produto}}{\text{carga total consumida}} \quad (2.9)$$

Experimentalmente, a eficiência de corrente é obtida pela determinação da relação entre a quantidade de produto formada, ou reagente consumido (m_i), e a quantidade teórica (m) que é determinada pela Equação 2.7 nas mesmas condições. Portanto:

$$EC = \frac{m_i}{m} \quad (2.10)$$

Pelas Equações 2.7 e 2.10 tem-se a Equação final para a eficiência de corrente em percentagem (PONTE, 1998):

$$EC = \frac{Fn_i m_i}{M_i I \Delta t} \times 100 \quad (2.11)$$

onde:

EC = eficiência de corrente (%)

F = constante de Faraday (C.mol⁻¹)

M_i = massa molar da espécie química i (g.mol⁻¹)

n_i = número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica;

m_i = reagente consumido (g)

I = corrente aplicada ao sistema (A)

Δt = intervalo de tempo (s)

2.3.3 CONSUMO ENERGÉTICO

O consumo energético é dado pela quantidade de energia consumida para depositar uma unidade de massa do metal, (SILVA, 1996), conforme mostra a Equação abaixo.

$$CE = \frac{2,778.10^{-4} VI \Delta t}{\Delta m} \quad (2.12)$$

onde:

CE = consumo energético (kWh.kg⁻¹)

V = voltagem da célula (V)

I = corrente aplicada ao sistema (A)

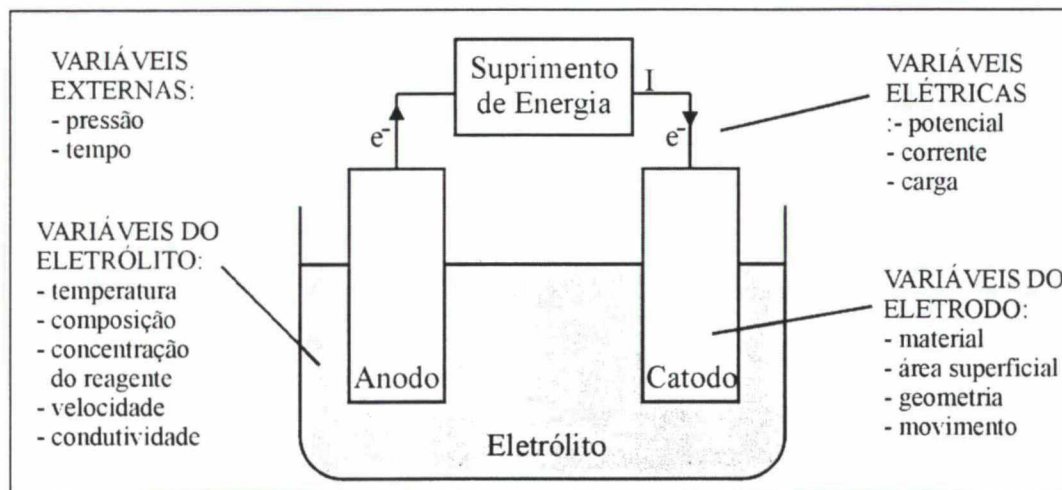
Δt = intervalo de tempo (h)

Δm = massa depositada no intervalo de tempo Δt (kg)

2.3.4 FATORES QUE AFETAM A REAÇÃO ELETROQUÍMICA

Muitas variáveis podem afetar a taxa de reação do eletrodo, como indicado na Figura 2.2. Portanto, em um estudo experimental é importante controlar todos os parâmetros que influenciam nesta medida.

FIGURA 2.2 – FATORES QUE INFLUENCIAM NA REAÇÃO DO ELETRODO



FONTE: WALSH, 1993

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

A seguir, serão discutidas com mais detalhes cada uma destas variáveis.

2.3.4.1 Potencial do Eletrodo e Densidade de Corrente

O potencial do eletrodo determina quais reações de transferência de elétrons podem ocorrer e o seu fluxo absoluto, isto é, densidade de corrente. O potencial, ou a densidade de corrente é, em muitos casos, o fator de maior controle da eficiência de corrente do processo (PLETCHER e WALSH, 1990). Cabe aqui introduzir o conceito de densidade de corrente (i), que é definido da seguinte forma:

$$i = \frac{I}{A} \quad (2.13)$$

onde:

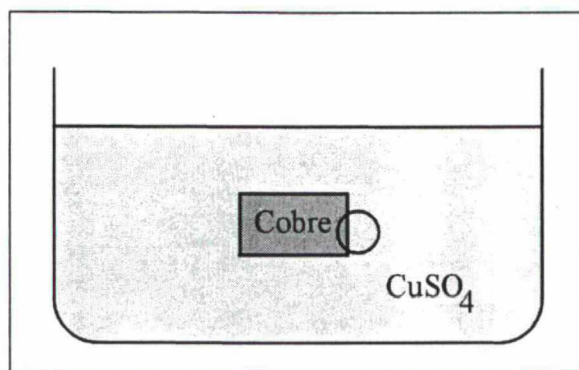
i = densidade de corrente ($A \cdot cm^{-2}$)

I = corrente aplicada ao sistema (A)

A = área de aplicação da corrente (cm^2)

Para definir o potencial do eletrodo é importante entender o que ocorre em sua superfície. Para tanto, será considerado um metal puro imerso em uma solução aquosa (eletrólito) como, por exemplo, cobre em sulfato de cobre, conforme mostra a Figura 2.3.

FIGURA 2.3 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA PLACA DE COBRE IMERSA EM UMA SOLUÇÃO DE SULFATO DE COBRE.



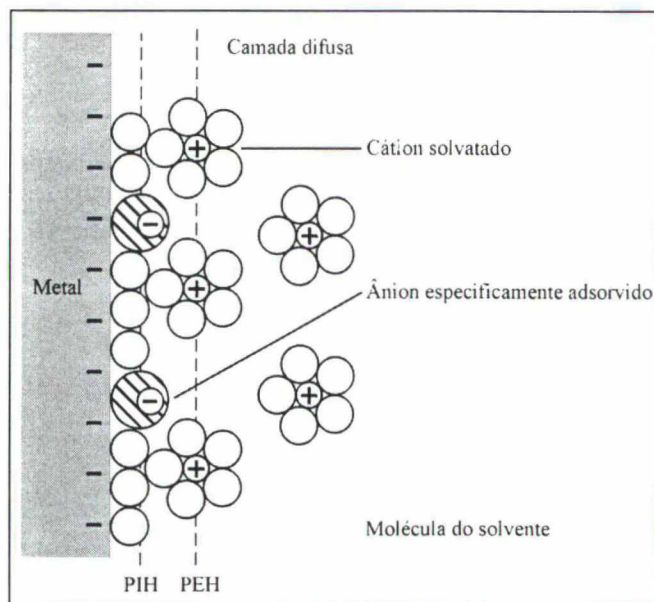
FONTE: PONTE, 1999

Na superfície do metal irão ocorrer duas reações, sendo uma catódica e outra anódica, conforme segue:



Após certo tempo será atingido o equilíbrio entre estas duas reações de forma que a taxa de redução (reação catódica) seja igual à taxa de oxidação (reação anódica). Neste momento, a interface eletrodo/solução, marcada com um círculo na Figura 2.3, pode ser representada esquematicamente pela Figura 2.4.

FIGURA 2.4 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA DUPLA CAMADA ELÉTRICA NA SUPERFÍCIE DO ELETRODO



FONTE: BARD E FAULKNER, 1980

Nesta Figura é possível observar as moléculas de água adsorvidas na superfície do metal bem como ânions especificamente adsorvidos, isto é, atraídos por interações químicas e não elétricas. Também estão representados os cátions metálicos que se encontram solvatados por moléculas do solvente (no caso, a água). Antes que o cátion seja adsorvido ele deve mostrar-se dessolvatado, pelo menos do lado em que se dá o contato com o eletrodo (MAAR, 1974). Esta estrutura formada na interface entre o metal e a solução é denominada de Dupla Camada. O conhecimento da dupla camada é importante uma vez que muitos parâmetros cinéticos dependem acentuadamente de sua estrutura.

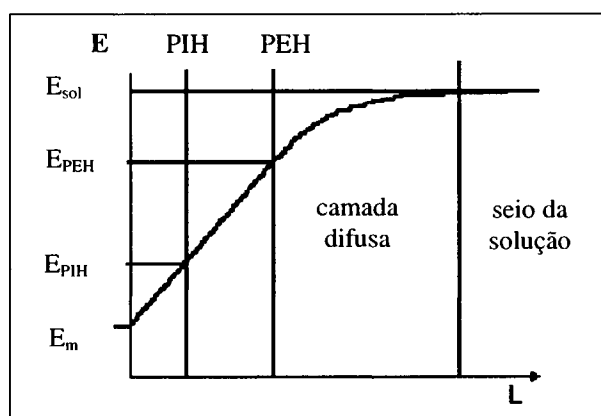
A primeira linha, traçada paralelamente à superfície do metal, representa o plano que passa pelo centro dos íons especificamente adsorvidos. Este plano é denominado de Plano Interno de Helmholtz (PIH). A segunda linha traçada representa o plano que corta a região central das cargas dos cátions solvatados mais próximos da superfície do metal. Este plano é denominado de Plano Externo de Helmholtz (PEH). A região compreendida entre o PEH e a superfície do metal é denominada de Camada de Helmholtz ou simplesmente Camada Interna ou Compacta.

A região compreendida entre o PEH e a região em que a concentração de

cátions solvatados passa a ser constante, isto é, no seio da solução, é denominada de Camada Difusa. A maior concentração dos cátions, nas proximidades da superfície do metal, deve-se ao fato da existência de forças de atração de origem eletrostática entre a sua carga, a da superfície do metal e do plano interno. Porém, devido à agitação térmica, quanto mais distante se está da superfície do metal, menor é a influência das forças de atração e, conseqüentemente, mais uniformemente estes cátions estarão distribuídos.

Observa-se, portanto, que ocorre uma diferença de potencial entre a superfície do metal e a solução. Esta diferença de potencial tem uma variação com a distância L da superfície, como mostra a Figura 2.5.

FIGURA 2.5 – REPRESENTAÇÃO DA VARIAÇÃO DO POTENCIAL COM A DISTÂNCIA DA SUPERFÍCIE DO METAL PARA O CASO EM QUE NÃO EXISTE ADSORÇÃO ESPECÍFICA



FONTE: PONTE, 1998

Neste gráfico, observa-se uma diferença entre o potencial interno do metal (E_m) e o da solução (E_{sol}) que corresponde ao potencial da solução em que a concentração de cátions se torna constante.

Esta diferença de potencial ($E_m - E_{sol}$) é que corresponde ao potencial de equilíbrio do eletrodo (E_{eq}) ou potencial de corrente zero e é representado pela Equação de Nernst (Equação 2.16) quando o potencial é medido em relação a um eletrodo de referência por onde não passa corrente (PONTE, 1999).

$$E_{eq} = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{est. oxid.}}{a_{est. red.}} \quad (2.16)$$

sendo:

E_{eq} = potencial de equilíbrio em relação a um eletrodo de referência (V)

E° = potencial padrão, isto é, o potencial do eletrodo em relação a um eletrodo de referência, quando a concentração da solução é igual a 1 molar (V)

R = constante dos gases ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

T = temperatura da solução (K)

n = número de elétrons envolvidos na reação

F = constante de Faraday (96487 C.mol^{-1})

$a_{\text{est. oxid.}}$ = atividade do estado oxidado do eletrodo

$a_{\text{est. red.}}$ = atividade do estado reduzido do eletrodo

A atividade de um íon em uma solução é a disponibilidade efetiva deste íon em solução. Para soluções diluídas pode-se considerar a atividade praticamente igual à concentração em molaridade. Além disso, para um metal puro no estado sólido a atividade é unitária ($a_{\text{Cu}} = 1$), assim como a da água (GENTIL, 1982).

Para transformar o logaritmo neperiano da Equação 2.16 em logaritmo decimal basta introduzir o fator 2,3. Portanto, a Equação de Nernst simplificada será:

$$E_{eq} = E^{\circ} + \frac{2,3RT}{nF} \log C \quad (2.17)$$

onde:

C = concentração dos cátions em solução (mol.l^{-1})

2.3.4.1.1 Sobrepotencial do eletrodo

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

$$\eta = E - E_{eq} \quad (2.18)$$

onde:

η = sobrepotencial (V)

E = potencial metal/solução medido (V)

E_{eq} = potencial de equilíbrio, calculado pela Equação de Nernst (V)

Quando o sobrepotencial referido (η) tem origem no processo de deposição, ele é chamado de sobrepotencial de deposição. 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).

2.3.4.2 Material do Eletrodo

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

2.3.4.3 Concentração das Espécies Eletroativas

As espécies eletroativas são aquelas que participam diretamente da reação. A concentração destas espécies determina o máximo possível da densidade de corrente, isto é, o valor da densidade de corrente limite, cuja definição será vista mais adiante.

2.3.4.4 Eletrólito

As propriedades do eletrólito são determinadas pela escolha do solvente, reagentes, pH, etc.. A água é certamente o solvente mais escolhido para muitos processos eletroquímicos industriais. Como reagentes têm-se as espécies eletroativas e também uma espécie inerte, chamada de eletrólito suporte. O eletrólito suporte é usualmente essencial para ser extensivamente dissociado em cátions e ânions, produzindo uma solução com alta condutividade, tendo as seguintes conseqüências

(WALSH, 1993):

- a) a solução entre os eletrodos fica com baixa resistência, o que evita altos valores de potenciais para uma dada corrente;
- b) os ânions e cátions inertes migram através do eletrólito e carregam a maior parte da corrente; apenas uma pequena fração é carregada pelas espécies eletroativas. Então, migração não é um modo significativo de transporte de massa para as espécies eletroativas.
- c) a forte força iônica do eletrólito resulta em um coeficiente de atividade igual e constante, tanto para o reagente como para o produto. Isto simplifica a Equação de Nernst e torna fácil o tratamento em termos de concentração ao invés de usar a atividade;
- d) a estrutura da dupla camada elétrica é simplificada e isto influencia na cinética do eletrodo.

2.3.4.5 Temperatura e Pressão

A maior parte dos processos eletroquímicos ocorre sob pressão atmosférica, já a temperatura é um parâmetro freqüentemente empregado. Temperaturas acima da ambiente são freqüentemente utilizadas, pois beneficiam os efeitos cinéticos nos processos eletroquímicos. O coeficiente de difusão e a taxa da reação química são geralmente aumentados. A diminuição da viscosidade e o aumento do coeficiente de difusão aumentam a taxa do transporte de massa. Entretanto, a passagem de corrente através da célula leva a um aumento de temperatura e extensivo resfriamento pode ser necessário para manter a célula na temperatura ambiente.

O aumento da temperatura pode causar efeitos negativos sobre a eficiência de corrente fazendo com que esta diminua. Segundo EL-SHAKRE (1994), o aumento da temperatura provoca o aumento do transporte de massa e diminui a energia de ativação, entretanto, estes efeitos são mais expressivos para a reação de evolução de hidrogênio do que para a reação de eletrodeposição do íon metálico, fazendo com que

a eficiência de corrente diminua significativamente.

2.3.4.6 Transportes de Massa e de Carga

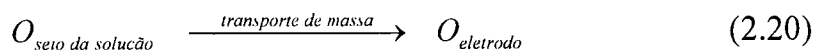
A reação de transferência de elétrons requer que a espécie eletroativa esteja localizada dentro de uma distância molecular da superfície do eletrodo. Portanto, o progresso de qualquer reação eletroquímica, a qual requer a conversão do reagente em produto, irá exigir taxas adequadas de fornecimento de reagente para a superfície do eletrodo e remoção do produto, além da transferência de carga na interface eletrodo/eletrolito.

Todo o processo catódico no qual a espécie O é reduzida, pelo ganho de um ou mais elétrons, para a espécie R, tal como (WALSH, 1993):



deve ter pelo menos as três etapas descritas a seguir e representadas na Figura 2.6.

- 1) fornecimento de reagente (transporte de massa para a superfície do eletrodo);

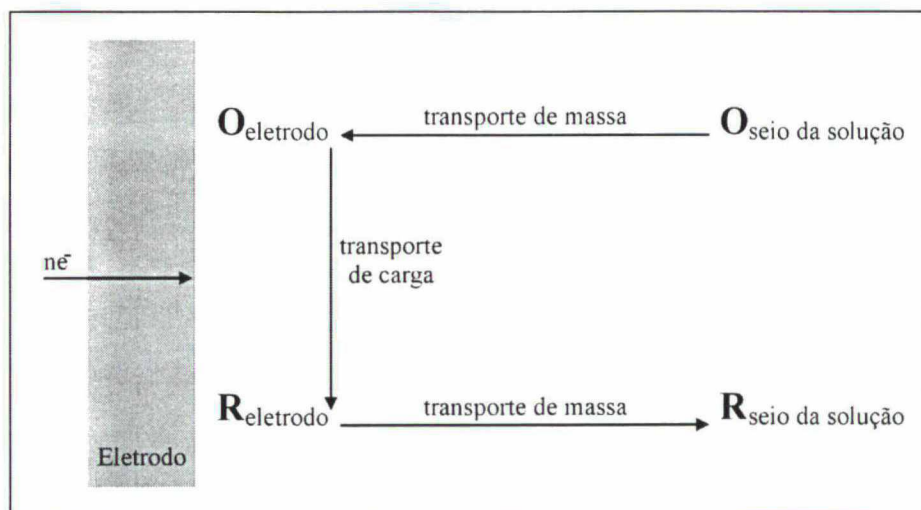


- 2) transferência de elétrons (transporte de carga na superfície do eletrodo);



- 3) remoção do produto (transporte de massa para longe da superfície do eletrodo).



FIGURA 2.6 – ETAPAS ENVOLVIDAS NO PROCESSO CATÓDICO, $O + ne^- \leftrightarrow R$, ONDE O E R SÃO ESPÉCIES EM SOLUÇÃO

FONTE: WALSH, 1993

A taxa de redução (densidade de corrente catódica) é determinada pela taxa da sequência total, esta deve depender da taxa da etapa mais lenta. Deste modo, para entender as características da reação do eletrodo é necessário considerar tanto o transporte de massa como o transporte de carga, bem como a interação entre estes processos.

Na prática, outras etapas fundamentais podem ocorrer, como (WALSH, 1993):

- reação química: reações químicas puras podem preceder a transferência de elétrons, acompanhá-la ou segui-la;
- adsorção: a sequência das reações 2.20 a 2.22 assume que a transferência de elétrons ocorre na superfície do eletrodo, mas sem a formação de um vínculo entre a superfície e as espécies O ou R . Em alguns casos, para que ocorra esta transferência é necessário que os reagentes sejam adsorvidos à superfície do eletrodo;
- formação de fase na superfície de eletrodo: a reação do eletrodo pode envolver a formação de uma nova fase (ex.: eletrodeposição de metais), que é por si só um processo multipasso, exigindo nucleação e subsequente crescimento de grão. No processo de eletrodeposição, a

densidade de corrente é um dos parâmetros principais que controlam a formação do depósito.

LI e SZPUNAR (1993) verificaram que baixas taxas de deposição (baixa densidade de corrente) ocasionam menor rugosidade de depósito, enquanto que para altas taxas de deposição (altas densidades de corrente) o depósito é grosseiramente granuloso e fortemente texturizado. Portanto, o aumento indiscriminado da densidade de corrente com o objetivo de se obter alta taxa de deposição encontra limites quando se avalia a qualidade do depósito formado.

O presente trabalho visa estudar a reação do eletrodo com formação de uma nova fase, uma vez que o objetivo é a remoção de metais pesados de efluentes industriais através da eletrodeposição sobre outro metal. Entretanto, as etapas de nucleação e crescimento de grão não serão estudadas neste trabalho.

O fornecimento de reagentes 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. A taxa do transporte de massa tende a se tornar particularmente importante quando a concentração do reagente é baixa e uma razoável conversão ou taxa de reação é necessária. Tais condições são comuns em tratamento de efluentes, onde o nível de contaminante deve ser baixo.

Em geral, há três contribuições para o transporte de massa: difusão, convecção e migração, as quais estão descritas a seguir:

- difusão: é quando o movimento de uma espécie ocorre devido a um gradiente de concentração. A conversão da espécie O em R na superfície do eletrodo resulta em baixa concentração de O na superfície do eletrodo em relação ao seio da solução.
- convecção: é quando o movimento de uma espécie ocorre devido a um gradiente de velocidade em virtude de forças mecânicas. Existem dois tipos de convecção; a convecção natural, que ocorre por pequenas

diferenças na densidade da solução e a convecção forçada, que é o modo dominante de transporte de massa e pode ser induzido pelo movimento do eletrólito ou do eletrodo.

- migração: é o movimento de espécies carregadas devido a um gradiente de potencial e é responsável pela passagem da corrente iônica através do eletrólito. Migração é regida por forças eletrostáticas e não há discriminação entre diferentes tipos de íons, mas apenas pelo tamanho e pelo sinal da carga (WALSH, 1993).

Portanto, o fluxo mássico pode ser caracterizado como:

$$(\text{fluxo})_i = -D_i \nabla C_i - U_i C_i \nabla \phi_s + C_i v \quad (2.23)$$

onde:

D_i = coeficiente de difusão da espécie i

C_i = concentração da espécie i

U_i = mobilidade da espécie i

v = velocidade do eletrólito

ϕ_s = potencial interno da solução

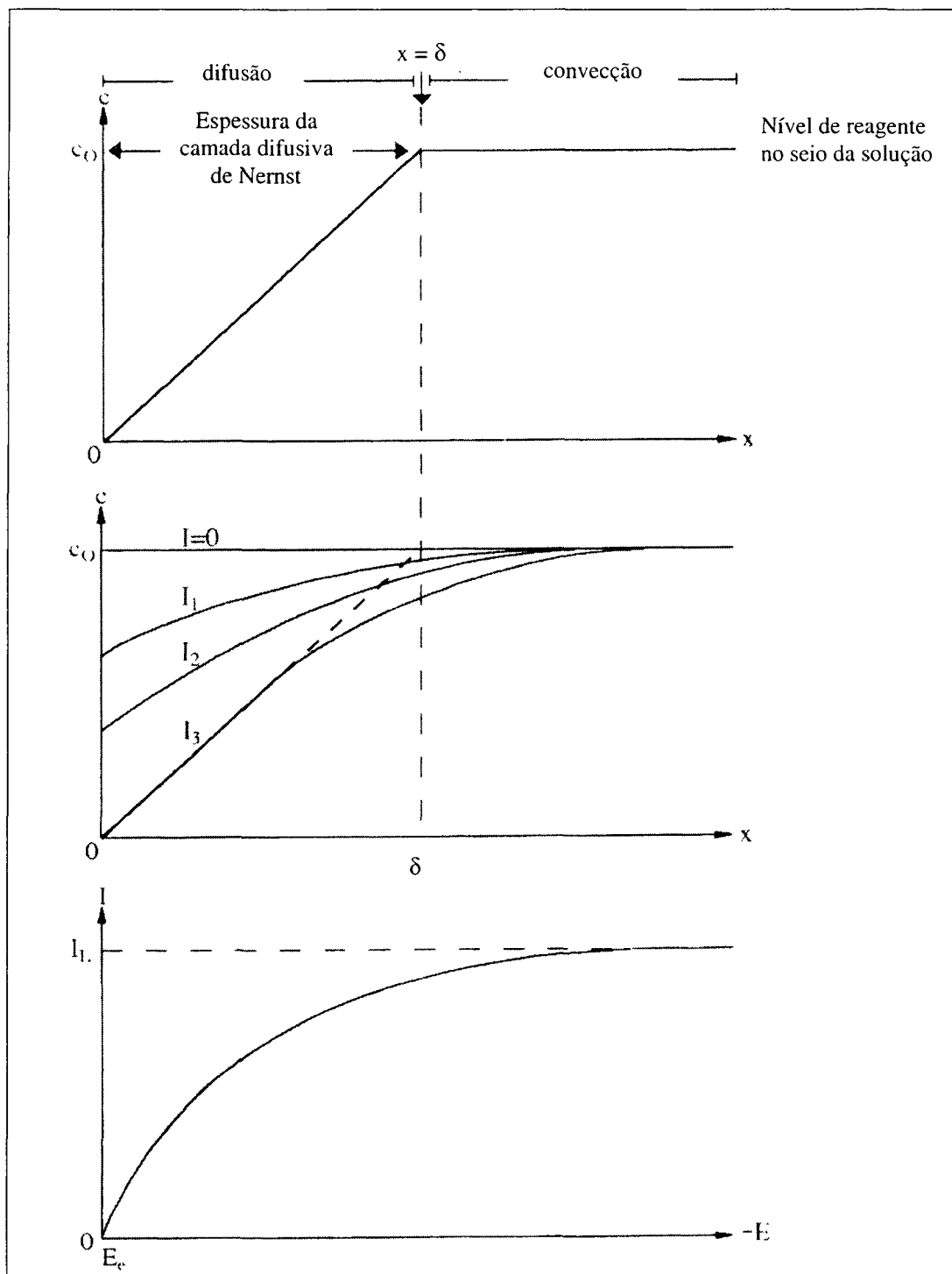
Na Equação acima, o primeiro termo da direita representa a contribuição devido à difusão, o segundo termo representa a contribuição devido à migração e o terceiro termo devido à convecção. Com relação ao segundo termo, na camada interna, na presença de eletrólito suporte, tem-se que o gradiente de potencial é zero e, portanto, este termo pode ser desconsiderado. O terceiro termo, como a velocidade do fluido (eletrólito) na superfície do eletrodo é zero, também pode ser desprezado. Entretanto, deve-se ressaltar que a convecção pode se tornar importante na manutenção da concentração constante dos íons metálicos 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 (PONTE, 1998).

Na prática, é comum que as espécies eletroativas sejam transportadas ao eletrodo por meio de uma combinação de difusão e convecção, isto é, uma “difusão-

convectiva”. A combinação de convecção e difusão pode produzir velocidades complexas e perfis de concentração perto da superfície do eletrodo. Entretanto, um tratamento simples é possível, conhecido como o modelo da camada difusiva de Nernst.

Este modelo assume que a camada de eletrólito próxima da superfície do eletrodo pode ser dividida em duas zonas, conforme mostra a Figura 2.7A. Perto da superfície, é assumido que há uma camada de espessura δ totalmente estagnada, de modo que o transporte de massa ocorre apenas por difusão. Fora desta camada, isto é, para $x \geq \delta$, ocorre forte convecção. Na realidade, não há uma demarcação entre pura difusão e pura convecção em $x = \delta$ e sim, ocorre uma transição gradual como mostra a Figura 2.7B. Este comportamento pode ser explicado considerando um puro transporte de massa controlando a reação e uma série de valores de corrente (I) indo de zero ($I=0$) até um que represente a máxima taxa de reação ($I=I_L$) como mostra a Figura 2.7C. Em circuito aberto, o valor da concentração do reagente perto da superfície permanece o mesmo que no seio do eletrólito, isto é, C_0 , já que nenhuma transformação de O para R ocorre. Se a corrente é aumentada para I_1 , O é convertido em R e a concentração do reagente próximo à superfície deve decrescer. Este decréscimo será pronunciado se a corrente é aumentada para I_2 . Eventualmente, a corrente é tão grande que a concentração do reagente na superfície cai à zero. A corrente correspondente a esta situação é a corrente limite (I_L) a qual é, de maneira ideal, independente do potencial do eletrodo e aparece como um platô na Figura 2.7C.

FIGURA 2.7 – PERFIL IDEALIZADO DE CONCENTRAÇÃO DO REAGENTE vs. DISTÂNCIA E A RELAÇÃO CORRENTE-POTENCIAL: (A) PERFIL DA CAMADA DIFUSIVA DE NERNST; (B) PERFIL DE CONCENTRAÇÃO PARA VÁRIOS VALORES DE CORRENTE $i_L > i_2 > i_1 > 0$ ONDE i_L É A CORRENTE LIMITE; (C) CURVA DE CORRENTE vs. POTENCIAL PARA UMA REAÇÃO PERFEITAMENTE REVERSÍVEL (CONTROLADA POR PURO TRANSPORTE DE MASSA)



FONTE: WALSH, 1993

A densidade de corrente durante a difusão-convectiva pode ser obtida da Equação 2.24 (WALSH, 1993):

$$i = nFD \left[\frac{C_0 - (C_0)_{x=0}}{\delta} \right] \quad (2.24)$$

sendo:

i = 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_0 = concentração do íon no seio da solução ($mol.m^{-3}$)

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

onde o gradiente de concentração é dado por:

$$\left(\frac{dC_0}{dx} \right)_{x=0} = \frac{C_0 - (C_0)_{x=0}}{\delta} \quad (2.25)$$

Na densidade de corrente limite, $(C_0)_{x=0} = 0$ e a Equação 2.24 se torna:

$$i_L = \frac{nFDC_0}{\delta} \quad (2.26)$$

A corrente limite é igual ao produto da densidade de corrente limite pela área:

$$I_L = i_L A \quad (2.27)$$

Combinando as equações 2.26 e 2.27 chega-se à expressão da corrente limite:

$$I_L = \frac{AnFDC_0}{\delta} \quad (2.28)$$

O conceito da camada difusiva é largamente usado, mas não é usualmente possível medir diretamente o valor de δ . Por isso, é preferível escrever a Equação 2.28 como:

$$I_L = AnFk_m C_0 \quad (2.29)$$

onde k_m é conhecido como o coeficiente de transporte de massa (m.s^{-1}) e pode ser relacionado diretamente com a espessura da camada difusiva sendo:

$$k_m = \frac{D}{\delta} \quad (2.30)$$

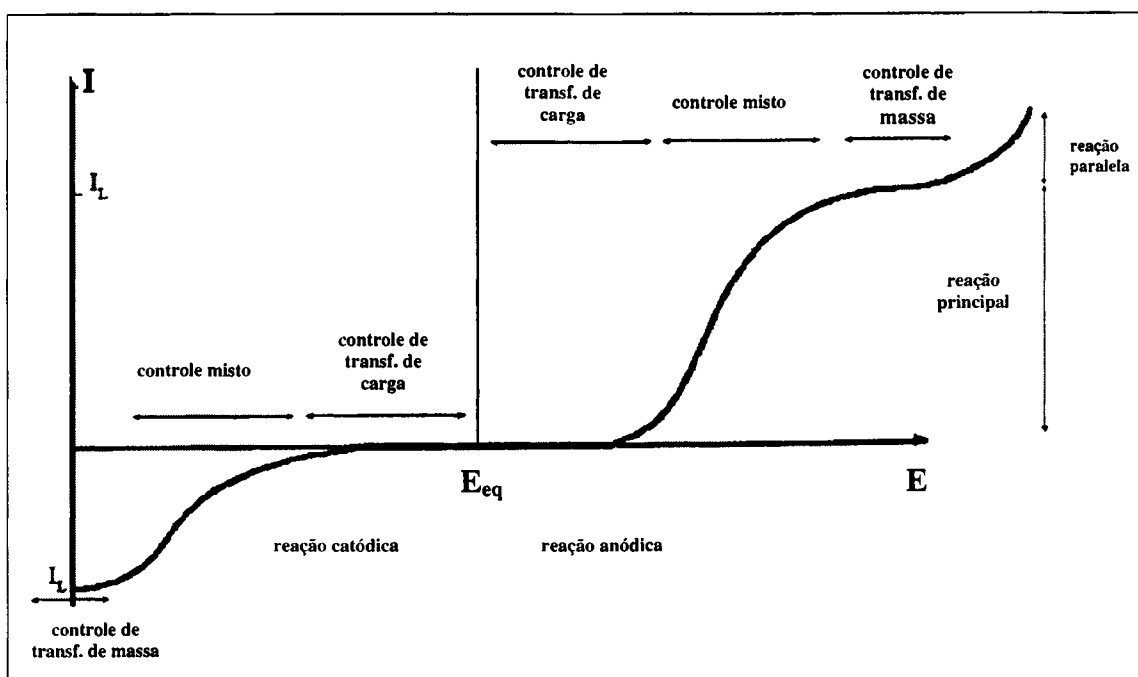
Segundo BUSO et al. (1997) o coeficiente de transporte de massa é uma função do nível de agitação do sistema.

2.3.4.7 Interação entre o Controle da Reação por Transportes de Massa e Carga

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 por transferência de elétrons. Tais condições de reação são ditas sob “controle misto” (WALSH, 1993).

A Figura 2.8 ajuda explicar melhor os fenômenos relacionados à corrente e ao sobrepotencial e seus efeitos sobre as reações que ocorrem no sistema.

FIGURA 2.8 – CURVA DE CORRENTE EM FUNÇÃO DO POTENCIAL



FONTE: PLETCHER E WALSH, 1990

O aumento da corrente elétrica imposta ao sistema faz com que o sobrepotencial aumente, ocorrendo assim três regiões distintas, como pode ser observado na Figura 2.8. Quando baixas correntes são aplicadas a reação ocorre por controle ativado, ou seja, toda a carga fornecida ao sistema reage imediatamente com os íons presentes em solução e a limitação do processo se dá por transferência de carga. Quando a reação ocorre sob controle de transferência de massa, significa que não basta apenas a existência de carga disponível para a reação, mas também a existência do íon que deve estar presente na superfície do eletrodo para que a reação ocorra.

A terceira região é chamada de controle misto e é aquela em que tanto a transferência de massa quanto a transferência de carga exercem influência sobre o processo eletroquímico.

Ao aumentar a corrente aplicada ao sistema atingir-se-á um patamar no qual a reação ocorre sob controle de transferência de massa. Quando se atinge esta região a corrente é chamada de limite e é com este valor de corrente aplicada que se obtém as maiores taxas de reação sem que ocorram reações paralelas. Quando se aplicam correntes superiores à corrente limite começam surgir reações paralelas que são favorecidas pela existência de sobrepotenciais muito negativos.

2.4 REATOR ELETROQUÍMICO

O reator eletroquímico é uma célula eletroquímica projetada dentro dos critérios da engenharia.

Existem diversos tipos de reatores eletroquímicos, de acordo com o modo de operação (contínuo ou por bateladas), a geometria do eletrodo (plana ou tridimensional), a movimentação do eletrodo (estático ou dinâmico), a extração do produto (contínua ou intermitente), além do material de construção.

JÜTTNER et al. (2000) apresentaram uma breve discussão sobre vários reatores eletroquímicos desenvolvidos recentemente nas indústrias para o tratamento

de resíduos e prevenção da poluição.

O presente trabalho visa tratar do processo de eletrodeposição em um reator que opera com eletrodo tridimensional e fluxo de eletrólito. A seguir serão apresentadas algumas considerações sobre este tipo de reator.

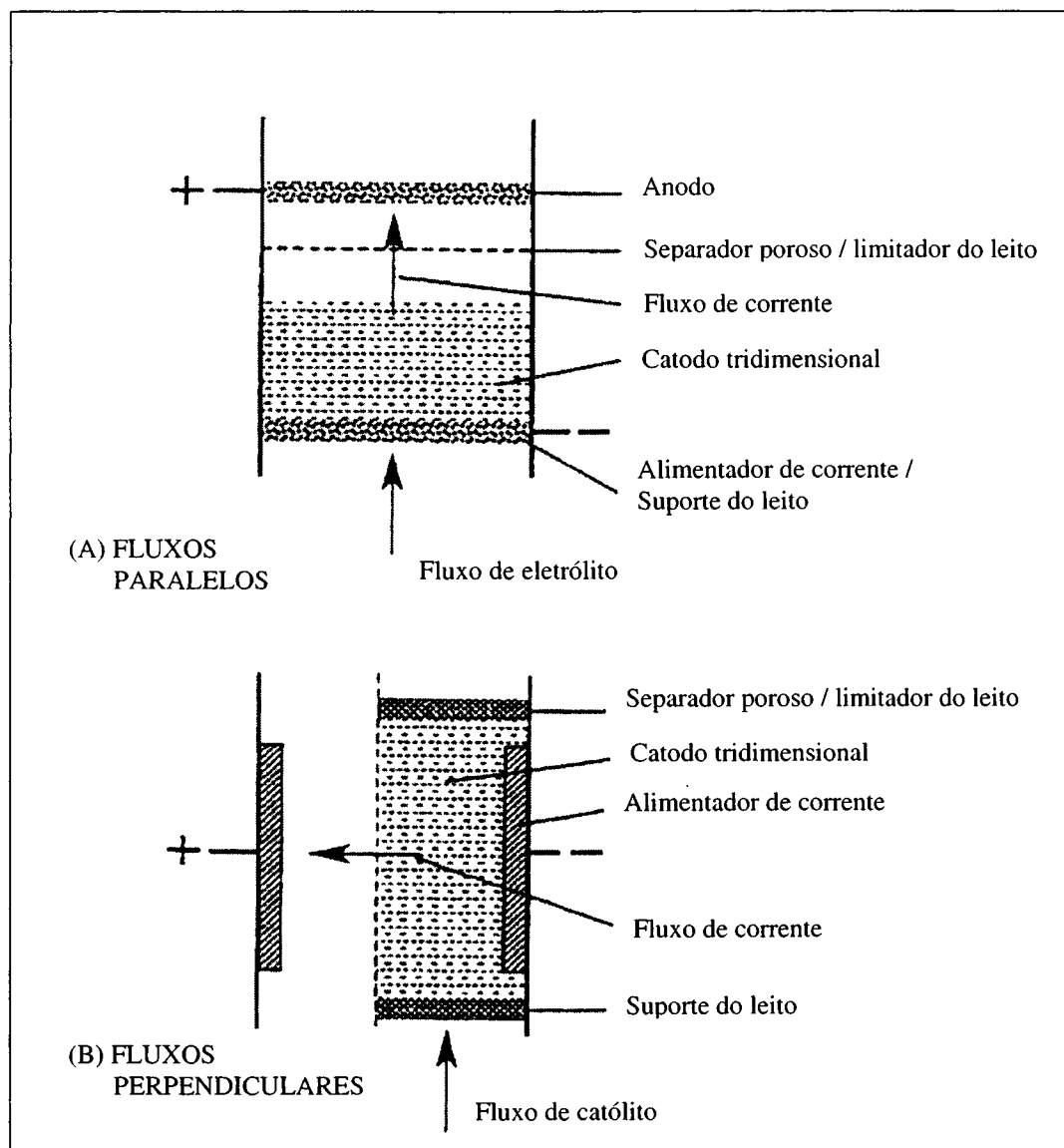
2.4.1 ELETRODOS TRIDIMENSIONAIS

O termo eletrodo tridimensional é utilizado para descrever eletrodos onde a eletroatividade é distribuída em três dimensões através da utilização de estruturas porosas. Reatores que necessitam uma grande área superficial por unidade de volume utilizam este tipo de eletrodos, que proporcionam um bom rendimento quando a concentração dos reagentes é baixa (SCOTT, 1995).

Os eletrodos tridimensionais têm sido utilizados em vários processos industriais, tais como tratamento de efluentes, obtenção de metais (metalurgia extrativista), células combustíveis, baterias e eletrosíntese orgânica (JANSSEN e KOENE, 2002). Porém, é para o problema de recuperação de metais de soluções diluídas que a maioria dos estudos têm sido aplicados [SCOTT (1981), SARFARAZI e GHOROGHCHIAN (1994), SILVA (1996), ZHOU et al. (1998), BERTAZZOLI (1998), KOENE e JANSSEN (2001), KAMINARI (2002) e SCHWAB (2003)].

Existem duas configurações básicas para a operação de reatores com eletrodos tridimensionais. Os fluxos de eletrólito e de corrente podem ser paralelos (*flow-through*) ou perpendiculares (*flow-by*), conforme apresentado na Figura 2.9.

FIGURA 2.9 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA PARA DIFERENTES CONFIGURAÇÕES ENTRE FLUXOS DE CORRENTE E ELETRÓLITO: (A) ELETRODO DE FLUXOS PARALELOS; (B) ELETRODO DE FLUXOS PERPENDICULARES.



FONTE: SCOTT, 1995

O arranjo de fluxos de corrente e eletrólito paralelos foi utilizado na maior parte dos estudos em escala de laboratório, como MONHEMIUS e COSTA (1975), OLIVE e LACOSTE (1979 e 1980), MARRACINO (1987), VILAR e COEURET (1995), BERTAZZOLI et al. (1998), RAGNINI et al. (2000), RUOTOLO e GUBULIN (2002) e KAMINARI (2002). Este arranjo normalmente está limitado em termos do aumento de escala devido principalmente a grandes variações no potencial do eletrodo e baixas conversões da redução de íons metálicos presentes no eletrólito, por isso a espessura do leito fica limitada a poucos centímetros. Então, pode haver um

dilema entre escolher um comprimento suficiente de eletrodo para garantir um alto fator de conversão para a espécie reativa e evitar, ao mesmo tempo, uma grande distribuição de potencial e conseqüentemente um mau processo seletivo (STORCK, et al. 1982).

No arranjo de fluxos de corrente e eletrólito perpendiculares obtém-se uma maior conversão e, conseqüentemente, uma maior taxa de eletrodeposição por passagem do eletrólito no leito, além de possuir uma distribuição de potencial-corrente mais uniforme do que na configuração de fluxos paralelos. Exemplos desse tipo de configuração podem ser encontrados em GERMAIN e GOODRIDGE (1976), GOODRIDGE et al. (1981), STORCK et al. (1982), PONTE (1998), SILVA (1996), SOLTAN et al. (2002) e SCHWAB (2003).

Os eletrodos tridimensionais podem ser classificados em: leito fixo ou empacotado, fluidizado, circulante (móvel, jorro e vórtex) e pulsante.

2.4.1.1 Eletrodo de Leito Fixo

Entre os eletrodos de leito fixo estão os eletrodos particulados e os constituídos por uma matriz porosa. Esta matriz pode ser obtida a partir de fibras de aço entrelaçadas, de uma combinação regular de pratos perfurados e de materiais reticulados (PLETCHER e WALSH, 1990).

As vantagens de se utilizar eletrodos porosos são:

- possibilidade de uso de reatores compactos;
- capacidade de fornecer alta conversão por passe;
- possibilidade de atingir altas taxas de produção e densidade de corrente mesmo com soluções diluídas.

As desvantagens são:

- distribuição do potencial pode não ser uniforme dentro da matriz do eletrodo, o que conduz a uma baixa eficiência de corrente ou seletividade;
- a evolução de gases no eletrodo pode afetar as distribuições de potencial,

corrente e transporte de massa;

- possibilidade de ocorrer o entupimento do eletrodo, o que reduz a porosidade com conseqüente aumento da perda de carga no leito e elevação dos custos de bombeio.

STORCK et al. (1982), apresentaram um modelo matemático e um estudo experimental para descrever o comportamento dos eletrodos tridimensionais operando sob condições de corrente limite e estudaram a distribuição experimental do potencial e sobrepotencial sendo a direção dos fluxos de corrente e eletrólito perpendiculares. A solução analítica é experimentalmente testada para eletrodos de leito empacotado usando partículas esféricas de níquel e como reação eletroquímica a redução de íons ferrocianítricos. Variaram a dimensão geométrica do catodo, o fluxo de eletrólito e concentração dos reagentes. Compararam a distribuição experimental com a do modelo e obtiveram bons resultados. Este trabalho foi o primeiro a ser realizado em reatores com arranjo perpendicular que analisou a distribuição de potencial e sobrepotencial em soluções analíticas levando-se em consideração os parâmetros hidrodinâmicos, físico-químicos e geométricos no projeto de eletrodos porosos percolados.

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

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

melhores resultados para a taxa de deposição do íon chumbo e coeficiente de transporte de massa foram obtidos usando alta porosidade do catodo e alta taxa de fluxo.

PONCE DE LEON e PLETCHER (1996) e CARREÑO et al. (1999) investigaram a remoção eletrolítica de íons chumbo de soluções aquosas contendo diferentes eletrólitos utilizando eletrodo de carbono vítreo. PONCE DE LEON e PLETCHER estudaram soluções aquosas de perclorato, nitrato, tetrafluorborato, cloreto e sulfato (pH = 2). Um processo simples, controlado pelo transporte da massa, foi encontrado somente quando o ânion da solução utilizada era o cloreto. No nitrato, no perclorato e no tetrafluorborato, a remoção de chumbo prosseguiu mais lentamente do que a taxa predita pelo modelo, que supôs que o processo era controlado pelo transporte de massa. Concluíram que estes ânions são agentes não complexantes, sem capacidade de adsorver os eletrodos na superfície. O íon cloreto, por outro lado, parece adsorver na superfície do eletrodo de carbono vítreo, catalisando possivelmente a deposição de chumbo por um crescimento adiantado na superfície do carbono. A remoção de chumbo das soluções de sulfato foi possível somente em potenciais muito negativos. CARREÑO et al. utilizaram diferentes eletrólitos (nitrato, cloreto e sulfato). Concluíram que a eficiência do processo eletrolítico da remoção de chumbo é uma função da composição do eletrólito. A solução do eletrólito composto de cloreto forneceu a mais alta eficiência de remoção de chumbo, o que não ocorreu com o eletrólito composto de sulfato, além deste consumir mais energia.

NJAU et al. (1999) utilizaram reator com eletrodo tridimensional de leito empacotado com difusão de gás e de disco rotativo para recuperar compostos de níquel de águas de lavagem de galvanicas. Dependendo da composição da solução e das condições de eletrólise podem ser depositados íons metálicos, óxido de níquel e hidróxido de níquel. A seletividade depende da densidade de corrente e da concentração de Ni^{+2} . Observaram que a superfície do eletrodo de disco rotativo pode ser completamente bloqueada pelo depósito de hidróxido de níquel.

DUTRA et al. (2000) usaram uma célula eletrolítica de fluxos

perpendiculares sendo o catodo reticulado de carbono vítreo (RVC), o qual permitiu a recuperação de cádmio de soluções diluídas operando sob regime de transporte de massa com eficiência de corrente maior que 40 % para um tempo de operação de 85 minutos.

RAGNINI et al. (2000) estudaram a remoção de chumbo de soluções diluídas utilizando um reator tridimensional de configuração de fluxos paralelos com espuma de nióbio reciclado como catodo. Obtiveram 99% de eficiência na remoção de 50 para 0,5 ppm de chumbo na solução durante 94 a 150 minutos com vazões de 400 l/h a 50 l/h, respectivamente. Os parâmetros adimensionais de Sherwood e Reynolds foram correlacionados para caracterizar as propriedades do transporte de massa do reator. Concluíram que é possível utilizar materiais metálicos reciclados como catodos tridimensionais. Utilizando altas taxas de fluxos foram obtidas as melhores taxas de remoção dos íons chumbo e maiores valores para o coeficiente de transporte de massa.

ORHAN et al. (2002) estudaram a recuperação de íons níquel de efluentes galvânicos utilizando uma célula com eletrodo empacotado de rotação. Foram examinados os efeitos da temperatura, pH, densidade de corrente, velocidade de rotação e diâmetro das partículas do catodo. Foi obtido 74 % de eficiência de corrente e consumo energético de 4,2 kWh/kg para uma solução com concentração inicial de 2000 ppm de níquel, pH de 5,5, temperatura de 50 °C, utilizando partículas do catodo com 5 mm de diâmetro. Observaram que com o aumento da temperatura a eficiência de corrente aumentou para 80 % e o consumo energético diminuiu para 3,44 kWh/kg. Quando utilizaram como catodo uma mistura de partículas com diâmetros variando de 5, 7 e 9 mm foi obtido 80 % de eficiência de corrente e consumo energético de 4,2 kWh/kg a uma temperatura de 50 °C.

RUOTOLO e GUBULIN (2002) estudaram o comportamento cinético e hidrodinâmico de um reator eletroquímico de leito fixo, em termos da eficiência de corrente e do consumo energético, sendo que o leito era composto por partículas de cobre e os fluxos de corrente e eletrólito eram paralelos. Para a cinética do experimento foram estudadas a espessura do leito fixo, a densidade de corrente e a

concentração inicial do íon cobre. Para a hidrodinâmica foram estudados a permeabilidade do eletrodo e o coeficiente das forças inerciais. Verificaram que para altas densidades de corrente obtiveram baixo consumo energético e baixa eficiência de corrente. O processo de eletrodeposição era mantido até que todo o eletrodo tivesse sido obstruído e o eletrólito não pudesse passar através dele. Portanto, a redução da porosidade do eletrodo causava uma diminuição no fluxo de eletrólito, mas isto não influenciou a eficiência de corrente. Além disso, concluíram que dependendo da espessura do leito, distintas zonas eletroativas apareciam. Para uma dada densidade de corrente, uma espessura de leito maior resultava em um aumento da zona de reação anódica (dissolução). Entretanto, um aumento da densidade de corrente causava uma diminuição desta zona.

2.4.1.2 Eletrodo de Leito Fluidizado

O eletrodo de leito fluidizado consiste de partículas eletricamente condutoras, fluidizadas por um fluxo de eletrólito, na superfície das quais ocorrem reações eletroquímicas pela aplicação de uma diferença de potencial no reator. O contato elétrico com o leito é feito por um alimentador de corrente. Devido ao movimento das partículas a aglomeração proveniente da deposição é evitada, o que não ocorre com os eletrodos de leito fixo, permitindo operação do sistema no modo contínuo através da remoção e substituição das partículas crescidas. [HUTIN e COEURET (1977), SCOTT (1981) e PONTE e GUBULIN (1992)].

Uma variável de operação do eletrodo fluidizado é a percentagem de expansão do leito em relação à altura estática, a qual é determinada pela velocidade do eletrólito, ou seja, o aumento na velocidade provoca um aumento na expansão do leito (SCOTT, 1995).

As razões fundamentais para se utilizar eletrodos de leito fluidizado são:

- o aumento do coeficiente de transporte de massa;
- grande área superficial específica;

- o efeito favorável do choque entre as partículas.

As partículas suspensas estão sujeitas a um movimento caótico, que diminui a espessura da camada difusiva, conduzindo a um aumento do coeficiente de transporte de massa.

A influência do choque das partículas pode ser positiva de modo que as bolhas de gás eventualmente formadas sejam rapidamente removidas, permitindo desta forma uma melhoria na qualidade da superfície do depósito formado.

As vantagens do eletrodo de leito fluidizado, além das citadas anteriormente, são [FLEISCHMANN et al. (1971), HUTIN e COEURET (1977), SCOTT (1981), PONTE e GUBULIN (1992), JANSSEN e KOENE (2002)]:

- baixa perda de carga, quando comparado ao leito fixo operando nas mesmas condições;
- possibilidade de operação contínua, devido a facilidade de retirada e reposição das partículas.

Como desvantagens tem-se:

- condutividade elétrica relativamente baixa quando comparada com as de um eletrodo fixo. O conhecimento da condutividade na fase particulada é um fator de importância fundamental no que se refere à propriedade eletroquímica de um eletrodo particulado. A avaliação teórica da condutividade efetiva está baseada no mecanismo de transferência de carga que é assumido. Dentre os mais importantes mecanismos que explicam o problema estão o de colisão e o de condução. (FLEISCHMANN et al., 1971);
- presença das zonas de dissolução [HUTIN e COEURET (1977), JANSSEN e KOENE (2002)]. Estudos experimentais a respeito da zona de dissolução dentro do leito indicam que este fenômeno talvez ocorra devido a propriedades bipolares das partículas no leito. Uma condição que foi considerada como ótima para a minimização desta redissolução seria a utilização de baixas expansões no leito e altas densidades de

corrente (COEURET,1980). Este fenômeno é mais evidenciado em reatores de fluxos de corrente e eletrólito paralelos. PONTE et al. (1993) observaram que as zonas de dissolução ocorrem próximo ao alimentador de corrente.

- deposição no alimentador de corrente. Este problema foi resolvido através da inclinação do reator produzindo o que foi definido como leito circulante (GOODRIDGE, 1977).

Em um grande número de trabalhos utilizando eletrodos de leito fluidizado, como os realizados por GERMAN e GOODRIDGE (1976), HUTIN e COEURET (1977), OLIVE e LACOSTE (1980), PONTE et al. (1993), HADŽISMAJLOVIC et al. (1996) e KAZDOBIN et al. (2000), foi analisada a influência de diversos parâmetros na distribuição do potencial metal-solução dentro do reator. Isto foi obviamente necessário para se ter uma melhor compreensão do comportamento do sistema, já que as reações eletroquímicas locais dependem da distribuição do potencial. STORCK et al. (1982) e MOWLA et al. (1983) também estudaram a distribuição do potencial, porém em reatores de leito fixo. Estes estudos comprovam a existência de zonas com diferente atividade eletroquímica no seio do leito.

O sucesso da reação eletroquímica requer uma alta eficiência de corrente, uma vez que o custo de energia consumida tem um grande peso sobre o processo. A eficiência de corrente, por sua vez, depende de vários parâmetros tais como: densidade de corrente, geometria do reator, porosidade e altura do leito, condições de transporte e concentração de íons metálicos em solução. (PONTE e GUBULIN,1992).

MONHEMIUS e COSTA (1975), utilizaram um planejamento fatorial a dois níveis na tentativa de avaliar efeitos de interação das variáveis (corrente da célula, concentração do ácido sulfúrico, temperatura, presença de íons Fe) na eficiência de corrente e consumo energético do processo de recuperação dos íons cobre de soluções ácidas diluídas. Foi utilizado reator do tipo fluxos paralelos com leito de partículas esféricas de cobre. Concluíram que o aumento da temperatura e a presença dos íons Fe no eletrólito diminuem a eficiência de corrente, enquanto que o aumento da corrente

na célula aumenta a eficiência de corrente. Além disso, observaram que o aumento da temperatura aumenta a quantidade de metal depositado no alimentador de corrente.

GERMAN e GOODRIGE (1976) trabalharam com um reator de leito fluidizado de fluxos perpendiculares para depositar cobre de soluções ácidas contendo 2000 ppm de Cu. Obtiveram 95% de eficiência de corrente utilizando uma densidade de corrente de 2500 A/m^2 . Observaram que mantendo a densidade de corrente constante o eletrodo se torna mais ativo perto do alimentador de corrente quando a expansão do leito é aumentada.

HUTIN e COEURET (1977) estudaram a deposição de cobre em eletrodos de leito fluidizado a partir de soluções ácidas diluídas. Foram determinadas as distribuições de sobrepotencial e medida a quantidade de cobre depositada em vários níveis do leito. Experimentos de longa duração permitiram a obtenção da variação da eficiência de corrente como uma função da densidade de corrente e espessura do leito fixo. Esta variação pode ser explicada pela existência de zonas de dissolução dentro do leito. Concluíram que para uma dada altura do leito fixo e densidade de corrente, a zona de dissolução é mais pronunciada quando a porosidade do leito é aumentada. Para uma dada porosidade e densidade de corrente a extensão da zona de dissolução aumenta com o aumento da altura do leito.

OLIVE e LACOSTE (1979) estudaram o transporte de massa em reatores eletroquímicos de fluxos paralelos e com eletrodo particulado de cobre na recuperação de íons cobre. Foram explorados os parâmetros geométricos (diâmetros das partículas e altura do leito) e parâmetros hidrodinâmicos (velocidade do eletrólito) para obter uma correlação entre grupos adimensionais (Sh, Re e Sc). Observaram que o reator de leito particulado de fluxos paralelos pareceu ser bem adaptado para o tratamento de soluções diluídas de íons metálicos por possuir uma grande área superficial em um volume reduzido e pode ser continuamente percolado pela solução a ser tratada. Entretanto, este tipo de eletrodo é limitado pela queda de sobrepotencial que ocorre na solução e mais freqüentemente na fase sólida se esta não for boa condutora. Este estudo é restrito ao caso de condições de corrente limite porque por um lado permite a

determinação do coeficiente de transporte de massa e por outro, o eletrodo poroso tem uma produtividade máxima.

WALKER e WRAGG (1980) estudaram o comportamento da célula eletroquímica de leito fluidizado do tipo fluxos perpendiculares durante a deposição catódica do íon cobre. O eletrólito era continuamente recirculado, portanto, ocorria uma diminuição dos íons cobre em solução. Através deste estudo concluíram que a concentração do íon diminui exponencialmente com o tempo. Estudaram também a transferência de massa na deposição de íons cobre de soluções ácidas. Informações sobre a taxa de transferência de massa eletroquímica para a superfície das partículas em um eletrodo fluidizado são importantes para a realização do projeto de um reator, além dos parâmetros de operação tais como tamanho das partículas, vazão e expansão do leito.

GOODRIDGE et al. (1981) utilizaram um reator eletroquímico de fluxos perpendiculares com eletrodo particulado (partículas esféricas do mesmo material que foi depositado). Estudaram a recuperação de Ni, Cu, Sn e Zn separadamente e obtiveram 80 % de eficiência para o cobre e 40 % para o níquel.

SILVA (1996) utilizou métodos estatísticos (Delineamento Fatorial de Experimentos) e avaliou a influência das variáveis densidade de corrente, concentrações de ácido e do íon cobre e distância entre eletrodos, consideradas importantes na eficiência de corrente e no consumo energético para processo de deposição de cobre em eletrodo de leito fluidizado. Concluiu que estas variáveis influenciam de forma complexa o sistema podendo ocorrer interações entre elas.

PONTE (1998) apresentou um estudo da reação de redução do íon cobre no interior de um reator particulado tendo como parâmetros do sistema a distância entre as placas do catodo e anodo, a variação da porosidade, a concentração do íon cobre e do ácido e a corrente. Mediu experimentalmente a distribuição de potencial metal-solução no interior do reator a fim de verificar a influência dos parâmetros estudados. Observou que a distribuição do potencial é alterada com a mudança da porosidade e distância entre as placas. As eficiências do sistema mostraram-se sempre mais baixas

para a condição de maior densidade de corrente. Os resultados mostraram que a reação de redução dos íons cobre no reator eletroquímico ocorre controlada por um processo misto (transportes de massa e de carga).

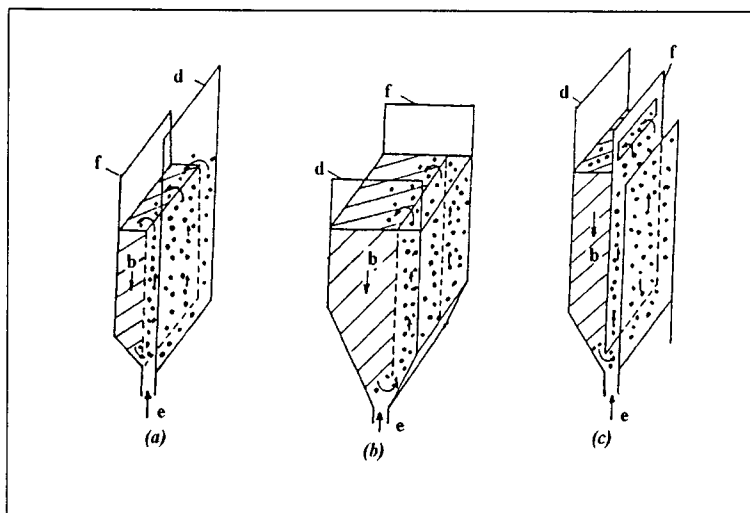
KAMINARI (2002) avaliou o desempenho de um reator de leito particulado através das medidas de eficiência de corrente e consumo energético na remoção do íon chumbo de efluente industrial. As variáveis estudadas foram vazão do fluido, corrente, concentração dos íons chumbo e do eletrólito suporte (NaNO_3). Utilizou como técnica estatística o Planejamento Composto Central para a obtenção das respostas desejadas a fim de obter um modelo matemático que se adaptasse a este sistema. Além disso, utilizou a metodologia de superfície de respostas para observar o comportamento da eficiência de corrente e do consumo energético frente às variáveis estudadas.

SCHWAB (2003) estudou a remoção de íons cobre de soluções contendo uma concentração inicial de 1000 mg/l em um reator de leito particulado operando com a configuração perpendicular entre os fluxos de corrente e eletrólito. Como catodo tridimensional foram utilizadas partículas cilíndricas de cobre com dimensões de 1 mm. Avaliou a conversão, a eficiência de corrente, o consumo energético e o rendimento tempo-espacial do sistema, o que permitiu definir as condições ótimas de operação do reator. Além disso, definiu condições de corrente limite e obteve uma correlação entre grupos adimensionais (Sh , Re e Sc), que define as propriedades de transporte de massa para o leito particulado.

2.4.1.3 Eletrodo de Leito Circulante

Os eletrodos de leito circulante são uma evolução dos leitos fluidizados. Existem três tipos que utilizam o mesmo movimento de circulação das partículas que são: o leito de jorro (*spouted bed*), o leito de vórtice (*vortex bed*) e o leito móvel (*moving bed*). Os três tipos diferem apenas na posição do alimentador e do diafragma, conforme mostra a Figura 2.10.

FIGURA 2.10 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS ELETRODOS DE LEITO CIRCULANTE: (A) LEITO DE JORRO; (B) LEITO DE VÓRTICE E (C) LEITO MÓVEL



b: REGIÃO DO LEITO, d: DIAFRAGMA, f: ALIMENTADOR, e: FLUXO DE ELETRÓLITO
FONTE: SCOTT, 1988

Estes eletrodos basicamente apresentam, a partir do movimento das partículas no seu interior, duas regiões distintas. A primeira com movimentação ascendente de partículas e alta porosidade e a segunda região onde as partículas encontram-se com movimentação descendente e porosidade baixa.

Os três tipos de leito circulante apresentam desempenhos semelhantes em termos de eficiência de corrente e na recuperação de metais de soluções diluídas. Possuem as mesmas características do leito fluidizado, apresentando a vantagem de não apresentar bipolarização, pois o contato elétrico entre as partículas é mantido como em um leito fixo. Não se observam zonas de dissolução no interior dos mesmos e nem deposição no alimentador de corrente de forma significativa.

Os reatores do tipo circulante mostram-se do ponto de vista eletroquímico bastante adequados [ARGONDIZO (1996) e RODRIGUES (1997)], mas têm em seus aspectos fluidodinâmicos e construtivos seus maiores problemas, principalmente em relação a um possível aumento de escala. Para este fim, o eletrodo de leito de jorro se destacou como o mais promissor (PONTE e GUBULIN, 1992).

SCOTT (1981) estudou a recuperação eletrolítica de metais (Cu, Zn, Co e Sn) de soluções aquosas utilizando um reator de leito móvel de partículas metálicas sólidas. A eficiência de corrente e o consumo energético foram obtidos para várias

densidades de corrente e concentrações. Concluiu que eletrodos móveis podem ser usados para recuperar estes metais de soluções diluídas em aplicações como extração e tratamento de efluentes. Operando com densidade de corrente relativamente alta pode-se atingir baixas concentrações de metais com um baixo consumo energético. O MBE (*moving bed eletrodo*) oferece uma combinação de características de eletrodos de leito fluidizado e de eletrodos de leito empacotado. A maior eficiência de corrente, com valor de 84 %, foi obtida para a recuperação do íon cobre.

RODRIGUES (1997) estudou a distribuição de sobrepotencial no reator de leito tipo vórtice.

2.4.1.4 Eletrodo de Leito Pulsante

Surgiram também os eletrodos de leito pulsantes, que consistem de ciclos em que um leito fixo passa a fluidizado operando desta forma durante determinado período de tempo após o qual volta novamente ao fixo. Estes eletrodos procuram aliar a alta eficiência de corrente do leito fixo e a capacidade do leito fluidizado em evitar a aglomeração das partículas, fato que ocorre normalmente no leito fixo após um determinado tempo de operação.

COEURET e PAULIN (1988) utilizaram leito granular pulsante para remover cobre de soluções ácidas contendo de 3000 a 5000 ppm de sulfato de cobre. As partículas do leito eram de grafite ($d = 0,003 \text{ m}$) e o anodo era um disco perfurado circular de cobre. A configuração do reator utilizada foi de fluxos de corrente e eletrólito paralelos. Observaram que a eficiência de corrente do leito pulsado é 25 % maior do que a do leito fluidizado.

COGNET et al. (1995) otimizaram o transporte de massa em um reator eletroquímico de leito poroso pulsante percolado. Observaram que a pulsação aumenta o coeficiente de transporte de massa, especialmente no caso de baixo fluxo, freqüentemente utilizado para alcançar razoável tempo de residência.

2.4.2 MISTURA DE ÍONS

Há um problema complexo que envolve interesse e desafio tecnológico: efluente industrial é uma mistura complexa de diferentes espécies com uma variedade de propriedades físico-químicas. O processo de remoção de íons metálicos, o qual é freqüentemente executado por deposição do metal da solução no substrato do eletrodo, é inerentemente mal definido em termos de mecanismo de deposição, parâmetros cinéticos de reação e outros. Nas indústrias galvânicas, a fim de melhorar as características do metal depositado como um produto final, vários componentes, usualmente aditivos orgânicos, são freqüentemente adicionados em muitos banhos eletrolíticos comerciais. Estes sistemas tornam o efluente ainda mais complexo e menos definido (CARREÑO, 1999). Por isso, um dos objetivos deste trabalho é estudar também a deposição de uma mistura de íons cobre e níquel com o intuito de simular um efluente industrial.

FORNARI e ABBRUZZESE (1999) dedicaram-se a reduzir o impacto ambiental dos efluentes de indústrias galvânica e eletrônica, além de recuperar produtos valiosos como cobre e níquel. A solução de trabalho era composta por 10000 ppm de Cu e de Ni a 40 °C. Usaram uma célula eletrolítica de laboratório com capacidade de 180 cm³. O eletrodo de trabalho era um disco rotativo de platina, o anodo, uma espiral de platina e eletrodo de referência de calomelano. O depósito de cobre era feito em meio ácido (pH = 2,0 - 2,2) e depois a solução era alcalinizada com 30% de amônia (pH = 10,5) para depositar o níquel. Utilizaram no experimento 3 valores de potencial para medir o consumo energético. Os melhores valores foram de 2,2 e 2,5 kWh/kg, os quais correspondem às eficiências de corrente de 95,8 e 97,9 % para os íons cobre e níquel, respectivamente.

BERNARDES et al. (2000) utilizaram o processo eletroquímico como alternativa para tratamento de efluentes galvânicos. Estudaram a recuperação dos íons cobre, níquel e cromo através de eletrólise, além de uma solução contendo os três metais. Concluíram que estes íons podem ser recuperados através da deposição no

catodo, porém, a mistura de diferentes metais tem influência no transporte individual de cada íon. Portanto, a competição entre os íons diminui a percentagem de extração individual, conseqüentemente, a eficiência de corrente diminui, principalmente em relação aos íons cobre e níquel.

2.4.3 GRUPOS ADIMENSIONAIS

Em engenharia é comum usar grupos adimensionais que relacionam o escoamento propriamente dito e os transportes de massa difusional e convectivo para definir um reator e caracterizar o sistema. Portanto, serão considerados os seguintes grupos adimensionais.

2.4.3.1 Número de Sherwood

O número de Sherwood (Sh), que expressa o fluxo mássico com o fluxo difusivo, é dado pela seguinte Equação:

$$Sh = \frac{k_m l}{D} \quad (2.31)$$

onde:

k_m = coeficiente de transporte de massa ($m.s^{-1}$)

l = comprimento característico (m)

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

A Equação acima pode ser reescrita utilizando a definição da espessura da camada difusiva (δ) apresentada na Equação 2.30. Portanto, o número de Sherwood pode ser determinado como aquele que expressa o tamanho do comprimento característico em comparação com a espessura da camada difusiva:

$$Sh = \frac{l}{\delta} \quad (2.32)$$

O comprimento característico depende da geometria do eletrodo. No caso de

eletrodo de leito particulado pode ser usado como comprimento característico o diâmetro equivalente das partículas, dado pela seguinte Equação:

$$de = \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} dp \quad (2.33)$$

onde:

de = diâmetro equivalente (m)

dp = diâmetro da partícula (m)

ε = porosidade do leito

2.4.3.2 Número de Reynolds

O número de Reynolds (Re) relaciona as forças de inércia com as forças viscosas:

$$Re = \frac{vl}{\nu} = \frac{\rho vl}{\mu} \quad (2.34)$$

onde:

v = velocidade do eletrólito ($m.s^{-1}$)

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

l = comprimento característico (m)

ρ = massa específica do eletrólito ($kg.m^{-3}$)

μ = viscosidade dinâmica ou absoluta ($kg.m^{-1}.s^{-1}$)

2.4.3.3 Número de Schmidt

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

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (2.35)$$

onde:

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

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

O número de Sherwood caracteriza o fluxo mássico, o número de Reynolds caracteriza o fluxo líquido e o número de Schmidt relaciona as propriedades de transporte.

No caso de um reator, onde ocorre transporte de massa ocorrendo, é clássica a correlação do tipo:

$$Sh = a Re^b Sc^c \quad (2.36)$$

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

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

- as expressões são usualmente obtidas através de um pequeno número de parâmetros experimentais, portanto, extrapolações para outras condições devem ser realizadas com cautela;
- as relações fornecem valores médios de Sh em relação às variáveis. Não são mostradas, por exemplo, as variações no fluxo devido a efeitos de parede ou imperfeições na superfície do eletrodo;
- a precisão das correlações publicadas varia consideravelmente, sendo que podemos encontrar flutuações em torno de $\pm 20\%$ no valor previsto de Sh para um par de valores de Re e Sc em relação aos valores experimentais;
- a forma exata da Equação $Sh = a Re^b Sc^c$ depende da geometria particular do sistema eletrodo/eletrólito.

2.5 MÉTODOS ESTATÍSTICOS

Com exceção de MONHEMIUS e COSTA (1975), SILVA (1996) e KAMINARI (2002), uma característica comum aos estudos dos reatores eletroquímicos citados anteriormente é que a influência de determinada variável foi sempre avaliada com a manutenção das demais constantes, o que impediu que efeitos de interação entre elas fossem estimados. Daí a importância de se utilizar um método estatístico que possa avaliar a influência de cada variável, bem como sua interação.

Como será visto no capítulo seguinte, o método estatístico utilizado neste trabalho para analisar as variáveis estudadas foi a Metodologia de Taguchi ou Projeto Robusto. A seguir estão apresentados alguns trabalhos que utilizaram esta mesma metodologia.

Organizações industriais estão crescentemente procurando garantir conformidade para especificações alvo e pequena variação; usando variáveis medidas no produto ou processo isto pode ser utilizado para assegurar qualidade, por exemplo, usando a função perda de Taguchi. DOWEY e MATTHEWS (1998) utilizaram a metodologia do Projeto Robusto para determinar as melhores condições da camada de pintura da superfície da ferramenta punção para aumentar a sua vida útil. Foram escolhidos 2 níveis e 4 fatores e portanto, uma matriz ortogonal padrão L_8 , o que representa a realização de 8 experimentos. A razão sinal-ruído quanto maior melhor foi calculada para a resposta tempo de vida útil, assim como a Análise da Variância (ANOVA). Concluíram que, usando a função perda de Taguchi, a perda da qualidade foi reduzida em 42 % mesmo considerando que os custos do tratamento do revestimento superficial da ferramenta tenham aumentado em 25%.

KHOEI et al. (2002) desenvolveram o Projeto Robusto para reduzir custos e melhorar a qualidade do processo de reciclagem de alumínio. O método de Taguchi foi aplicado inicialmente para planejar um número mínimo de experimentos. Os arranjos ortogonais foram usados para investigar a variação simultânea de vários parâmetros e a interação entre eles. Foram utilizados os arranjos ortogonais L_4 e L_9 . A análise

estatística da razão sinal-ruído foi seguida da Análise da Variância (ANOVA), a fim de estimar os níveis ótimos e determinar a significância de cada fator estudado (peso, temperatura do forno e fluxo).

HOUNG et al. (2003) examinaram as características e parâmetros operacionais para a redução do etil 4-cloro acetoacetato em levedura a fim de produzir S-4-cloro-3-hidroxibutírico ácido etil éster. Oito variáveis operacionais, com três níveis em cada uma, foram otimizadas usando a metodologia de Taguchi, sendo que o frescor da levedura era um fator de ruído. Foi utilizado o arranjo ortogonal L_{18} . O rendimento da reação e a pureza visual do produto foram considerados como duas respostas de qualidade. Os resultados demonstraram que a pureza visual do produto pode ser aumentada para 95 % pelo ajuste dos níveis dos principais fatores.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

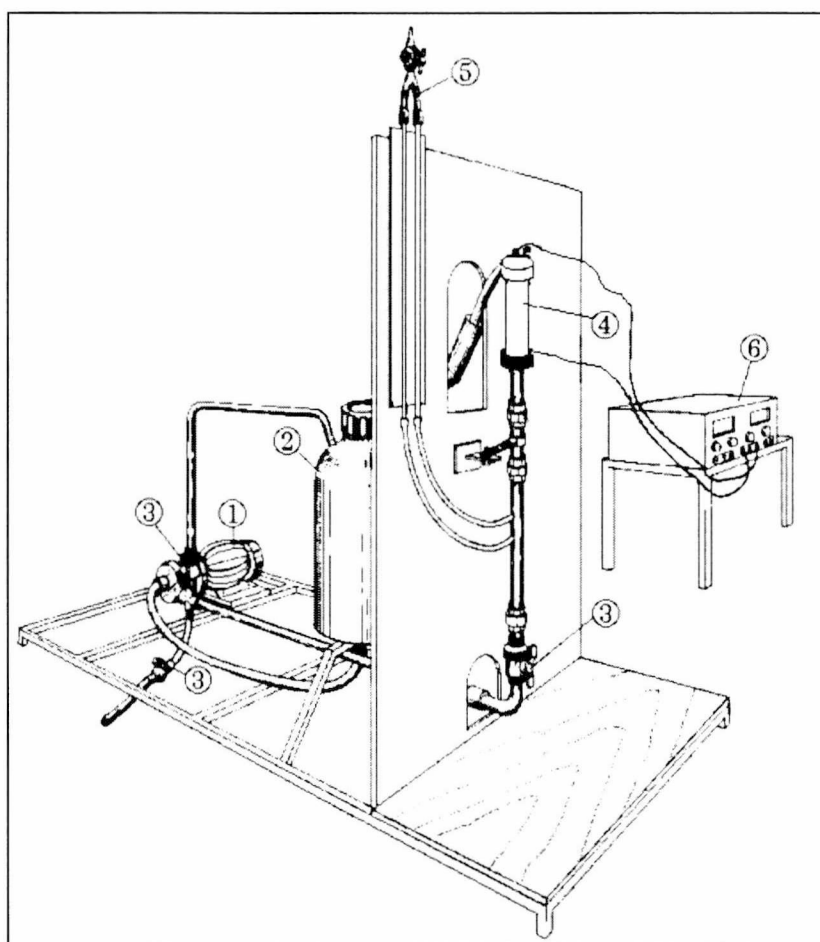
O objetivo deste capítulo é apresentar os principais materiais utilizados, bem com descrever os procedimentos e métodos para a realização dos experimentos que conduzem à recuperação dos íons metálicos em um reator de leito particulado.

3.1 MATERIAIS

A unidade experimental utilizada para a recuperação dos íons chumbo, cobre e níquel está representada esquematicamente na Figura 3.1, sendo constituída pelos seguintes componentes:

- reator eletroquímico;
- reservatório de eletrólito em plástico rígido com capacidade de 50 l;
- tubulação e conexões em PVC;
- válvula do tipo esfera, em PVC, para regulação de vazão do eletrólito ao reator;
- válvula do tipo esfera, em PVC, para regulação da vazão no “by pass”;
- válvula do tipo esfera, em PVC, para esgotamento do sistema (limpeza e renovação da solução);
- bomba centrífuga de 0,75 CV de potência cujas partes em contato com o eletrólito são de aço inoxidável;
- manômetro de tubo em U ligado a um medidor de vazão do tipo Venturi, permitindo a obtenção do valor da vazão do eletrólito na entrada do reator;
- fonte da marca Power Supply modelo EMG 18134, com capacidade de fornecer 30V e 10A e controlada por corrente.

FIGURA 3.1 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA UNIDADE EXPERIMENTAL



LEGENDA:

- | | |
|---------------------------|--------------------------|
| ① - BOMBA CENTRÍFUGA | ④ - REATOR ELETROQUÍMICO |
| ② - RESERVATÓRIO PLÁSTICO | ⑤ - MANÔMETRO EM "U" |
| ③ - VÁLVULAS | ⑥ - FONTE ESTABILIZADA |

Tomou-se a precaução de não utilizar materiais metálicos (ou utilizar metais inertes como o aço inoxidável) que, ao entrar em contato com o eletrólito, poderiam contaminar a solução com outros íons metálicos, o que causaria interferência nas medidas experimentais.

3.1.1 O REATOR ELETROQUÍMICO

O reator eletroquímico de leito particulado foi projetado em acrílico transparente, possibilitando uma melhor visualização de sua parte interna, com geometria cilíndrica, diâmetro interno de 4,44 cm e altura de 12,5 cm. O contato elétrico era obtido por uma chapa de aço inoxidável, normalmente chamada de placa

alimentadora de corrente, localizada na parte inferior do leito e logo acima do distribuidor.

Para recuperação dos íons chumbo foram utilizadas partículas esféricas de aço carbono com diâmetro médio de 1 mm. Para a recuperação dos íons cobre e níquel foram utilizadas partículas de cobre no formato de cilindros equiláteros com as dimensões diâmetro e altura medindo 1 mm. As partículas atuam como um leito eletronicamente condutor estando em contato direto com a placa alimentadora. É na superfície destas partículas que ocorrem as reações eletroquímicas de redução do íon metálico presente na solução, através da diferença de potencial aplicada na célula. Foram escolhidas estas partículas como catodo uma vez que, após o uso no reator, podem ser reaproveitadas em outro processo industrial.

Localizado a 2,0 cm do topo das partículas, encontrava-se o outro elemento que fechava o contato elétrico na célula, o anodo (contra-eletrodo), uma chapa cilíndrica perfurada de aço inoxidável 316 L para o caso da recuperação de chumbo e para a recuperação de cobre e níquel o anodo era uma espiral de chumbo, com dimensões 13,5 x 2,0 cm.

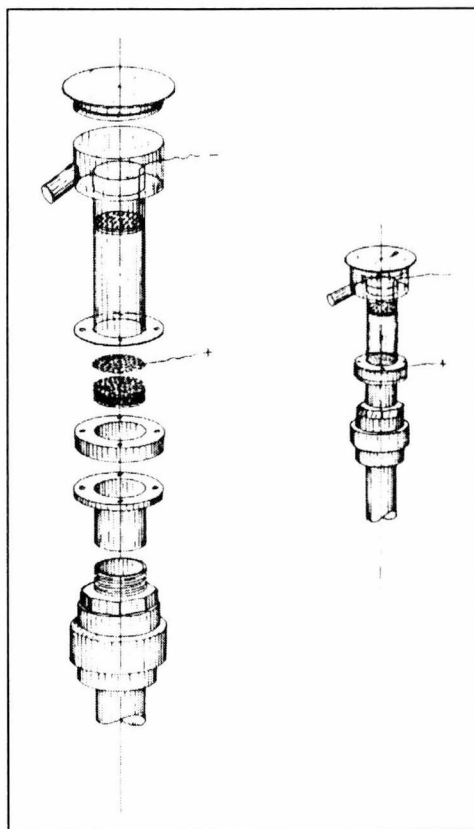
O eletrólito era bombeado por meio de uma bomba centrífuga que permitia a obtenção de um fluxo contínuo. O controle da vazão era feito através de válvulas reguladoras. Para garantir uma distribuição uniforme do fluido no interior do leito, o eletrólito passava por uma região de 1,5 cm de altura de leito empacotado de esferas de vidro com diâmetro de 1 mm.

A Figura 3.2 apresenta os elementos que constituíam o reator de leito particulado.

O reator utilizado segue a configuração paralela entre fluxos de corrente e eletrólito, cuja representação esquemática já foi apresentada na Figura 2.1 (A).

No Anexo 1 estão as fotos do reator em operação, tanto para os experimentos de recuperação de chumbo como para recuperação de cobre e níquel.

FIGURA 3.2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA CÉLULA DE ELETRODO DE LEITO PARTICULADO



3.1.2 SISTEMA SÓLIDO-FLUIDO

3.1.2.1 Sistema Contendo Íons Chumbo

O leito que constituía o catodo poroso foi composto por partículas de aço carbono tipo SAE - S - 460 H com 1 mm de diâmetro até uma altura de 2,0 cm de leito fixo (PONTE et al., 1993). Antes de iniciar os experimentes as partículas eram previamente limpas em uma solução de ácido clorídrico 37% (500 ml/l) e em seguida lavadas abundantemente com água deionizada, a fim de garantir uma uniformidade na superfície das mesmas e a retirada de impurezas como óxidos e gorduras. As soluções eletrolíticas utilizadas nos experimentos foram preparadas através da mistura de água deionizada, nitrato de chumbo p.a., nitrato de sódio p.a. e ácido bórico p.a. (BERTAZZOLI, 1998), cujas concentrações estão apresentadas na Tabela 3.1.

3.1.2.2 Sistema Contendo Íons Cobre

O leito fixo que constituía o catodo poroso era de 2,0 cm de altura e composto por partículas de cobre com formato de cilindro equilátero de 1 mm. Estas partículas eram previamente limpas em uma solução de 30% de cianeto de sódio (NaCN) para retirar os óxidos e gorduras e em seguida lavadas abundantemente com água deionizada. As soluções eletrolíticas utilizadas nos experimentos contendo íons cobre foram preparadas com água deionizada, sulfato de cobre penta-hidratado p.a. e ácido sulfúrico p.a. 98% (PONTE, 1998), nas concentrações apresentadas na Tabela 3.1.

Foi escolhida solução em meio ácido uma vez que este tipo de reator pode ser associado a um sistema de resinas de troca iônica que utiliza soluções ácidas de regeneração.

3.1.2.3 Sistema Contendo Íons Níquel

O sistema contendo íons níquel é o mesmo que para os íons cobre, apenas as soluções de trabalho são diferentes. As soluções contendo íons níquel foram preparadas com água deionizada, sulfato de níquel hexa-hidratado p.a. e ácido sulfúrico p.a. 98% (BERNARDES, 2000), nas concentrações apresentadas na Tabela 3.1. A utilização do meio ácido tem a mesma justificativa apresentada para o íon cobre.

3.1.2.4 Sistema Contendo Íons Cobre e Níquel

O catodo era constituído por partículas de cobre com formato de cilindro equilátero de 1 mm e a altura de leito fixo era de 2,0 cm. As partículas eram previamente limpas em uma solução de 30% de cianeto de sódio (NaCN) para retirar os óxidos e gorduras e em seguida lavadas abundantemente com água deionizada. A solução contendo íons cobre e níquel foi preparada com água deionizada, sulfato de

cobre penta-hidratado p.a., sulfato de níquel hexa-hidratado p.a. e ácido sulfúrico p.a. 98%, cujas concentrações estão apresentadas na Tabela 3.1.

O volume empregado em todos os experimentos foi de 20 litros e a temperatura das soluções foi mantida constante em 25° C.

TABELA 3.1 – COMPOSIÇÃO E CONCENTRAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE TRABALHO

Concentração inicial dos íons metálicos (ppm)	Concentração de H_3BO_3 (mol.l ⁻¹)	Concentração de NaNO_3 (mol.l ⁻¹)	Concentração de H_2SO_4 (mol.l ⁻¹)
500 ppm de Pb (II)	0,5	0,044	-
750 ppm de Pb (II)	0,5	0,040	-
500 ppm de Cu (II)	-	-	0,4
750 ppm de Cu (II)	-	-	0,4
500 ppm de Ni (II)	-	-	0,02
750 ppm de Ni (II)	-	-	0,02
750 ppm de Cu (II) e de Ni (II)	-	-	0,02

3.1.3 VOLTAMETRIA

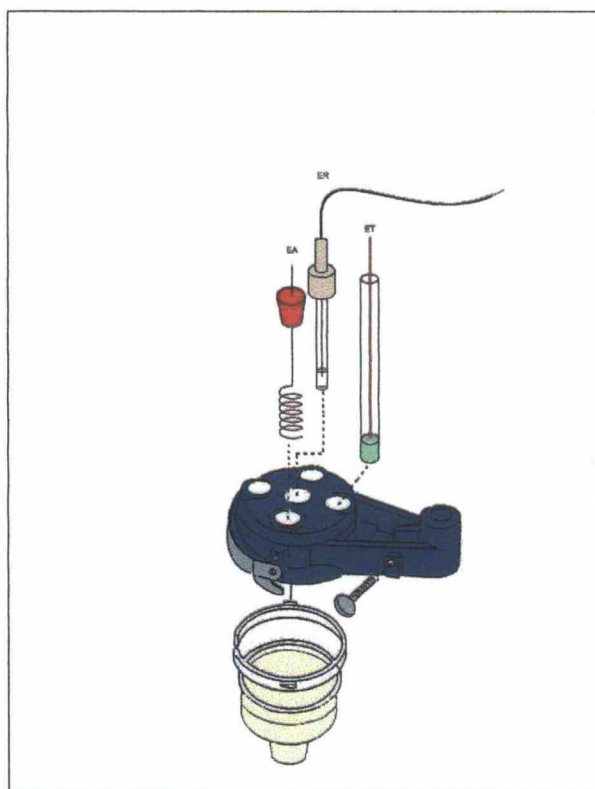
Para o estudo voltamétrico foi utilizado o potenciostato Voltalab PGZ 301 da Radiometer Analytical (ver foto no Anexo 1) acoplado a um microcomputador e o software Voltamaster 4.

A célula era composta por um eletrodo auxiliar (espiral de platina), um eletrodo de referência (Ag/AgCl) e um eletrodo de trabalho, conforme mostra a Figura 3.3.

Os eletrodos de trabalho utilizados foram: chumbo, com área de seção transversal de 0,093 cm²; cobre, com área de seção transversal de 0,156 cm², níquel, com área de seção transversal de 0,608 cm² e aço 1020, com área de seção transversal de 0,196 cm², todos embutidos em um tubo de vidro tipo pyrex com resina epóxi.

As soluções utilizadas para as análises voltamétricas foram as mesmas utilizadas no reator eletroquímico. Além dessas soluções foram preparadas soluções de branco compostas apenas de NaNO_3 e H_3BO_3 , no caso do chumbo e contendo apenas H_2SO_4 para o caso do cobre e níquel.

FIGURA 3.3 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA CÉLULA USADA PARA O ESTUDO VOLTAMÉTRICO



LEGENDA:

EA – ELETRODO AUXILIAR

ER – ELETRODO DE REFERÊNCIA

ET – ELETRODO DE TRABALHO

3.2 MÉTODOS

Neste trabalho, as seguintes etapas foram cumpridas para que os objetivos fossem alcançados:

- 1) escolha do planejamento experimental a ser realizado;
- 2) seleção das variáveis (fatores) a serem estudadas de acordo com as respostas de interesse;
- 3) seleção dos valores dos níveis para cada fator;
- 4) seleção do arranjo ortogonal adequado;
- 5) execução dos ensaios;
- 6) tratamento dos dados;
- 7) análise dos resultados.

3.2.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

É cada vez menos sustentada a afirmação de que o modo científico adequado para conduzir um experimento seja de variar um fator ou variável por vez, permanecendo fixos os fatores remanescentes. Isto porque esta metodologia requer a realização de muitos experimentos e não possibilita identificar se o efeito pode ser atribuído a uma ou outra variável que foi mudada ou a uma combinação particular dos conjuntos das variáveis consideradas constantes. (PAREDES, 2001). Os chamados delineamentos do tipo fatorial completo investigam todas as possíveis combinações de todos os níveis dos fatores. O número total de combinações é igual a b^c , onde b é o número de níveis e c é o número de fatores. O ponto fraco deste delineamento é a quantidade de experimentos necessários para que se obtenha a informação necessária ao entendimento dos efeitos dos fatores (NETO, 2002). Isto onera muito a realização prática do experimento, tanto em termos financeiros, recursos humanos e material, quanto em tempo exigido.

Uma forma mais econômica para pesquisar problemas de vários fatores é a utilização de experimentos fatoriais fracionados (frações de experimentos completos) arranjando os fatores de acordo com um plano em que todos os fatores variam simultaneamente. Fazendo a escolha adequada, é então possível determinar, não somente o efeito de cada fator, mas também o modo que cada um deles interage com os demais. Isto proporciona um experimento mais eficiente em relação ao que seria obtido pelo delineamento fatorial completo. A utilização dos fatoriais fracionados permite a redução do número de observação do experimento obtendo informações relevantes e confiáveis.

Genechi Taguchi utilizou os modelos fatoriais fracionados e arranjos ortogonais, propondo a conhecida Metodologia de Taguchi ou Projeto Robusto, que será tratado a seguir.

3.2.2 PROJETO ROBUSTO

Genechi Taguchi, engenheiro e estatístico japonês, foi o criador do chamado Projeto Robusto, que é um método de engenharia que usa as técnicas estatísticas de Planejamento de Experimentos. Taguchi era conhecido pela sua habilidade em engenharia e seu envolvimento com métodos onde se aplicava planejamento de experimentos para promover aumento da produtividade nas empresas.

O conceito de qualidade, no sentido técnico, é uma característica do processo de produção que deve ser medida pela proporção de bens ou serviços produzidos que atingem as propriedades especificadas pelo projeto. Taguchi introduziu um novo conceito para qualidade. Qualidade, segundo Taguchi, é o prejuízo sofrido pela sociedade como consequência da variação funcional do produto (ou serviço) e seus efeitos adversos a partir do momento em que o produto (ou serviço) é recebido pelo consumidor.

Entende-se por variação funcional o desvio do desempenho do produto ou serviço daquele especificado pelo projeto. O desempenho especificado pelo projeto é conhecido como valor nominal e é entendido como o valor desejado pelo consumidor para a performance do produto. Os efeitos adversos compreendem os efeitos colaterais não relacionados à função do produto. É evidente que um desempenho insatisfatório conduz a perda de mercado para o produto ou serviço (NETO, 2002).

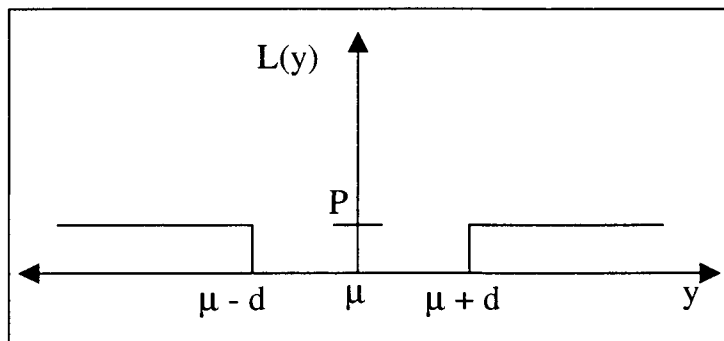
3.2.2.1 Função Perda

A perda ocasionada pela variação funcional (desvio do valor nominal) foi quantificada por Taguchi através da função perda. Taguchi afirma que a perda para a sociedade é mínima quando a performance do produto atende ao valor nominal (desempenho desejado) e a quantificação desta perda em valor monetário faz com que todos compreendam a importância do aperfeiçoamento do processo de produção do produto (serviço). Taguchi não considera que todos os produtos que atendem as especificações são de mesma qualidade. À medida que um desvio leva o produto a

afastar-se do valor esperado (nominal) a qualidade projetada se deteriora. Assim, Taguchi conceituou a função perda de modo levar em conta também o prejuízo ocasionado pelos produtos que atendem às especificações.

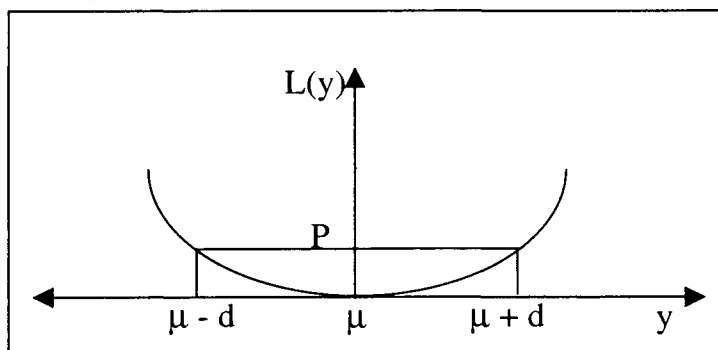
Em geral, os projetos de engenharia fixam as especificações para um parâmetro como sendo $\mu \pm d$, sendo μ o valor nominal projetado e d o desvio admissível. Desta forma o parâmetro μ pode variar no intervalo que vai de $\mu - d$ até $\mu + d$ e dentro deste intervalo todos são considerados igualmente bons para o consumidor. Fora do intervalo o produto é considerado não conforme ou inaceitável. Desta forma, tem-se a função perda de qualidade $L(y)$ definida pela função degrau como o gráfico da Figura 3.4, sendo P o custo por reposição ou por reparo do produto.

FIGURA 3.4 – FUNÇÃO PERDA DE QUALIDADE



A forma da função perda de qualidade proposta por Taguchi é aquela que aponta o custo devido à variação no desempenho do produto como proporcional ao quadrado do desvio d . A função oriunda desta idéia é chamada de função perda quadrática. A Figura 3.5 mostra esta função tratando a característica de qualidade como y .

FIGURA 3.5 – FUNÇÃO PERDA QUADRÁTICA



Da Figura 3.5, tem-se que se a variável y assume o seu valor nominal, ideal de projeto μ , $L(y)$ assume o valor nulo, não existe perda. Mas, se y assume um valor desviado do valor nominal μ tem-se a função perda dada pela Equação 3.1:

$$L(y) = k(y - \mu)^2 \quad (3.1)$$

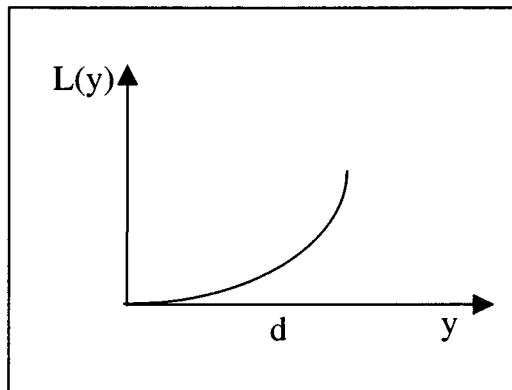
onde k , a constante de proporcionalidade, é denominada coeficiente de perda da qualidade.

A função perda pode assumir duas outras formas além da abordada anteriormente. A forma assumida depende do tipo de variável (característica) estudada.

Quando a variável é do tipo não-negativa ($y \geq 0 \forall y \in \mathfrak{R}$), a função se comporta conforme a Equação 3.2 que está representada na Figura 3.6 e retrata o que se costuma denominar de quanto **menor é melhor**.

$$L(y) = ky^2 \quad (3.2)$$

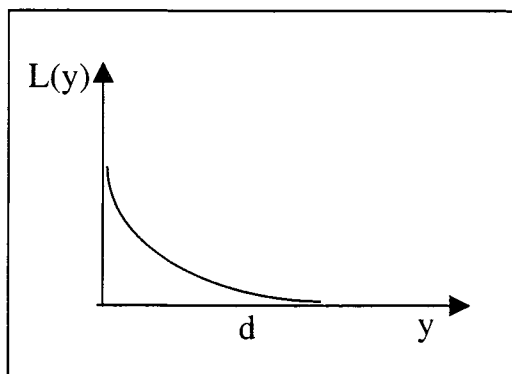
FIGURA 3.6 – FUNÇÃO PERDA QUANTO MENOR É MELHOR



Pode ocorrer também da variável de qualidade ser não-negativa, mas com o valor ideal sendo o maior possível. Esta é a situação conhecida como quanto **maior é melhor**. A Equação 3.3 e a Figura 3.7 descrevem esta situação.

$$L(y) = k \left(\frac{1}{y^2} \right) \quad (3.3)$$

FIGURA 3.7 – FUNÇÃO PERDA QUANTO MAIOR É MELHOR



3.2.2.2 Fatores de Ruído

O desempenho do produto varia em função de várias causas que podem não ser controláveis durante o processo de produção. Essas causas de variabilidade ou fatores de ruído produzem o afastamento do valor nominal de uma característica de qualidade e como consequência uma perda é originada. As causas de variabilidade podem ter duas origens: fonte interna e fonte externa. Ruídos de fonte interna são causados por mudanças dentro do produto ou processo. O tempo de uso ou armazenagem pode levar a uma deterioração do desempenho do produto. O ruído de fonte externa é aquele que se dá como resultado de variabilidade externa ao processo, tais como: mudanças nas condições de umidade e temperatura, variabilidade na habilidade dos operários e a carga de trabalho a que o produto está sujeito. Portanto, fatores de ruído são definidos como qualquer coisa que faça com que uma característica funcional (ou resposta) desvie-se do seu valor nominal.

Fundamentalmente, um projeto robusto procura melhorar a qualidade de um produto, reduzindo os efeitos das causas de variabilidade sem eliminá-las. Para isto é necessário minimizar os efeitos dos ruídos no desempenho do produto, eliminando as atuais fontes de ruído ou eliminando a sensibilidade dos produtos às mesmas. Eliminar todos os fatores de ruído pode ser um processo caro e despende muito tempo. Assim, a definição fundamental de Projeto Robusto, segundo NETO (2002), pode ser escrita como: “Um produto ou processo é dito ser robusto quando é insensível aos efeitos da

variabilidade, mesmo que as fontes de ruído não tenham sido totalmente eliminadas”.

De acordo com a metodologia do Projeto Robusto, as variáveis que afetam as características de qualidade de um produto podem ser classificadas em três categorias: fatores de controle, fatores de ruído e fatores de sinal. Os fatores de controle são variáveis cujos níveis podem ser especificados pelo projetista do produto. Os fatores de ruído, como visto, representam as principais causas da variação de desempenho de um produto; são de difícil controle ou o custo deste é elevado. Os fatores de sinal são aquelas variáveis cujos níveis são determinados pelo usuário do produto.

3.2.2.3 Razão Sinal-Ruído (S/N – *Signal-to-Noise*)

A medida sinal-ruído é usada para otimizar a robustez de um produto ou processo. Suas propriedades são:

- reflete a variabilidade na resposta de um sistema causada por fatores de ruídos;
- é independente de ajustes da média ou melhor, pode ser útil para prever a qualidade mesmo se o alvo projetado mudar;
- mede qualidade relativa, porque é usada para comparar propostas;
- não necessita levar em conta interações entre fatores, quando as influências de muitos fatores na qualidade do produto são analisadas.

O procedimento usual para construir uma razão sinal-ruído é o seguinte:

- o desvio quadrático médio (MSD) da função perda de qualidade média é usado como a base da razão sinal-ruído;
- o desvio médio é modificado para fazer a razão sinal-ruído independente de ajustes do valor médio para o alvo projetado.
- a expressão resultante é matematicamente transformada por logaritmos, fazendo com que a razão sinal-ruído se torne uma medida da qualidade relativa e ajude a reduzir o efeito de interações entre os fatores de controle.

O projeto robusto utiliza a função perda ajustada para definir a razão sinal ruído (S/N) por:

$$S / N = -10\log(MSD) \quad (3.4)$$

onde:

MSD = o desvio quadrático médio.

Existe uma variedade de razões sinal-ruído, a seleção para aplicação depende de cada problema.

3.2.2.3.1 Razão sinal-ruído para o caso menor-o-melhor (*Small The Best* – STB)

A razão sinal-ruído (S/N) para o caso menor-o-melhor é baseada na função perda quanto menor é melhor. As características que distinguem este caso são:

- as respostas ou características de qualidade são contínuas e não-negativas;
- o valor desejado da resposta é zero;
- o objetivo é minimizar a média e a variância simultaneamente.

O desvio quadrático médio no caso menor-o-melhor é minimizado, reduzindo-se simultaneamente a variação e pondo o processo tão próximo do alvo quanto possível. Minimizar o erro médio quadrático na Equação 3.5 é o mesmo que maximizar a razão sinal-ruído definida na Equação 3.6. Na aplicação da razão sinal-ruído a resposta (y_i) é influenciada pelos efeitos dos fatores de ruído.

$$MSD_{STB} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2 \quad (3.5)$$

$$S / N_{STB} = -10\log[MSD] = -10\log\left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2\right] \quad (3.6)$$

sendo que i varia de 1 até n , onde o n é o número de respostas (y) observadas.

3.2.2.3.2 Razão sinal-ruído para o caso maior-o-melhor (*Large The Best* – LTB)

A razão sinal-ruído (S/N) para o caso maior-o-melhor é baseada na função

perda quanto maior é melhor. As características que distinguem este caso são:

- os valores da variável resposta são números reais não negativos ($y \in \mathbb{R}^+$), ou seja, é uma variável aleatória contínua não negativa;
- o valor ideal (desejado) para a resposta é infinito ou o maior número possível;

O desvio quadrático médio, dado pela Equação 3.7, é minimizado, sendo o mesmo que maximizar a razão sinal-ruído (S/N), dada pela Equação 3.8.

$$MSD = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \quad (3.7)$$

$$S / N_{LTB} = -10 \log[MSD] = -10 \log \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right] \quad (3.8)$$

sendo que i varia de 1 até n , onde o n é o número de respostas (y) observadas (NETO, 2002).

3.2.2.4 Arranjos Ortogonais

A metodologia de planejamento e a análise experimental desenvolvida por Taguchi têm a seguinte estrutura teórica:

- a) arranjo ortogonal: cada par de coluna possui todas as combinações possíveis entre os níveis, aparecendo um número fixo de vezes dentro do arranjo ortogonal. O arranjo ortogonal impõe uma ordem no modo como o experimento é conduzido. A ortogonalidade refere-se ao equilíbrio das várias combinações de fatores de forma que a nenhum fator é dado mais ou menos peso no experimento do que os outros fatores. Além disso, refere-se também ao fato de que o efeito de cada fator pode ser matematicamente obtido independentemente dos efeitos dos outros fatores. A notação destes experimentos em arranjos fatoriais fracionários ortogonais é $La(b^c)$, onde a é o número de corridas experimentais, b é o número de níveis de cada fator e c é o número de colunas em cada

arranjo, isto é, o número de fatores.

- b) Taguchi usa os símbolos (1,2,3,...) para identificar os níveis de um arranjo ortogonal. Os arranjos ortogonais podem ser vistos como planos de experimentos de múltiplos fatores, onde as colunas correspondem aos níveis de ensaio dos fatores e as linhas correspondem aos experimentos (ensaios ou observações);
- c) na forma dos arranjos ortogonais de Taguchi os registros das colunas mais à esquerda (fator A,...) mudam menos frequentemente do que os das colunas mais à direita (fator ..., C), ignorando o caráter aleatório. Quando esses arranjos são usados para planejar experimentos múltiplos fatoriais, o custo dos ensaios pode às vezes ser reduzido, associando-se as colunas mais à esquerda com os fatores de maior custo ou mais difíceis de variar.

A metodologia requer a identificação das respostas, fatores de controle e fatores de ruído. No experimento estudado foi definido o que segue:

- **Fatores de sinal (respostas):** eficiência de corrente e consumo energético;
- **Fatores de controle:** concentração inicial do íon metálico (ppm), densidade de corrente (A/cm^2) e expansão do leito (%);
- **Fatores de ruído:** as próprias tolerâncias dos fatores de controle constituem fatores de ruído.

Definidos os fatores de controle, o passo seguinte consiste na construção da matriz de experimentos, que é selecionada adequadamente entre os arranjos ortogonais padrão Taguchi, constantes na Tabela 3.2. Esta Tabela mostra o arranjo ortogonal ideal em função do número de fatores e de níveis.

TABELA 3.2 – ARRANJOS ORTOGONAIS PADRÃO TAGUCHI

Arranjo ortogonal	Número de experimentos	Número de fatores	Máximo número de colunas na matriz			
			2 níveis	3 níveis	4 níveis	5 níveis
L_4	4	3	3	—	—	—
L_8	8	7	7	—	—	—
L_9	9	4	—	4	—	—
L_{12}	12	11	11	—	—	—
L_{16}	16	15	15	—	—	—
L'_{16}	16	5	—	—	5	—
L_{18}	18	8	1	7	—	—
L_{25}	25	6	—	—	—	6
L_{27}	27	13	—	13	—	—
L_{32}	32	31	31	—	—	—
L'_{32}	32	10	1	—	9	—
L_{36}	36	23	11	12	—	—
L'_{36}	36	16	3	13	—	—
L_{50}	50	12	1	—	—	11
L_{54}	54	26	1	25	—	—
L_{64}	64	63	63	—	—	—
L'_{64}	64	21	—	—	21	—
L_{81}	81	40	—	40	—	—

FONTE: PHADKE, 1989.

No processo de recuperação dos íons metálicos deste trabalho, tem-se três fatores a serem estudados, conforme definido anteriormente, então, optou-se por selecionar um arranjo ortogonal padrão $L_4(2^3)$, que permite a realização de 4 experimentos com dois níveis em cada um dos três fatores. A distribuição padrão dos níveis em cada um dos fatores é mostrada na Tabela 3.3.

TABELA 3.3 – ARRANJO ORTOGONAL $L_4(2^3)$ PADRÃO TAGUCHI

Experimento	Fator A	Fator B	Fator C
1	1	1	1
2	1	2	2
3	2	1	2
4	2	2	1

FONTE: PHADKE, 1989.

Com base nos trabalhos de PONTE (1998) e KAMINARI (2002) foram selecionados os valores para os níveis 1 e 2 de cada fator, os quais estão na Tabela 3.4.

TABELA 3.4 – FATORES E NÍVEIS ESCOLHIDOS

Íon metálico	Fatores	Nível 1	Nível 2
Chumbo	A- Concentração inicial do íon	500 ppm	750 ppm
	B- Densidade de corrente	0,04 A/cm ²	0,06 A/cm ²
	C- Expansão do leito	fixo	10% fluidizado
Cobre	A- Concentração inicial do íon	500 ppm	750 ppm
	B- Densidade de corrente	0,09 A/cm ²	0,14 A/cm ²
	C- Expansão do leito	fixo	10% fluidizado
Níquel	A- Concentração inicial do íon	500 ppm	750 ppm
	B- Densidade de corrente	0,09 A/cm ²	0,14 A/cm ²
	C- Expansão do leito	fixo	10% fluidizado

Portanto, as matrizes ortogonais L_4 para os íons chumbo, cobre e níquel estão apresentadas nas Tabelas 3.5, 3.6 e 3.7 , respectivamente.

TABELA 3.5– MATRIZ ORTOGONAL L_4 PARA O ÍON CHUMBO

Experimento	Concentração inicial do íon (ppm)	Densidade de corrente (A/cm ²)	Expansão do leito (%)
1	500	0,04	fixo
2	500	0,06	10% fluidizado
3	750	0,04	10% fluidizado
4	750	0,06	fixo

TABELA 3.6 – MATRIZ ORTOGONAL L_4 PARA O ÍON COBRE

Experimento	Concentração inicial do íon (ppm)	Densidade de corrente (A/cm ²)	Expansão do leito (%)
1	500	0,09	fixo
2	500	0,14	10% fluidizado
3	750	0,09	10% fluidizado
4	750	0,14	fixo

TABELA 3.7 – MATRIZ ORTOGONAL L_4 PARA O ÍON NÍQUEL

Experimento	Concentração inicial do íon (ppm)	Densidade de corrente (A/cm ²)	Expansão do leito (%)
1	500	0,09	fixo
2	500	0,14	10% fluidizado
3	750	0,09	10% fluidizado
4	750	0,14	fixo

É importante salientar que cada experimento foi realizado duas vezes (com uma replicação), procedimento fundamental para aplicação das análises estatísticas. Por isso, foram realizados 8 (oito) experimentos para cada íon, ao invés de 4 (quatro), como sugere a matriz L_4 .

3.2.3 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

3.2.3.1 Análise das Médias

Sobre o conjunto de dados resultante, aplica-se a análise das médias (ANOM – *analysis of means*) para determinar o nível de influência de cada um dos fatores em relação à variação das respostas e os respectivos níveis ótimos para a obtenção do melhor desempenho das características estudadas. Para este fim, utiliza-se um programa computacional, que apresenta como resposta as melhores condições dentre todas as combinações possíveis de fatores e níveis considerados nos experimentos através da representação gráfica do grau de influência de cada fator (PAREDES, 2001). A análise das médias é feita nos valores das respostas de cada experimento de acordo com os níveis de cada coluna (NETO, 2002). Na utilização da análise das médias é importante considerar a razão sinal-ruído (S/N) maior-o-melhor ou menor-o-melhor, segundo o caso.

3.2.3.2 Análise da Variância

O método da Análise da Variância (ANOVA - *analysis of variance*) foi desenvolvido por Ronald Fischer, em 1930 (ROSS, 1991). O objetivo desta análise é testar diferenças significativas entre médias comparando variâncias. Pode ser estranho que um procedimento que compara médias é chamado de análise de variância. Entretanto, este nome é devido ao fato que ao invés de testar a significância estatística entre médias, é verdadeiramente comparado (analisado) variâncias. Cabe lembrar que a variância (s^2) é computada como a soma dos quadrados dos desvios em relação à média total dividida pelo número de amostras menos 1. Portanto, a variância é uma função da soma dos (desvios) quadrados (SQ) (STATSOFT, 1999).

Para facilitar a explicação considera-se um experimento com apenas 1 (um) fator a ser investigado, conforme a Tabela 3.8.

TABELA 3.8 – EXPERIMENTO COM 1 FATOR

Fator investigado Níveis do fator			
Nível 1	Nível 2		Nível k
y_{11}	y_{21}		y_{k1}
y_{12}	y_{22}		y_{k2}
.....			
y_{1n_1}	y_{2n_2}		y_{kn_k}

A técnica da Análise da Variância consiste em parcelar a variação total (Equação 3.9) em torno da média geral amostral ($\bar{y}_{..}$), em partes correspondentes à variação entre os k níveis (Equação 3.10) e a variação dentro dos tratamentos ou variação residual (Equação 3.11) e calcular o valor da estatística F envolvendo as somas dos quadrados.

$$SQ_T = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_{..})^2 \quad (3.9)$$

$$SQ_E = \sum_{i=1}^k n_i (\bar{y}_{i.} - \bar{y}_{..})^2 \quad (3.10)$$

$$SQ_R = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_{i.})^2 \quad (3.11)$$

onde:

SQ_T = soma dos quadrados total

SQ_E = soma dos quadrados entre os níveis

SQ_R = soma dos quadrados dentro dos níveis ou residual

k = número de níveis;

n = número de repetições em cada nível;

$\bar{y}_{..}$ = média geral amostral;

y_{ij} = valor observado

$\bar{y}_{i.}$ = média de cada nível

Para que este procedimento fique claro é conveniente construir o chamado quadro da ANOVA, mostrado na Tabela 3.9.

TABELA 3.9 – QUADRO DA ANOVA

Fonte de variação	Soma dos quadrados (SQ)	Graus de liberdade	Quadrado médio (QM)	Estatística F
Entre os níveis	$SQ_E = \sum_{i=1}^k n_i (\bar{y}_i - \bar{y}_{..})^2$	$v_E = k-1$	$s_E^2 = QM_E = \frac{SQ_E}{k-1}$	$F = \frac{s_E^2}{s_R^2} \sim F_{v_E, v_R}$
Erro	$SQ_R = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	$v_R = n-k$	$s_R^2 = QM_R = \frac{SQ_R}{n-k}$	
Total	$SQ_T = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_{..})^2$	$v_T = n-1$		

O quadro da ANOVA para um experimento com 3 fatores está descrito na Tabela 3.10, onde o primeiro fator A tem a níveis, o segundo fator B tem b níveis, o terceiro fator C tem c níveis e o experimento é balanceado tendo m repetições.

TABELA 3.10 - QUADRO DA ANOVA – MODELO FATORIAL COM 3 FATORES

Fator	Soma dos quadrados (SQ)	Graus de liberdade	Quadrado médio (QM)	F	rho%
A	$SQ_A = \sum_{i=1}^a \frac{y_{i...}^2}{bcm} - \frac{y_{....}^2}{abcm}$	$v_A = a-1$	$QM_A = \frac{SQ_A}{v_A}$	$\frac{QM_A}{QM_R}$	$\frac{SQ_A}{SQ_T}$
B	$SQ_B = \sum_{j=1}^b \frac{y_{.j.}^2}{acm} - \frac{y_{....}^2}{abcm}$	$v_B = b-1$	$QM_B = \frac{SQ_B}{v_B}$	$\frac{QM_B}{QM_R}$	$\frac{SQ_B}{SQ_T}$
C	$SQ_C = \sum_{k=1}^c \frac{y_{..k.}^2}{abm} - \frac{y_{....}^2}{abcm}$	$v_C = c-1$	$QM_C = \frac{SQ_C}{v_C}$	$\frac{QM_C}{QM_R}$	$\frac{SQ_C}{SQ_T}$
AB	$SQ_{AB} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \frac{y_{ij.}^2}{cm} - \frac{y_{....}^2}{abcm} - SQ_A - SQ_B$	$v_{AB} = (a-1)(b-1)$	$QM_{AB} = \frac{SQ_{AB}}{v_{AB}}$	$\frac{QM_{AB}}{QM_R}$	
AC	$SQ_{AC} = \sum_{i=1}^a \sum_{k=1}^c \frac{y_{i.k.}^2}{bm} - \frac{y_{....}^2}{abcm} - SQ_A - SQ_C$	$v_{AC} = (a-1)(c-1)$	$QM_{AC} = \frac{SQ_{AC}}{v_{AC}}$	$\frac{QM_{AC}}{QM_R}$	
BC	$SQ_{BC} = \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c \frac{y_{.jk.}^2}{am} - \frac{y_{....}^2}{abcm} - SQ_B - SQ_C$	$v_{BC} = (b-1)(c-1)$	$QM_{BC} = \frac{SQ_{BC}}{v_{BC}}$	$\frac{QM_{BC}}{QM_R}$	
ABC	$SQ_{ABC} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c \frac{y_{ijk.}^2}{m} - \frac{y_{....}^2}{abcm} - SQ_A - SQ_B - SQ_C - SQ_{AB} - SQ_{AC} - SQ_{BC}$	$v_{ABC} = (a-1)(b-1)(c-1)$	$QM_{ABC} = \frac{SQ_{ABC}}{v_{ABC}}$	$\frac{QM_{ABC}}{QM_R}$	
Erro	$SQ_R = SQ_T - SQ_A - \dots - SQ_{ABC}$	$v_R = v_T - v_A - \dots - v_{ABC}$	$QM_R = \frac{SQ_R}{v_T - v_A - v_B - \dots - v_{ABC}}$		
Total	$SQ_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c \sum_{\ell=1}^m y_{ijkl}^2 - \frac{y_{....}^2}{abcm}$	$v_T = abcm - 1$			

FONTE: NETO, 2002

O quadro ANOVA decompõe a variabilidade da variável resposta nas contribuições devido aos vários fatores.

Um teste usual de significância é testar as seguintes hipóteses nula e alternativa:

H_0 = não existe diferença entre as médias

H_1 = pelo menos uma das médias é diferente das demais

Para tal, calcula-se o valor da estatística F (distribuição F de Snedecor) já descrita anteriormente nas Tabelas 3.9 e 3.10, o qual estima a significância entre os

níveis de cada fator.

Para determinar se um valor F está suficientemente grande (estatisticamente), três aspectos dos dados devem ser considerados: o nível de significância necessário, os graus de liberdade associados à variância do numerador e os graus de liberdade associados à variância do denominador. Cada combinação de nível de significância (α), graus de liberdade do numerador (v_1) e graus de liberdade do denominador (v_2), apresenta um valor F associado. Portanto, $F_{\alpha; v_1; v_2}$ é o formato para determinar um valor explícito F .

A tabela da distribuição F de Snedecor que especifica valores exigidos para alcançar um nível de significância de 5% é fornecida no Anexo 2.

Os fatores que possuem na ANOVA razão da estatística F maior que a crítica (valor F tabelado) exercem influência sobre o valor da média, neste caso a hipótese nula (H_0) é rejeitada (NETO et al., 1996) e admite-se que o fator seja significativo. Fatores que possuem razão da estatística F menor que a crítica não causam efeito algum sobre a média, ou seja, não afetam a resposta (ROSS, 1991). Para um nível de significância de 5%, dizer que um fator é significativo, equivale a afirmar que a probabilidade da resposta se manter inalterada quando este muda de nível, é igual ou inferior a 5%. (CASTRO, 2001).

Para estimar a significância entre os fatores é utilizada a razão rho (%) que é a soma dos quadrados de cada nível dividida pela soma dos quadrados total, conforme mostra a Tabela 3.10.

Em um teste de hipótese podem ocorrer dois tipos de erros:

- Erro do tipo I: rejeitar H_0 quando H_0 é verdadeira;
- Erro do tipo II: aceitar H_0 quando H_0 é falsa.

Especificamente, o valor- p representa a probabilidade de se cometer o erro do tipo I. Em muitas áreas de pesquisa o valor- p de 0,05 é habitualmente tratado como margem de erro aceitável (STATSOFT, 1999). Quando os valores- p dos testes de significância são menores que 0,05 tem-se efeitos significativos desses fatores (NETO, 2002) e, neste caso, rejeita-se a hipótese H_0 (OLANDOSKI, 2002).

3.2.3.3 Interação Entre Fatores

Além da análise individual da influência de cada fator (concentração do íon, densidade de corrente e expansão do leito) nas respostas (eficiência de corrente e consumo energético), é feita uma análise se há ou não interação entre os estes fatores estudados. Para isto, utiliza-se um programa computacional que apresenta, através da representação gráfica, a ocorrência ou não de interação entre os fatores.

Para esta análise são considerados os valores médios tanto da eficiência de corrente como do consumo energético. Estes valores são calculados levando-se em consideração cada experimento e sua respectiva replicação.

3.2.4 REALIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS

Tendo definido os fatores de controle, os valores dos níveis para cada fator e as respostas a serem analisadas, a próxima etapa é a realização dos experimentos definidos pelos pelo arranjo ortogonal L_4 e conseqüente o cálculo das respostas.

Para a realização dos experimentos a seguinte seqüência de etapas foi adotada:

- 1) preparação do eletrólito no volume e concentração desejados;
- 2) montagem e colocação da célula na unidade experimental;
- 3) preenchimento do leito com as partículas até a altura de 2,0 cm (leito fixo)
- 4) acionamento da bomba centrífuga e abertura da válvula até o ajuste da vazão predita no planejamento;
- 5) ajuste da corrente elétrica a ser aplicada ao sistema, predita pelo planejamento;
- 6) conexão da fonte de alimentação aos eletrodo;
- 7) acionamento da fonte de alimentação;
- 8) início da marcação do tempo no momento em que a corrente começa a ser fornecida ao sistema;

- 9) leitura da voltagem a cada 20 minutos;
- 10) coleta de amostras da solução a cada 20 minutos para análise da concentração;
- 11) encerramento do experimento após 180 minutos ou até a concentração do íon chegar a zero, conforme o caso.

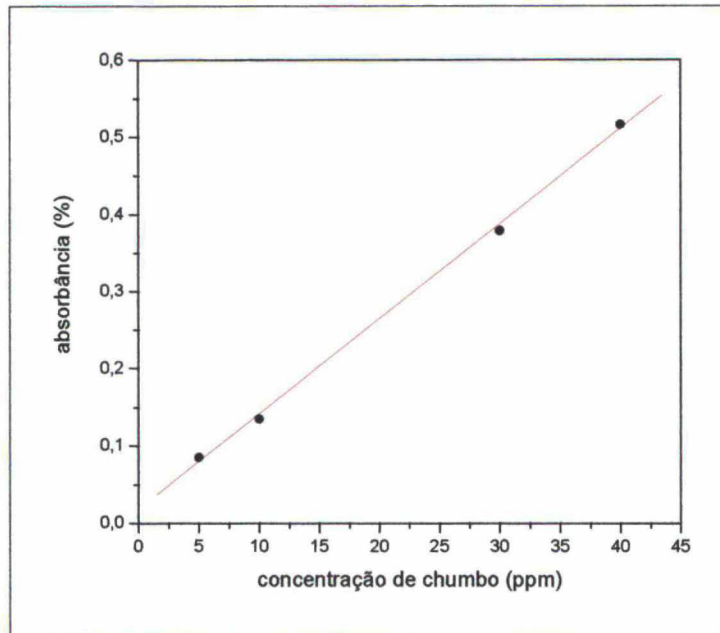
Para analisar a concentração dos íons metálicos em solução utilizou-se um espectrofotômetro modelo FEMTO 600 PLUS (ver foto no Anexo 1). Os valores dos comprimentos de onda, descritos na Tabela 3.11, foram escolhidos de modo a obter a máxima absorbância ou o mínimo de transmitância, pois, deste modo, obtém-se a máxima sensibilidade do equipamento.

As Figuras 3.8, 3.9 e 3.10 mostram as curvas de calibração (absorbância versus concentração), obtidas conforme a lei de Beer-Lambert (BASSETT, 1981), para cada metal estudado. Os coeficientes de correlação linear estão apresentados no Anexo 3. Estas curvas podem ser usadas para a determinação de concentrações desconhecidas, dentro do intervalo em estudo, de soluções contendo os mesmos reagentes utilizados para a calibração do equipamento. Neste trabalho foram utilizados para a calibração do espectrofotômetro os mesmos reagentes das soluções usadas nos experimentos.

TABELA 3.11 – COMPRIMENTO DE ONDA

Íon metálico	Comprimento de onda (nm)
Chumbo	430
Cobre	815
Níquel	388

FIGURA 3.8 – CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O CHUMBO



Para a obtenção da curva de calibração do chumbo foi necessário colorir as soluções e diluí-las até a faixa de detecção do aparelho. Para isto, o seguinte procedimento foi adotado (BASSETT, 1981):

- a) pipetar 20 ml da solução diluída contendo íons chumbo em um balão volumétrico de 50 ml;
- b) acrescentar 4 gotas de uma solução de cianeto de potássio (5g / 50ml);
- c) acrescentar 12,5 ml de uma solução de hidróxido de amônia (1 : 2);
- d) acrescentar 0,5 ml de uma solução de sulfeto de sódio (15,3884g / 50ml);
- e) completar o volume com água deionizada.

FIGURA 3.9 – CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O COBRE

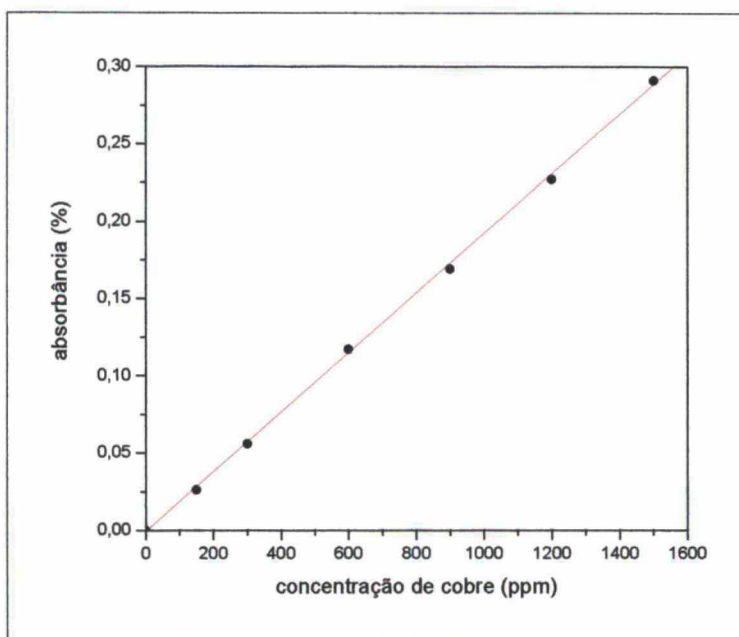
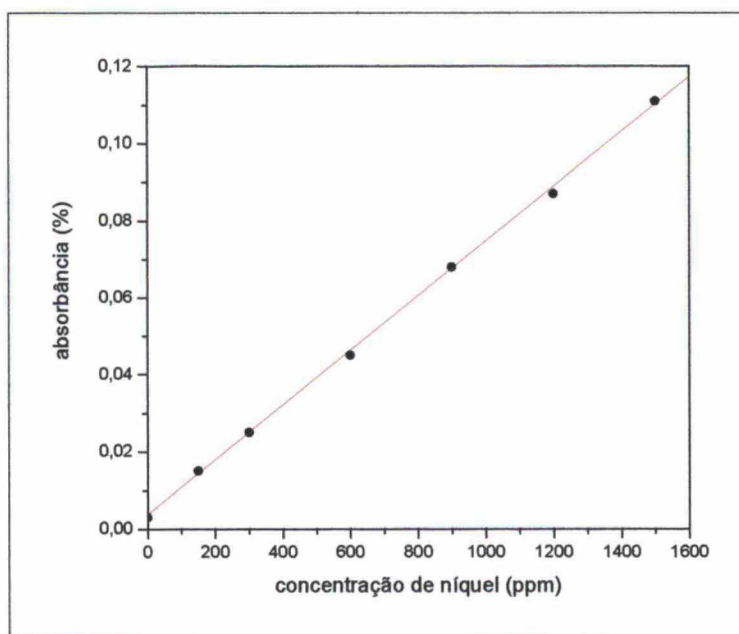


FIGURA 3.10 – CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O NÍQUEL



3.2.4.1 Experimento com Solução Contendo Íons Cobre e Níquel

Além dos experimentos definidos pelo arranjo ortogonal L_4 , um último experimento foi realizado com o intuito de analisar a influência na eficiência de corrente e no consumo energético usando uma solução contendo íons cobre e níquel a

fim de simular um efluente industrial mais próximo da realidade. Para a realização desta solução foram escolhidas as concentrações iniciais dos íons cobre e níquel de acordo com os experimentos que apresentaram maior eficiência de corrente e menor consumo energético, bem como a densidade de corrente e a expansão do leito utilizados. Para analisar a concentração dos íons metálicos em solução utilizou-se um espectrofotômetro de absorção atômica modelo Spectr AA-200 marca Varian.

3.2.5 TRATAMENTO PRELIMINAR DOS DADOS

Os resultados obtidos foram utilizados para calcular eficiência de corrente, consumo energético e o coeficiente de transporte de massa.

3.2.5.1 Eficiência de Corrente

A eficiência de corrente de uma reação eletroquímica é definida pela razão entre massa depositada real e massa que seria depositada se toda a corrente aplicada ao sistema fosse utilizada nessa reação, dada pela Lei de Faraday. De acordo com essa definição, se obtêm a Equação 2.11, vista no capítulo anterior. Nesta equação a quantidade de reagente consumido ou massa removida (m_i) é calculada através da variação da concentração do íon em solução (concentração final menos concentração inicial, em um intervalo de tempo definido), medida no espectrofotômetro, multiplicada pelo volume total de eletrólito (20 litros).

3.2.5.2 Consumo Energético

O consumo energético é dado pela quantidade de energia consumida para depositar uma unidade de massa do metal, conforme mostrado na Equação 2.12 do capítulo anterior.

3.2.5.3 Cinética da Reação

Em um reator eletroquímico é importante ter o conhecimento da cinética da reação e isto implica em determinar o coeficiente de transporte de massa. Existem vários métodos para calculá-lo, sendo que alguns deles serão vistos a seguir.

3.2.5.3.1 Determinação do coeficiente de transporte de massa através de modelo

A formulação do modelo matemático para o reator particulado leva em consideração que, se no interior do reator a massa por unidade de volume da solução por unidade de tempo é $R_{K,S}$ ($\text{g.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$), a taxa local por unidade de volume do reator será $\varepsilon R_{K,S}$. Nestas condições a taxa média para o reator como todo será (PONTE, 1998):

$$\frac{dm}{dt} = - \iiint_V \varepsilon R_{K,S} dV_T \quad (3.12)$$

onde:

V_T = volume total do eletrólito (l)

Para o caso em que o controle da reação de redução ocorre somente por transporte de massa a taxa de reação em massa da espécie química K por unidade de volume da fase líquida S é:

$$R_{K,S} = -A_e \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) k_m C_{K,S} \quad (3.13)$$

onde:

A_e = área superficial específica do sólido (m^{-1})

$C_{K,S}$ = concentração da espécie química K na fase líquida S (g.m^{-3})

ε = porosidade do leito

k_m = coeficiente de transporte de massa da espécie K (m.s^{-1})

Nas condições deste trabalho a Equação 3.13 é adicionada à Equação 3.12:

$$\frac{dm}{dt} = A_e (1-\varepsilon) k_m C_{K,S} \pi R^2 L \quad (3.14)$$

sendo $\pi R^2 L$ o volume do leito particulado.

Os valores de dm/dt são retirados dos experimentos e desta forma pode-se calcular os valores do coeficiente de transporte de massa (k_m).

3.2.5.3.2 Determinação do coeficiente de transporte de massa através de correlações

Serão abordadas, da literatura, três correlações para determinar o coeficiente de transporte de massa. É importante que estas correlações representem o sistema de trabalho envolvido, isto é, que se aplique ao escoamento de fluidos em meios porosos nas faixas de velocidades estudadas.

a) correlação de Dwivedi e Upadhyay (1977)

A correlação de DWIVEDI e UPADHYAY (1977) está apresentada na Equação abaixo:

$$\varepsilon \frac{k_m}{v} Sc^{2/3} = 0,45 \left(\frac{v d_p}{v} \right)^{-0,41} \quad Re > 10 \quad (3.15)$$

onde:

Sc = número de Schmidt (v/D)

d_p = diâmetro da partícula (m)

v = viscosidade cinemática ($m^2.s^{-1}$)

v = velocidade superficial do fluido ($m.s^{-1}$)

Através desta Equação obtêm-se valores dos coeficientes de transporte de massa (k_m) em função da porosidade (ε) do leito.

b) correlação de Pletcher e Walsh (1990)

A correlação de PLETCHER e WALSH (1990) está apresentada na Equação 3.16.

$$Sh = \frac{(1-\varepsilon)^{0,5}}{\varepsilon} Re^{0,5} Sc^{0,33} \quad Re > 35 \quad (3.16)$$

onde:

$$Sh = \frac{k_m d_e}{D} \quad (3.17)$$

$$Re = \frac{v d_e}{\nu} \quad (3.18)$$

$$d_e = \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} d_p \quad (3.19)$$

sendo:

Sh = número de Sherwood

Re = número de Reynolds

d_e = diâmetro equivalente (m)

d_p = diâmetro da partícula (m)

D = coeficiente de difusividade (m².s⁻¹)

c) correlação de Schwab (2003)

A correlação de SCHWAB (2003) foi obtida nas condições de leito particulado usando a condição de fluxo de corrente perpendicular ao fluxo do eletrólito e está apresentada na Equação abaixo:

$$Sh = \frac{0,004}{\varepsilon(1-\varepsilon)^{0,275}} Re^{1,275} Sc^{0,333} \left(\frac{d_p}{d_e} \right)^{0,275} \quad Re < 150 \quad (3.20)$$

3.2.5.3.3 Determinação do coeficiente de transporte de massa através da distribuição da concentração em função do tempo

O sistema estudado pode ser considerado como sendo um reator eletrolítico de batelada com um volume constante de eletrólito (V_T). A concentração do íon estudado irá decair de $C(0)$, concentração inicial, até um valor $C(t)$, isto é, a concentração em um determinado tempo. A taxa da variação da concentração do íon é dada pela Equação 3.21 (PLETCHER e WALSH, 1990) assumindo que a cinética da reação é de primeira ordem.

$$\frac{dC(t)}{dt} = -kC(t) \quad (3.21)$$

sendo k a constante de velocidade da reação.

Um balanço de massa no reator pode ser escrito relacionando $dC(t)/dt$ com a corrente (I) da célula como mostra a Equação a seguir:

$$-\frac{dC(t)}{dt} = \frac{I(t)}{nFV_T} \quad (3.22)$$

onde:

$I(t)$ = corrente instantânea no tempo t

n = número de elétrons envolvidos

F = constante de Faraday

V_T = volume do eletrólito (m^3)

Considerando a reação controlada pelo transporte de massa e pela definição de coeficiente de transporte de massa, k_m , tem-se a Equação 3.23:

$$I(t) = I_L = k_m AnFC(t) \quad (3.23)$$

onde:

A = área do eletrodo (m^2)

I_L = corrente limite (A)

Substituindo a Equação 3.23 na Equação 3.22 e integrando tem-se:

$$C(t) = C(0) \exp\left(-\frac{k_m A}{V_T} t\right) \quad k = \frac{k_m A}{V_T} \quad (3.24)$$

onde:

$C(t)$ = concentração no tempo t

$C(0)$ = concentração inicial

A Equação 3.24 descreve a concentração do reagente como uma função do tempo da reação eletroquímica.

O reator eletrolítico projetado para estes estudos possui como catodo um leito de partículas, então a área total do eletrodo é considerada como sendo:

$$A = A_e V_e \quad (3.25)$$

onde:

A_e = área superficial específica (m^{-1})

V_e = volume do catodo (m^3)

Portanto, a Equação 3.24 pode ser escrita como:

$$C(t) = C(0) \exp\left(-\frac{k_m A_e V_e}{V_T} t\right) \quad (3.26)$$

CAPÍTULO 4

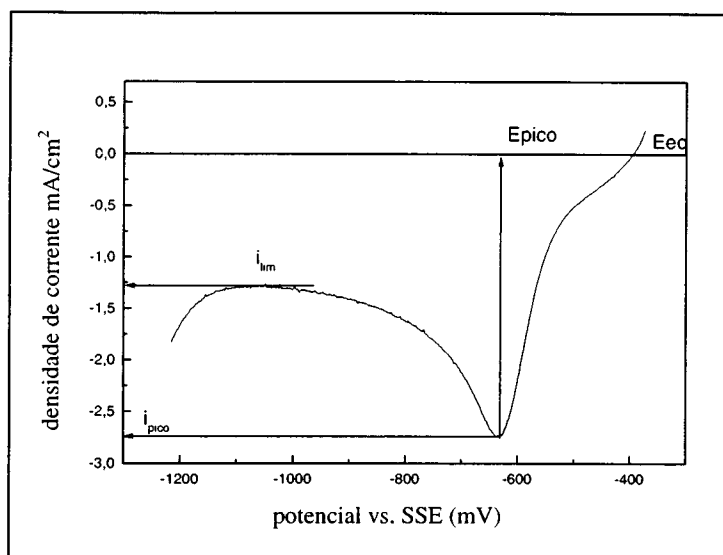
APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados do estudo dos sistemas metal/solução através de análises voltamétricas. Em seguida, os resultados obtidos para as respostas eficiência de corrente e consumo energético com base na Metodologia de Taguchi, Análise da Variância (ANOVA) e na interação entre os fatores. Mais adiante serão apresentados e discutidos os resultados cinéticos dos experimentos, ou seja, o coeficiente de transporte de massa e a espessura da camada difusiva para os sistemas em estudo. Por fim, os resultados da eficiência de corrente e consumo energético para o experimento contendo uma mistura de íons cobre e níquel.

4.1 ESTUDO VOLTAMÉTRICO DAS REAÇÕES DE REDUÇÃO

O estudo voltamétrico das reações de redução dos íons chumbo, cobre e níquel teve como objetivo identificar alguns parâmetros importantes para conhecer o comportamento das reações estudadas. Os parâmetros fundamentais para este estudo são: o potencial de equilíbrio (E_{eq}), o potencial de pico (E_{pico}), a densidade de corrente de pico (i_{pico}) e a densidade de corrente limite (i_{lim}). A Figura 4.1 mostra como obter cada um destes parâmetros utilizando um voltamograma. Cabe lembrar que este potencial de equilíbrio é para o caso ideal onde ocorre a deposição de um metal sobre ele mesmo com o sistema no estado estacionário.

FIGURA 4.1 – VOLTAMOGRAMA TÍPICO



A reação tem início no potencial de equilíbrio. Em seguida, observa-se um aumento acentuado da densidade de corrente aplicada no eletrodo até que se atinge um pico. Este ponto de pico é caracterizado por uma densidade de corrente de pico (i_{pico}) e um potencial de pico (E_{pico}). Após o pico, atinge-se uma região de patamar, indicando que a reação de redução do íon está totalmente controlada por transporte de massa. Nesta região pode ser obtido o valor da densidade de corrente limite (i_{lim}) para esta reação. Após esta região de patamar, começa a reação de redução do H^+ e conseqüente formação do gás hidrogênio.

A Figura 4.2 mostra o voltamograma para a reação de redução dos íons chumbo utilizando como eletrodo de trabalho aço carbono. Esta voltametria representa a situação inicial do reator onde íons chumbo são depositados sobre as partículas de aço carbono. Já a Figura 4.3 representa uma situação posterior em que os íons chumbo são depositados sobre a camada de chumbo formada.

A Figura 4.4 mostra o voltamograma do íon cobre utilizando eletrodo de trabalho de cobre. O voltamograma da Figura 4.5 representa a situação inicial do reator para a recuperação dos íons níquel, onde estes são depositados sobre as partículas de cobre e o voltamograma da Figura 4.6 representa a situação posterior em que os íons níquel são depositados sobre a camada de níquel formada.

Em todas as voltametrias os valores dos potenciais elétricos são expressos

em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado, $E^\circ = 197 \text{ mV}$ em relação ao eletrodo de hidrogênio) e a velocidade de varredura (vv) mantida em 10 mV.s^{-1} . Além disso, a varredura foi iniciada no sentido anódico até o início do processo de dissolução, retornando ao potencial inicial no sentido catódico.

FIGURA 4.2 - VOLTAMOGRAMA DO CHUMBO UTILIZANDO ELETRODO DE TRABALHO DE AÇO CARBONO

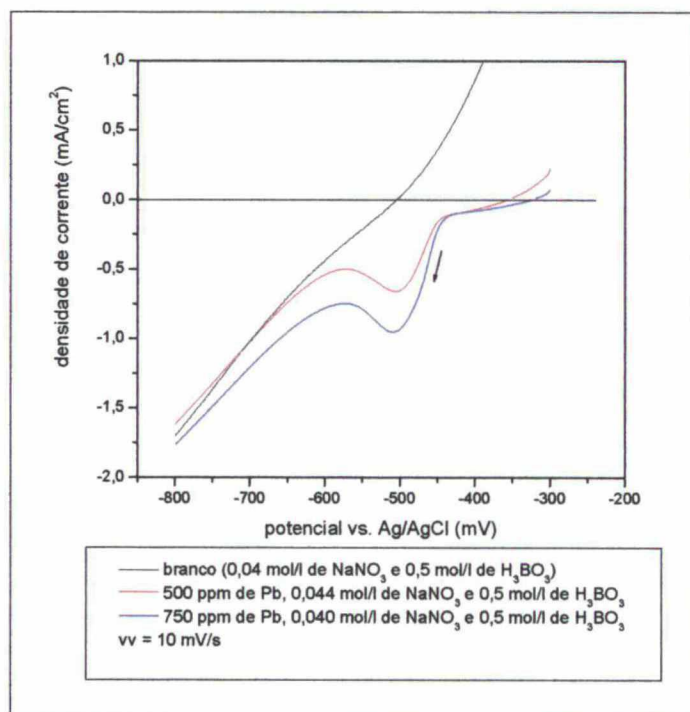


FIGURA 4.3 - VOLTAMOGRAMA DO CHUMBO UTILIZANDO ELETRODO DE TRABALHO DE CHUMBO

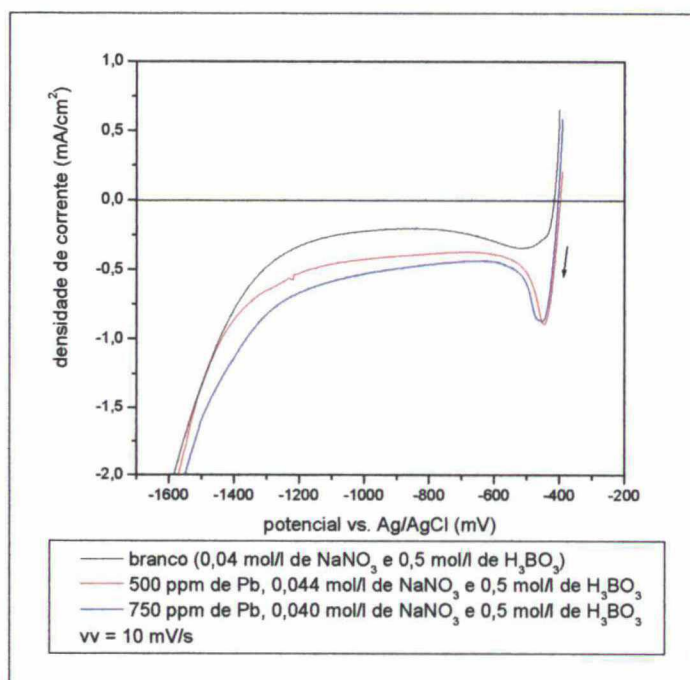


FIGURA 4.4 - VOLTAMOGRAMA DO COBRE UTILIZANDO ELETRODO DE TRABALHO DE COBRE

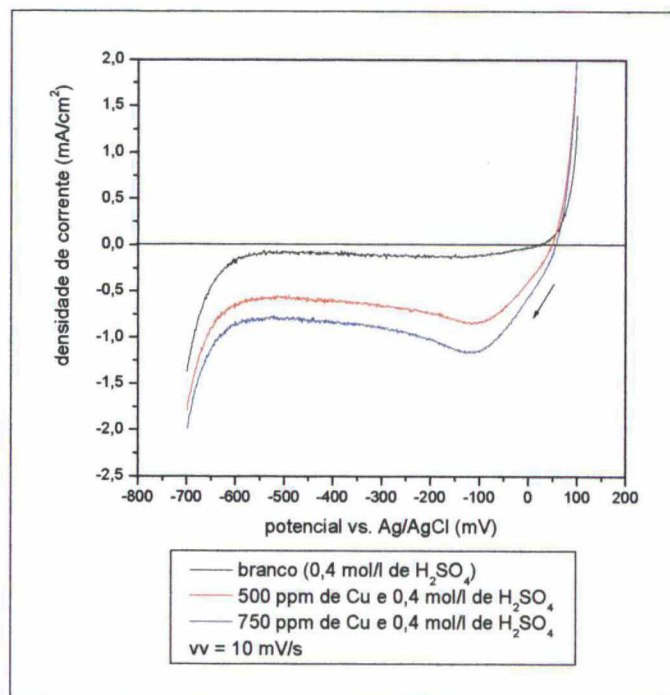


FIGURA 4.5 - VOLTAMOGRAMA DO NÍQUEL UTILIZANDO ELETRODO DE TRABALHO DE COBRE

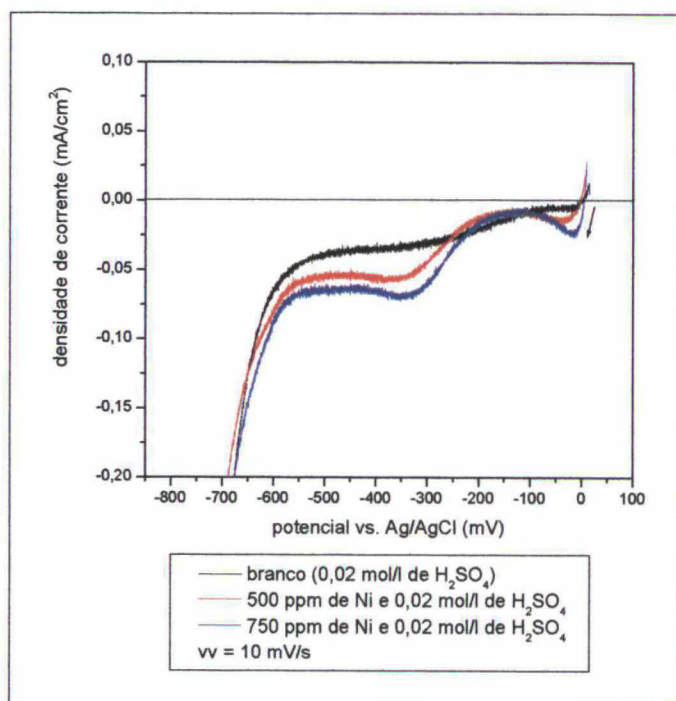
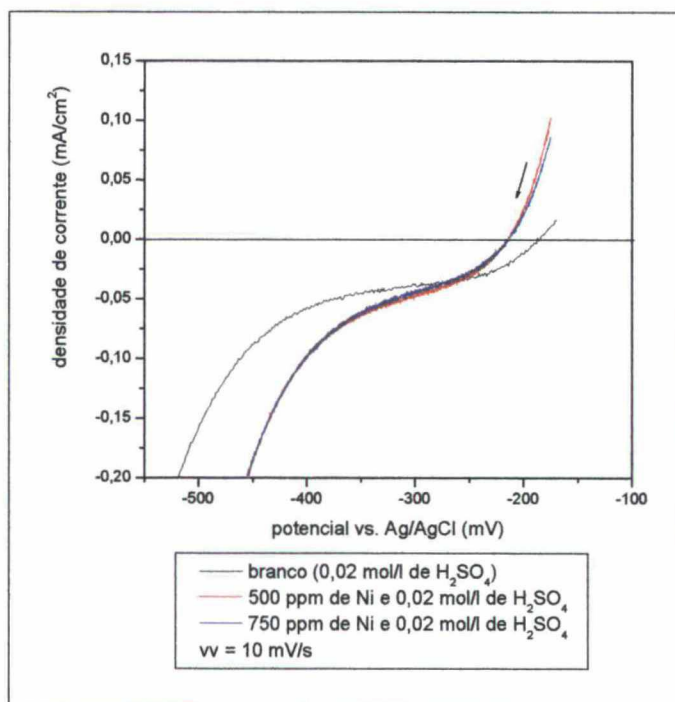


FIGURA 4.6 - VOLTAMOGRAMA DO NÍQUEL UTILIZANDO ELETRODO DE TRABALHO DE NÍQUEL



A Figura 4.7 mostra a voltametria cíclica do íon cobre partindo do potencial de -800 mV e utilizando eletrodo de trabalho de cobre. Na Figura 4.8 observa-se a voltametria cíclica do íon níquel partindo do potencial de -600 mV e utilizando eletrodo de trabalho de níquel. Para ambas utilizou-se eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl saturado) e velocidade de varredura de $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

FIGURA 4.7 – VOLTAMETRIA CÍCLICA DO COBRE

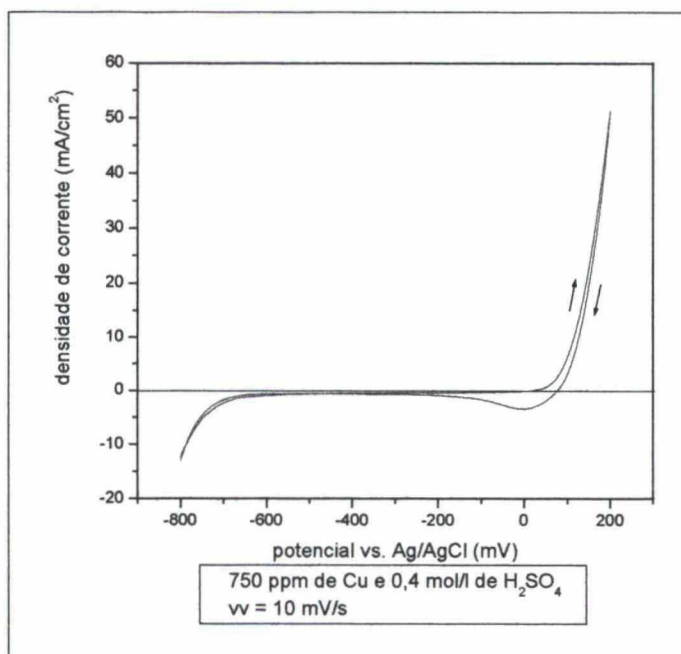
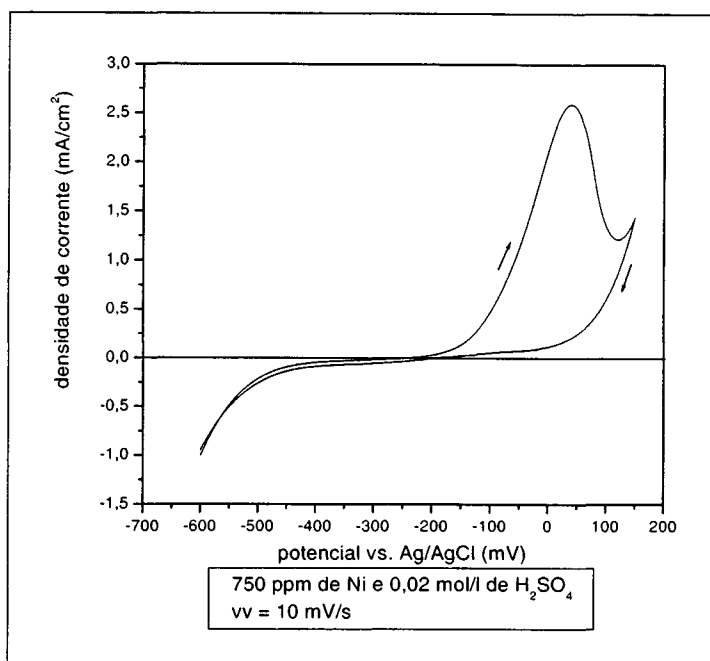


FIGURA 4.8 – VOLTAMETRIA CÍCLICA DO NÍQUEL



4.1.1 ANÁLISE DO COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DAS SOLUÇÕES

Esta análise não tem como objetivo realizar um estudo detalhado dos voltamogramas apresentados, porém, algumas informações importantes podem ser observadas.

Analisando as Figuras 4.2 a 4.6, observa-se uma sensível influência da variação da concentração dos íons estudados sobre a taxa de reação. Este aumento da taxa de reação é acompanhado pelo aumento da densidade de corrente limite, ou seja, a densidade de corrente limite é diretamente proporcional à concentração de íons na solução, conforme verificado pela Equação 3.23.

Além disso, observa-se que existem apenas duas reações a serem consideradas, a de redução do íon estudado e a de redução do H⁺. Esta conclusão é bastante interessante quando da análise das eficiências de correntes.

A Figura 4.7 mostra que, nas condições experimentais deste trabalho, o cobre em potenciais mais positivos sofre dissolução e não forma camada de filme passivante. Por outro lado, a Figura 4.8 mostra claramente que o níquel, na zona de dissolução,

forma filme passivante e que o mesmo não é reversível. Isto se torna um problema para a recuperação dos íons em solução, principalmente quando a partícula que contém o depósito de níquel atinge as zonas de dissolução dos reatores eletroquímicos, uma vez que a formação de filme passivante dificultará o processo de deposição do níquel ou do cobre posteriormente.

4.2 ESTUDO ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS

Após a execução dos ensaios em experimentos fatoriais fracionados através das matrizes ortogonais, conforme visto no capítulo anterior, deve-se proceder a uma análise estatística dos resultados. Os seus objetivos são:

- determinar o quão significativa é a influência de cada fator sobre o resultado;
- prever qual seria a combinação ótima de fatores.

Existem duas maneiras de analisar os resultados. A primeira é usar os próprios valores coletados nos experimentos. Outra, mais usada e introduzida por Taguchi, faz com que os resultados sejam transformados em outra unidade, chamada de razão sinal-ruído, conforme visto no capítulo 3 (TAVEIRA, 1997). Portanto, o objetivo da análise de Taguchi é determinar os fatores que influenciam significativamente e colocá-los nos níveis que maximizam a média da razão sinal-ruído (S/N).

Além da análise de Taguchi será feita a Análise da Variância (ANOVA) com o intuito de identificar diferenças significativas entre os níveis de um mesmo fator e entre os fatores estudados.

Por fim, será feita a análise da interação entre os fatores com objetivo de determinar a existência ou não de interação entre os fatores estudados.

4.2.1 RESPOSTA EFICIÊNCIA DE CORRENTE

Para calcular a eficiência de corrente foi definido um período de 3 horas de experimento contínuo para que fosse possível comparar os resultados obtidos.

A Tabela 4.1 apresenta os resultados da eficiência de corrente para os íons chumbo, cobre e níquel, sendo que estes valores estão representados nas Figuras 4.9, 4.10 e 4.11, respectivamente. A massa removida foi calculada conforme explicado no item 3.2.5.1.

TABELA 4.1 - RESULTADO DA EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA OS ÍONS CHUMBO, COBRE E NÍQUEL

Íon metálico	Replicação	Experimento	Concentração inicial do íon	Densidade de corrente	Expansão do leito	Massa removida (mg)	Eficiência de corrente (%)
Chumbo	1	1	1	1	1	1883	27,1
		2	1	2	2	5260	50,4
		3	2	1	2	5275	75,8
		4	2	2	1	5125	49,1
	2	5	1	1	1	1934	27,8
		6	1	2	2	5294	50,7
		7	2	1	2	5310	76,3
		8	2	2	1	5235	50,2
Cobre	1	1	1	1	1	3748	75,3
		2	1	2	2	4894	65,5
		3	2	1	2	4476	89,9
		4	2	2	1	5518	73,9
	2	5	1	1	1	4060	81,6
		6	1	2	2	5154	69,0
		7	2	1	2	4894	98,3
		8	2	2	1	5414	72,5
Níquel	1	1	1	1	1	556	12,1
		2	1	2	2	556	8,1
		3	2	1	2	1392	30,3
		4	2	2	1	836	12,1
	2	5	1	1	1	536	11,7
		6	1	2	2	536	7,8
		7	2	1	2	1070	23,3
		8	2	2	1	804	11,7

FIGURA 4.9 - RESULTADO DA EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA O ÍON CHUMBO

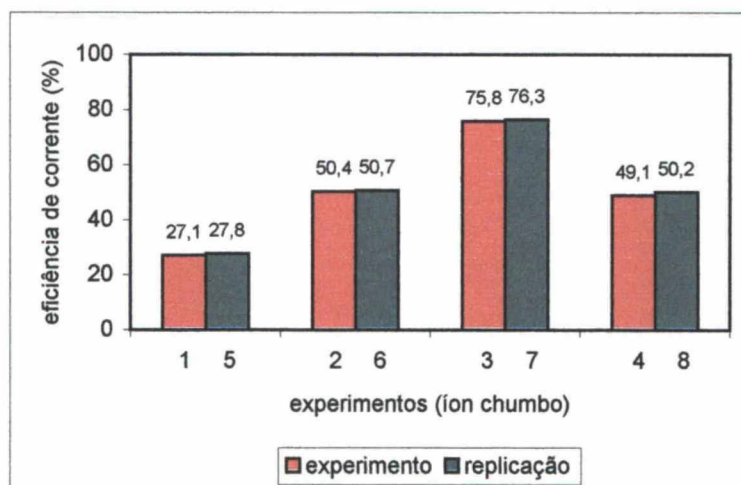


FIGURA 4.10 - RESULTADO DA EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA O ÍON COBRE

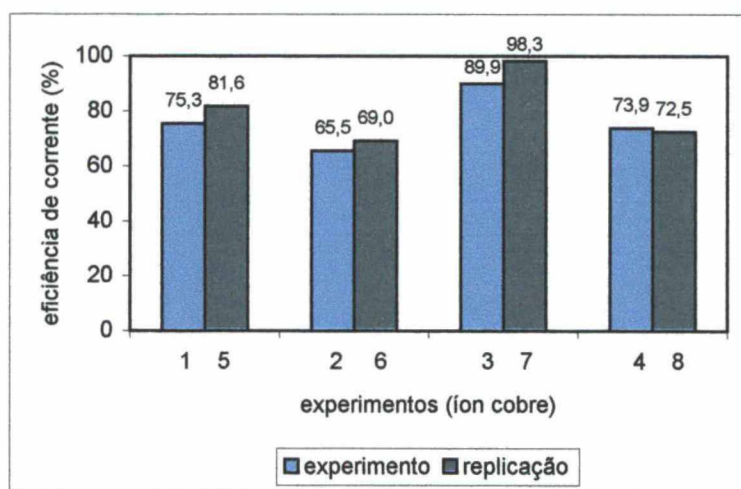
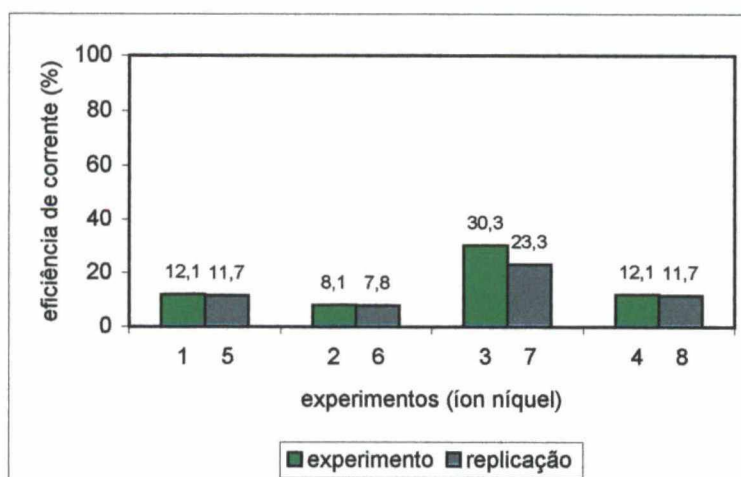


FIGURA 4.11 - RESULTADO DA EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA O ÍON NÍQUEL



Observa-se nas Figuras 4.9 a 4.11 que os valores obtidos experimentalmente e aqueles que foram replicados estão muito próximos, sinalizando que temos reprodutibilidade dos valores experimentais.

Os experimentos de recuperação dos íons chumbo e cobre obtiveram bons resultados para a eficiência de corrente. Os máximos valores encontrados são de 76,3 e 98,3 %, respectivamente.

No caso da recuperação do íon níquel, os baixos valores para as eficiências de corrente podem ser explicados porque para essa solução a reação de evolução do gás hidrogênio se dá a partir de baixas densidades de corrente, como mostrado na Figura 4.5, levando a ocorrência de competições por reação paralelas e desta forma diminuindo a eficiência do sistema. Além disso, o processo de deposição do íon níquel não é reversível, isto implica em dizer que quando as partículas recobertas com níquel atingem a zona de dissolução, que existe nos reatores com configuração de fluxos paralelos, uma camada de óxido é formada em sua superfície, como mostrado pela voltametria cíclica (Figura 4.8). Quando estas partículas retornam à zona de redução do reator já se encontram inativas e, portanto, não recebem mais depósito em sua superfície. Este fenômeno não ocorre com o depósito de cobre, isto é, a dissolução ocorre sem formar filme passivante, o que deixa a partícula sempre no seu estado ativo, independente da região do reator em que se encontra, conforme comprovado pela voltametria cíclica do cobre (Figura 4.7). Este fato explica as altas eficiências de corrente obtidas para o íon cobre.

Apesar do valor relativamente baixo da eficiência de corrente para a recuperação do íon níquel, o máximo valor encontrado (30,3 %) está muito próximo do valor obtido por GOODRIDGE et al. (1981) que foi de 40 % de eficiência de corrente utilizando um reator de leito particulado (partículas de níquel) com configuração de fluxos perpendiculares e PbO_2 como anodo. A recuperação de níquel é muito difícil e, como consequência, um desafio tecnológico, como demonstrado pela literatura (KOENE e JANSSEN, 2001).

4.2.1.1 Apresentação dos Resultados Segundo a Metodologia de Taguchi

4.2.1.1.1 Razão sinal-ruído (S/N) - quanto maior-o-melhor

Para calcular a razão sinal-ruído utiliza-se a Equação 3.8 apresentada no capítulo anterior. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 4.2 para os íons chumbo, cobre e níquel, sendo que estes valores estão representados nas Figuras 4.12, 4.13 e 4.14, respectivamente. Por exemplo, tendo os valores de eficiência de corrente do primeiro experimento do íon chumbo e sua respectiva replicação, isto é, 21,7 % e 27,8 %, apresentados na Figura 4.9, aplica-se a Equação citada e obtém-se o valor 28,77 apresentado na Tabela abaixo. Utiliza-se este mesmo procedimento para os outros casos e assim se obtém a razão sinal-ruído para a eficiência de corrente dos íons chumbo, cobre e níquel.

TABELA 4.2 - RAZÃO SINAL-RUÍDO (S/N) PARA EFICIÊNCIA DE CORRENTE (EC)

Experimentos	Concentração inicial do íon	Densidade de corrente	Expansão do leito	S/N EC Chumbo	S/N EC Cobre	S/N EC Níquel
1 e 5	1	1	1	28,77	37,88	21,51
2 e 6	1	2	2	34,07	36,32	18,00
3 e 7	2	1	2	37,62	39,46	28,49
4 e 8	2	2	1	33,92	37,23	21,51

FIGURA 4.12 – RAZÃO SINAL-RUÍDO PARA EFICIÊNCIA DE CORRENTE DO ÍON CHUMBO

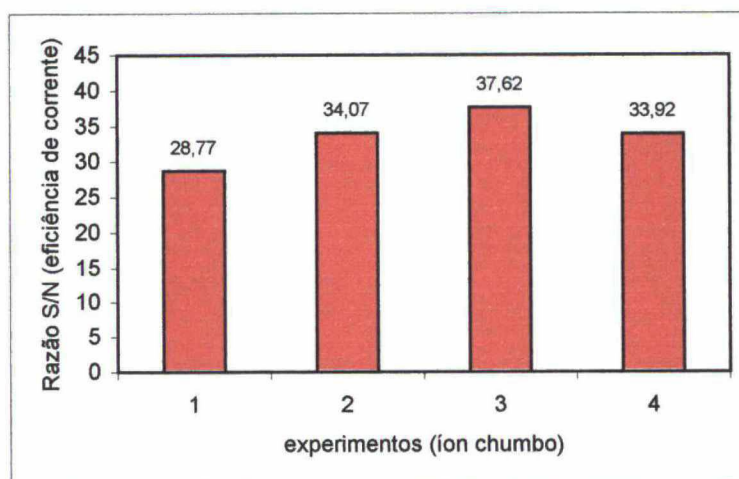


FIGURA 4.13 - RAZÃO SINAL-RUÍDO PARA EFICIÊNCIA DE CORRENTE DO ÍON COBRE

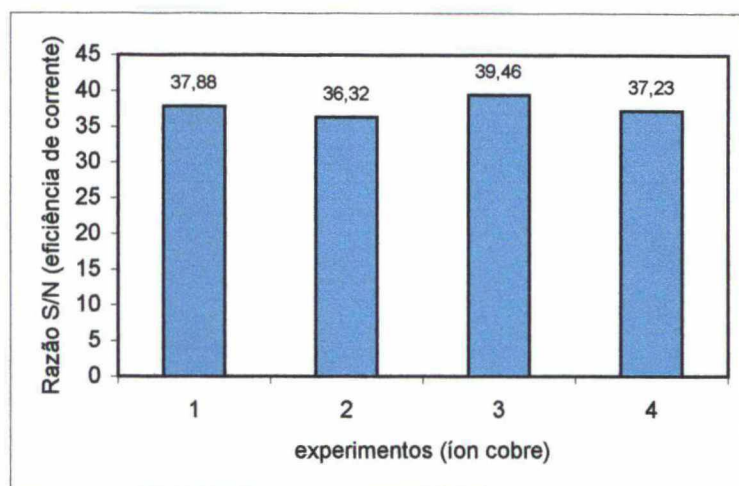
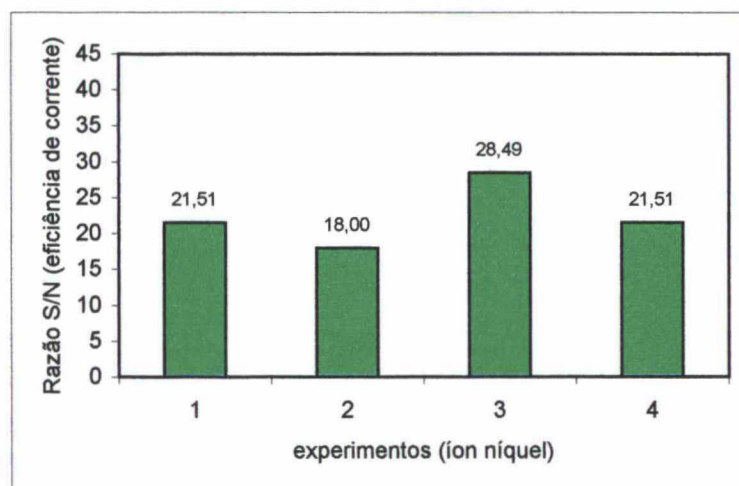


FIGURA 4.14 - RAZÃO SINAL-RUÍDO PARA EFICIÊNCIA DE CORRENTE DO ÍON NÍQUEL



O próximo passo é realizar a análise das médias, discutida do item 3.2.3.1. Este cálculo é realizado com base nos valores da razão sinal-ruído mostrados na Tabela anterior. Por exemplo, para o caso do nível 1 do fator concentração do íon chumbo os valores da razão sinal-ruído para a eficiência de corrente são 28,77 e 34,07, cuja média é 31,42. Seguindo este mesmo procedimento para os níveis 1 e 2 dos fatores concentração do íon, densidade de corrente e expansão do leito monta-se a Tabela 4.3 para os íons chumbo, cobre e níquel.

TABELA 4.3 – MÉDIA DA RAZÃO SINAL-RUÍDO (S/N) PARA EFICIÊNCIA DE CORRENTE (EC)

Fatores	Níveis	Média S/N EC Chumbo	Média S/N EC Cobre	Média S/N EC Níquel
Concentração inicial do íon	1	31,42	37,10	19,76
	2	35,77	38,38	25,00
Densidade de corrente	1	33,19	38,67	25,00
	2	33,99	36,81	19,76
Expansão do leito	1	31,34	37,59	21,51
	2	35,84	37,89	23,25

Os valores da Tabela 4.3 estão apresentados graficamente nas Figuras 4.15, 4.16 e 4.17 para os íons chumbo, cobre e níquel, respectivamente, sendo que os níveis estão representados pelos números 1 e 2.

FIGURA 4.15 - MÉDIA DA RAZÃO SINAL-RUÍDO PARA EFICIÊNCIA DE CORRENTE vs. FATORES (ÍON CHUMBO)

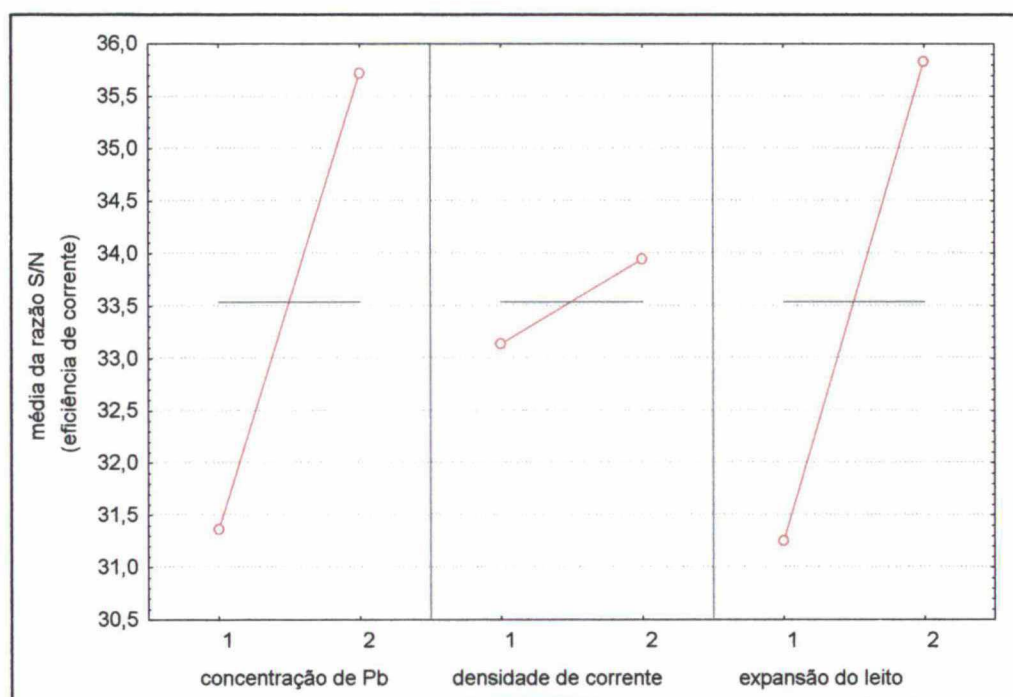


FIGURA 4.16 - MÉDIA DA RAZÃO SINAL-RUÍDO PARA EFICIÊNCIA DE CORRENTE vs. FATORES (ÍON COBRE)

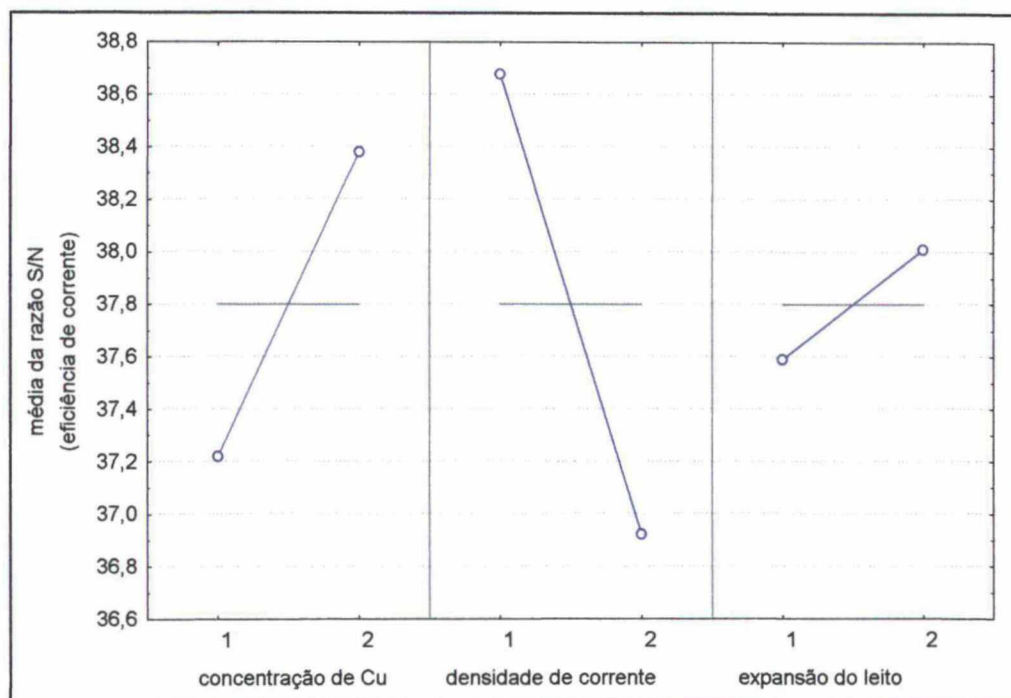
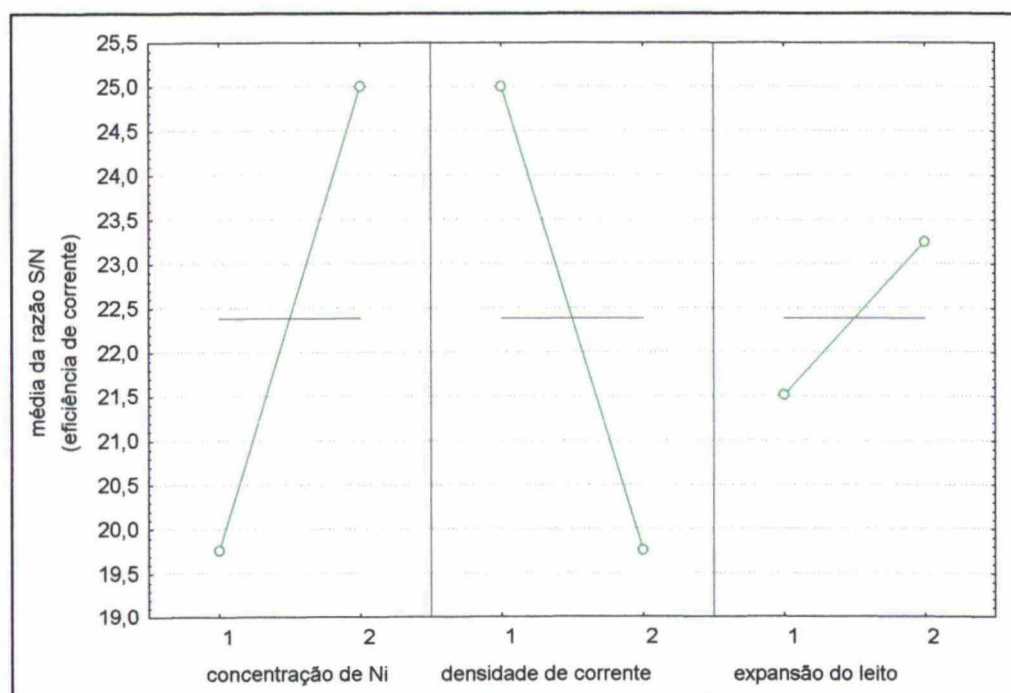


FIGURA 4.17 - MÉDIA DA RAZÃO SINAL-RUÍDO PARA EFICIÊNCIA DE CORRENTE vs. FATORES (ÍON NÍQUEL)



Portanto, conforme explicado no capítulo 3, quanto maior a razão sinal-ruído menor é a função perda. Então, os maiores valores da média da razão sinal-ruído para cada fator maximizam esta relação.

Da Tabela 4.3 e tomando como exemplo o íon chumbo, observa-se que os maiores valores da média da razão sinal-ruído são 35,77 para o nível 2 do fator concentração do íon, 33,99 para o nível 2 do fator densidade de corrente e 35,84 para o nível 2 do fator expansão do leito.

Seguindo este mesmo procedimento para os íons cobre e níquel finalmente chega-se à Tabela 4.4, na qual estão apresentados os níveis de cada fator que maximizam a média da razão sinal-ruído (S/N) para os íons chumbo, cobre e níquel e, portanto, sendo esta a combinação ótima de um experimento para obter a máxima eficiência de corrente.

TABELA 4.4 – NÍVEIS DOS FATORES QUE MAXIMIZAM A RAZÃO SINAL-RUÍDO PARA EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA CADA ÍON

Fatores	Nível (íon chumbo)	Nível (íon cobre)	Nível (íon níquel)
Concentração inicial do íon	2 (750 ppm)	2 (750 ppm)	2 (750 ppm)
Densidade de corrente	2 (0,06 A/cm ²)	1 (0,09 A/cm ²)	1 (0,09 A/cm ²)
Expansão do leito	2 (10% fluidizado)	2 (10% fluidizado)	2 (10% fluidizado)

4.2.1.2 Análise dos Resultados Segundo a Metodologia Taguchi

4.2.1.2.1 Íon chumbo

Para a recuperação do íon chumbo de efluentes industriais através do sistema estudado é aconselhável utilizar o nível 2 para cada fator, conforme mostra a Tabela 4.4, pois são os fatores que maximizam a razão sinal-ruído e portanto, minimizam as perdas, obtendo-se, neste caso, a máxima eficiência de corrente.

Conforme mostra a Figura 4.15, os fatores que mais influenciam a eficiência de corrente para a recuperação do íon chumbo são a concentração do íon e a expansão do leito. Provavelmente isto acontece devido ao aumento da taxa de transferência de massa, ocorrendo maior renovação das espécies a serem depositadas. Este fenômeno também foi observado por KAMINARI (2002).

Nas condições estudadas, a densidade de corrente exerce menor influência,

uma vez que ocorre uma pequena variação na eficiência de corrente quando da mudança de nível para este fator. Uma possível explicação para este fato é que, provavelmente, as correntes utilizadas estejam abaixo da corrente limite.

Apesar do nível 2 ser o mais indicado para o fator densidade de corrente, o nível 1 também poderia ser escolhido, uma vez que este fator não exerce muita influência sobre a eficiência de corrente e além disso, escolhendo o nível 1, que é um nível inferior e portanto de menor densidade de corrente, o consumo energético seria menor. Isto concorda com o resultado obtido na prática, uma vez que os maiores valores de eficiência de corrente (75,6 % e 76,3 % - Figura 4.9) foram encontrados para o nível 1 do fator densidade de corrente e foi neste experimento que obteve-se o menor consumo energético, como será visto mais adiante neste mesmo capítulo.

4.2.1.2.2 Íon cobre

Conforme mostra a Tabela 4.4, os níveis dos fatores que maximizam a razão sinal-ruído para a eficiência de corrente são: nível 2 para o fator concentração do íon, nível 1 para o fator densidade de corrente e nível 2 para o fator expansão do leito. Este resultado concorda com o encontrado na prática, pois usando esta configuração foram obtidos os valores de 89,9 % e 98,3 % de eficiência de corrente, já apresentados na Figura 4.10.

Para a recuperação do íon cobre, os fatores que mais influenciam a eficiência de corrente são a densidade de corrente seguida da concentração do íon (Figura 4.16). O fator expansão do leito exerce pouca influencia sobre esta resposta.

A princípio, o aumento da densidade de corrente possibilitaria um aumento da eficiência de corrente. Entretanto, isto não ocorreu para o íon cobre. Quando houve um aumento da densidade de corrente a eficiência de corrente diminuiu, tanto isto é verdade que foi escolhido o menor nível (nível 1) para este fator de modo a maximizar a eficiência de corrente, como já citado anteriormente. Este resultado está de acordo com o observado por outros pesquisadores como, por exemplo, KREYSA (1978),

SCOTT (1981) e PONTE (1998). Entretanto, discorda do resultado obtido no trabalho de COEURET (1980) que observou que a eficiência de corrente aumenta com o aumento da corrente.

Uma explicação para este resultado é que na região de maior densidade de corrente existe competição entre a deposição do metal e a redução do H^+ . Portanto, isto faz com que a eficiência de corrente para a reação de redução do íon metálico diminua. Cabe lembrar que a reação de redução do H^+ só ocorre após ser atingida a condição de densidade de corrente limite, conforme verificado nos voltamogramas para as soluções estudadas.

O fator concentração do íon exerce influência na resposta eficiência de corrente muito provavelmente porque o aumento da concentração dos íons cobre aumenta a densidade de corrente limite para o processo de redução deste íon e, desta forma, tem-se uma menor variação no sobrepotencial com menor acúmulo de cargas elétricas não dando margem à formação de reações paralelas.

Por outro lado, para as soluções com menor concentração do íon cobre obtém-se menores eficiências de corrente. Provavelmente porque com a diminuição dos íons cobre diminui a densidade de corrente limite para a sua redução e, desta forma, tem-se maior variação do sobrepotencial gerando condições para a ocorrência de outras reações e conseqüentemente diminuindo a eficiência de corrente. Isto também foi observado por PONTE, 1998.

4.2.1.2.3 Íon níquel

Os níveis dos fatores que maximizam a razão sinal-ruído para a resposta eficiência de corrente na recuperação do íon níquel são: nível 2 para os fatores concentração do íon e expansão do leito e nível 1 para densidade de corrente, conforme mostra a Tabela 4.4. Este resultado concorda com o encontrado na prática, pois, usando esta configuração, foram obtidos os máximos valores de eficiência de corrente para a recuperação deste íon (30,3 % e 23,3 %- Figura 4.11).

A recuperação do íon níquel apresentou a menor eficiência de corrente dos três íons estudados. Os fatores que mais influenciam nesta resposta são a concentração do íon e a densidade de corrente, possuindo significâncias iguais. O fator que menos influencia na eficiência de corrente é a expansão do leito, como mostra a Figura 4.17.

Neste caso, cabe a mesma explicação que foi dada para o íon cobre.

4.2.1.3 Apresentação da Análise da Variância (Quadro ANOVA)

Através do procedimento explicado no capítulo 3 e utilizando um programa computacional obtém-se o quadro da Análise da Variância (ANOVA) para a resposta eficiência de corrente, o qual está apresentado nas Tabela 4.5, 4.6 e 4.7 para os íons chumbo, cobre e níquel, respectivamente.

TABELA 4.5 –QUADRO ANOVA PARA EFICIÊNCIA DE CORRENTE DO ÍON CHUMBO

	Soma dos quadrados (SQ)	Graus de liberdade	Quadrado médio (QM)	Estatística F	rho %	Valor -p
Concentração inicial do íon	1137,645	1	1137,645	4461,35	48,01	0,000000
Densidade de corrente	5,445	1	5,445	21,35	0,22	0,009874
Expansão do leito	1225,12	1	1225,12	4804,41	51,70	0,000000
Erro	1,02	4	0,26		0,08	
Total	2369,24	7	338,46			

TABELA 4.6 – QUADRO ANOVA PARA EFICIÊNCIA DE CORRENTE DO ÍON COBRE

	Soma dos quadrados (SQ)	Graus de liberdade	Quadrado médio (QM)	Estatística F	rho %	Valor -p
Concentração inicial do íon	272,61	1	272,61	19,44	27,71	0,011613
Densidade de corrente	572,91	1	572,91	40,85	59,89	0,003077
Expansão do leito	31,60	1	31,60	2,25	1,88	0,207754
Erro	56,1	4	14,03		10,52	
Total	933,23	7	133,32			

TABELA 4.7 - QUADRO ANOVA PARA EFICIÊNCIA DE CORRENTE DO ÍON NÍQUEL

	Soma dos quadrados (SQ)	Graus de liberdade	Quadrado médio (QM)	Estatística F	rho %	Valor -p
Concentração inicial do íon	177,66	1	177,66	28,77	38,98	0,005833
Densidade de corrente	177,66	1	177,66	27,88	38,98	0,005833
Expansão do leito	59,95	1	59,95	9,71	12,22	0,035679
Erro	24,71	4	6,18		9,83	
Total	439,98	7	62,85			

4.2.1.4 Análise do Quadro ANOVA

Como descrito no capítulo 3, o objetivo desta análise é testar diferenças significativas entre médias comparando variâncias, isto é, a significância de cada fator e entre os seus níveis.

Esta análise inicia com a comparação do valor da estatística F encontrado e o valor de F tabelado (Anexo 2). Para determinar o valor de F tabelado é necessário definir o nível de significância e observar os graus de liberdade do numerador e do denominador da razão da estatística F. Foi escolhido um nível de significância de 5%, o grau de liberdade do numerador (fator concentração do íon, densidade de corrente e expansão do leito) é 1 e do denominador (erro) é 4, como mostram as Tabelas anteriores. Com estes dados e com base na tabela do Anexo 2 encontra-se o número 7,71 para o valor de F tabelado. Portanto, os fatores das Tabelas 4.5, 4.6 e 4.7 que possuem valores de F acima de 7,71 podem ter os seus níveis sendo considerados como significativos, isto é, existe diferença entre escolher o nível 1 ou 2 para estes fatores. Se esta diferença existe, então, pode-se dizer também que o fator é significativo, tal fato é confirmado pelo valor-p. Se o valor-p for menor que 0,05 então o fator é significativo. Já a percentagem rho diz qual fator possui maior ou menor importância para a soma dos quadrados dos desvios em relação à média. Agora será feita uma análise detalhada do quadro ANOVA para cada um dos íons estudados.

4.2.1.4.1 Íon chumbo

Analisando a Tabela 4.5 do íon chumbo observa-se que todos os fatores são significativos, pois os valores da estatística F estão acima de 7,71 e os valores-p são menores que 0,05. Porém, nota-se que existe uma diferença considerável no valor de F para o fator densidade de corrente (21,35), isto é, ele é bem menor do que os outros (4461,35 e 4804,48). Isto demonstra que a escolha entre o nível 1 ou 2 do fator densidade de corrente não é tão significativa quando comparada aos outros fatores. Esta conclusão reafirma o que foi apresentado e discutido no item 4.2.1.2.1.

Observando a percentagem rho chega-se a conclusão que o fator mais significativo para a eficiência de corrente na recuperação do chumbo é a expansão do leito, isto é, a contribuição deste fator para a soma dos quadrados dos desvios em relação à média é de 51,7%, isto porque se está trabalhando com soluções de baixa concentração e a expansão do leito aumenta significativamente o transporte de massa.

4.2.1.4.2 Íon cobre

Analisando a Tabela 4.6 do íon cobre observa-se que os níveis dos fatores concentração do íon e densidade de corrente são significativos ao passo que o nível do fator expansão do leito não tem significância, uma vez que o valor da estatística F é menor do que 7,71 e o valor-p é maior que 0,05. Este resultado também reafirma o que foi exposto e comentado no item 4.2.1.2.2.

A percentagem rho mostra que o fator densidade de corrente é o fator mais significativo para a eficiência de corrente na recuperação do cobre, isto é, a contribuição deste fator para a soma dos quadrados dos desvios em relação à média é de 59,89%, transformando-se na variável fundamental.

4.2.1.4.3 Íon níquel

A mesma análise pode ser feita para a Tabela 4.7 do íon níquel, porém aqui

os níveis de todos fatores são significativos, já que para todos os fatores os valores da estatística F são maiores que 7,71 e os valores-p menores que 0,05. Porém, pode-se observar que o nível do fator expansão do leito é menos significativo do que os outros, o que também reafirma o exposto e discutido no item 4.2.1.2.3.

O parâmetro rho indica que os fatores concentração do íon e densidade de corrente possuem o mesmo grau de significância para a eficiência de corrente na recuperação do níquel, ambos contribuem com 38,98 % para a soma dos quadrados dos desvios em relação à média.

4.2.1.5 Apresentação da Interação Entre Fatores

O cálculo da interação entre os fatores é realizado utilizando os próprios valores coletados no experimento, já apresentados nas Figuras 4.9, 4.10 e 4.11. Por exemplo, da Figura 4.9 calcula-se a média entre o valor da eficiência de corrente do experimento número 1 e de sua replicação, cujos valores são 27,1 % e 27,8 %, respectivamente, sendo a média igual a 27,45 %. A Tabela 4.8 apresenta a média dos valores da eficiência de corrente obtida seguindo este mesmo procedimento para o restante dos experimentos.

TABELA 4.8 – EFICIÊNCIA DE CORRENTE (EC) MÉDIA OBTIDA PELA REPLICAÇÃO DOS EXPERIMENTOS

Experimentos	Concentração inicial do íon	Densidade de corrente	Expansão do leito	EC média chumbo (%)	EC média cobre (%)	EC média níquel (%)
1 e 5	1	1	1	27,45	78,45	11,90
2 e 6	1	2	2	50,55	67,25	7,95
3 e 7	2	1	2	76,00	94,10	26,80
4 e 8	2	2	1	49,65	73,20	11,90

Utilizando os valores das eficiências de corrente médias apresentadas na Tabela anterior e com a ajuda de um programa computacional, têm-se os gráficos (Figuras 4.18, 4.19 e 4.20) que representam se há ou não interação entre os fatores. Nestes gráficos o fator concentração do íon está representado pela letra A, o fator densidade de corrente pela letra B e o fator expansão do leito pela letra C. Os níveis estão representados pelos números 1 e 2.

FIGURA 4.18 – INTERAÇÃO ENTRE OS FATORES PARA A EFICIÊNCIA DE CORRENTE DO ÍON CHUMBO

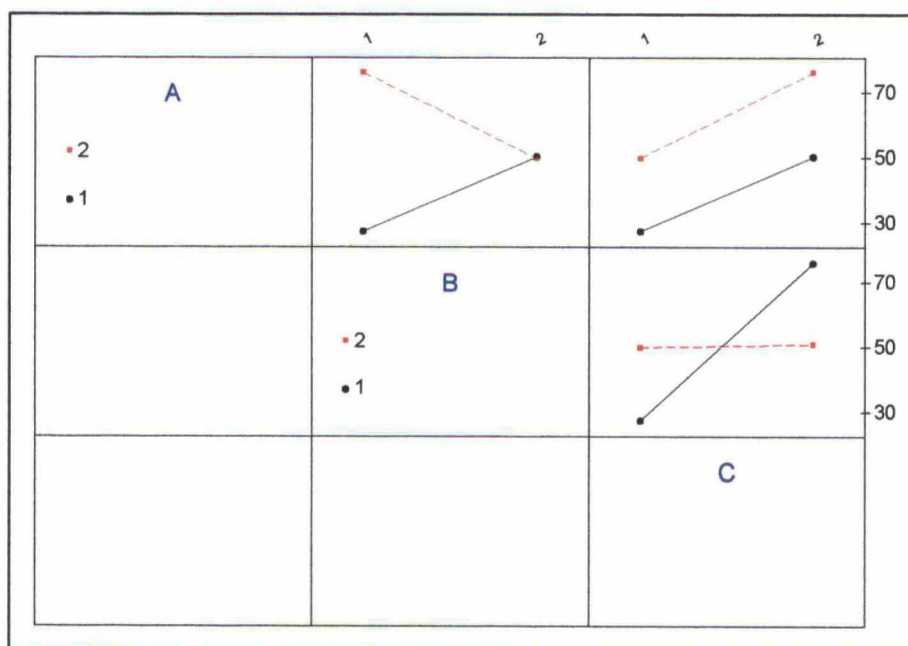


FIGURA 4.19 - INTERAÇÃO ENTRE OS FATORES PARA A EFICIÊNCIA DE CORRENTE DO ÍON COBRE

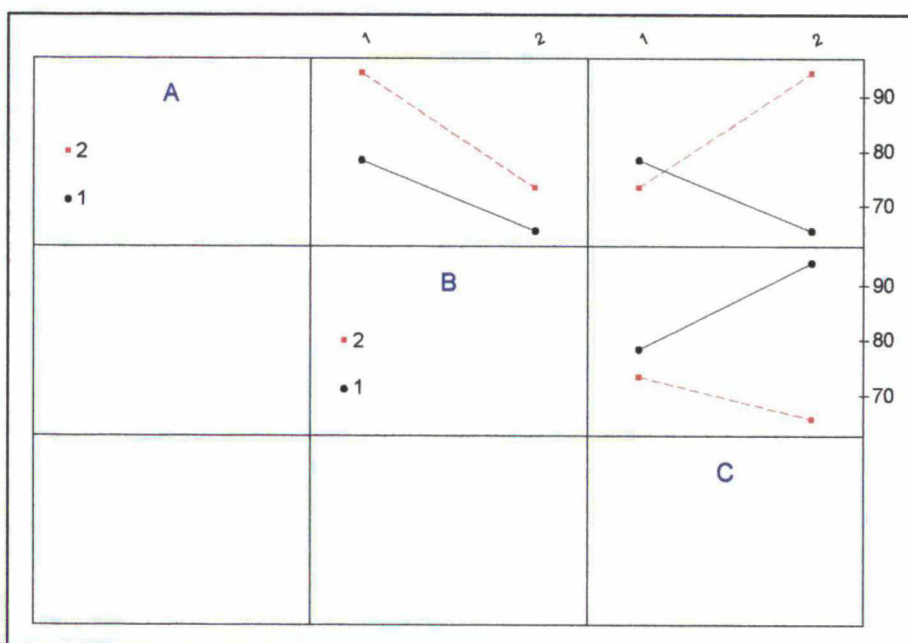
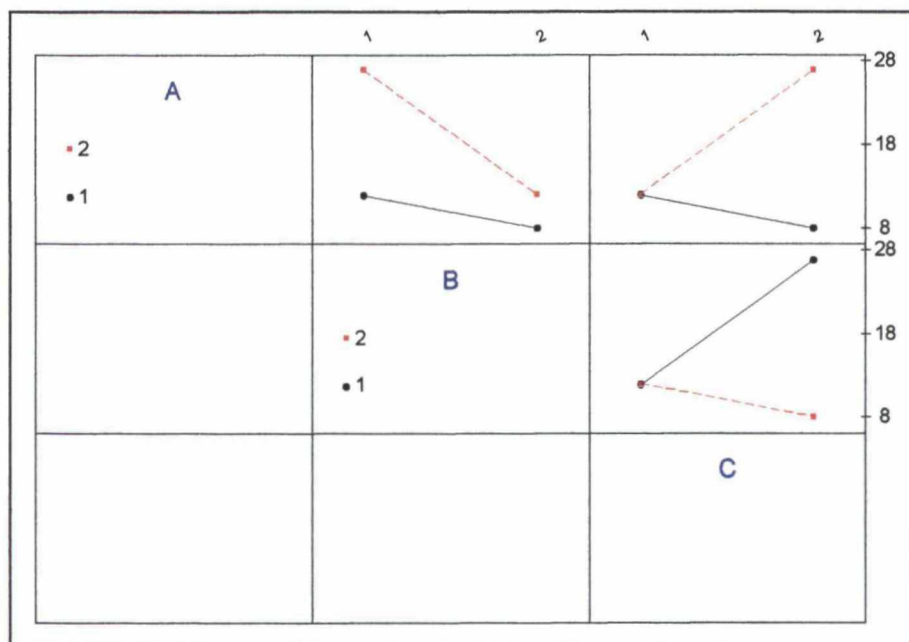


FIGURA 4.20 - INTERAÇÃO ENTRE OS FATORES PARA A EFICIÊNCIA DE CORRENTE DO ÍON NÍQUEL



4.2.1.6 Análise da Interação Entre Fatores

A análise da interação entre os fatores é realizada observando as Figuras do item anterior. Quando as linhas se cruzam é porque existe interação entre os fatores, caso contrário, não existe interação.

4.2.1.6.1 Íon chumbo

Observando a Figura 4.18, nota-se que há interação entre os fatores A e B (concentração do íon e densidade de corrente) e entre os fatores B e C (densidade de corrente e expansão do leito). Entre os fatores A e C não existe interação.

4.2.1.6.2 Íon cobre

Observando a Figura 4.19, nota-se que há interação principalmente entre os fatores A e C, isto é, concentração do íon e expansão do leito.

4.2.1.6.3 Íon níquel

Observando a Figura 4.20, nota-se que há interação entre os fatores A e C (concentração do íon e expansão do leito) e entre os fatores B e C (densidade de corrente e expansão do leito).

4.2.2 RESPOSTA CONSUMO ENERGÉTICO

Para calcular o consumo energético foi definido um período de 3 horas de experimento contínuo para que fosse possível comparar os resultados obtidos. A Tabela 4.9 apresenta os resultados do consumo energético para os íons chumbo, cobre e níquel, sendo que estes valores estão representados nas Figuras 4.21, 4.22 e 4.23.

TABELA 4.9 - RESULTADO DO CONSUMO ENERGÉTICO PARA OS ÍONS CHUMBO, COBRE E NÍQUEL

Íon metálico	Replicação	Experimento	Concentração Inicial do íon	Densidade de corrente	Expansão do leito	Voltagem (V)	Consumo energético (kWh/kg)
Chumbo	1	1	1	1	1	27,35	7,26
		2	1	2	2	37,67	5,37
		3	2	1	2	23,52	2,23
		4	2	2	1	35,80	5,24
	2	5	1	1	1	27,35	7,07
		6	1	2	2	37,67	5,34
		7	2	1	2	23,52	2,21
		8	2	2	1	35,80	5,13
Cobre	1	1	1	1	1	3,72	1,16
		2	1	2	2	5,52	1,62
		3	2	1	2	3,67	0,96
		4	2	2	1	4,36	1,38
	2	5	1	1	1	3,72	1,07
		6	1	2	2	5,52	1,53
		7	2	1	2	3,67	0,87
		8	2	2	1	4,36	1,41
Níquel	1	1	1	1	1	29,98	62,91
		2	1	2	2	46,98	147,60
		3	2	1	2	24,97	20,93
		4	2	2	1	37,41	78,32
	2	5	1	1	1	29,98	65,26
		6	1	2	2	46,98	153,10
		7	2	1	2	24,97	27,23
		8	2	2	1	37,41	81,43

FIGURA 4.21 – RESULTADO DO CONSUMO ENERGÉTICO PARA O ÍON CHUMBO

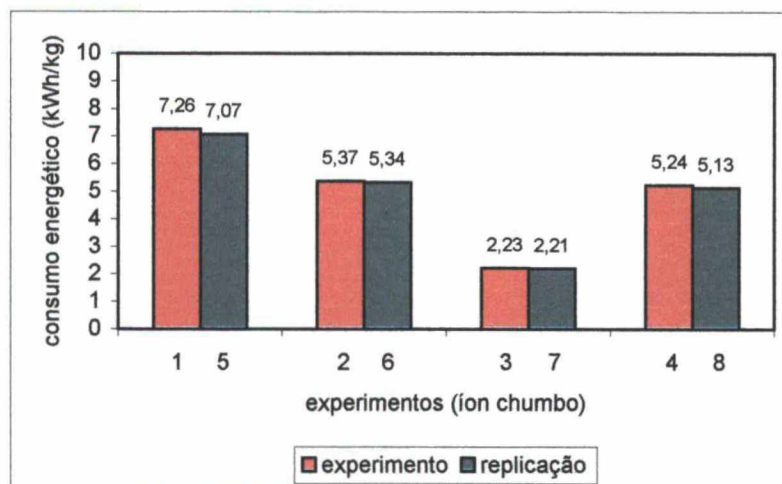


FIGURA 4.22 - RESULTADO DO CONSUMO ENERGÉTICO PARA O ÍON COBRE

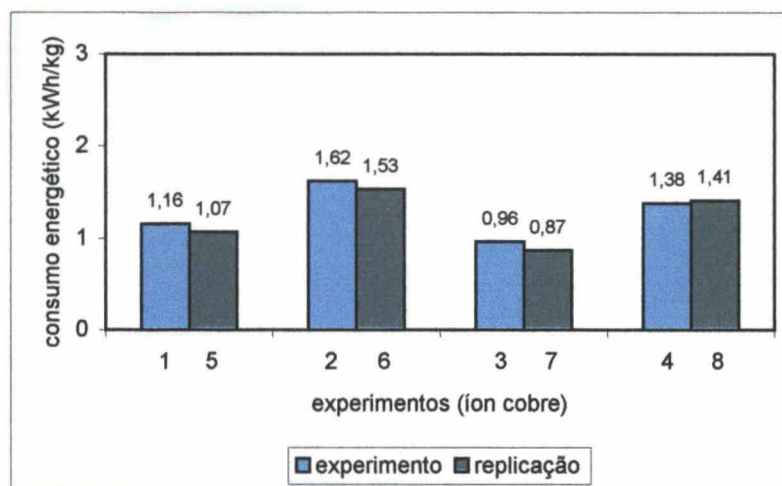
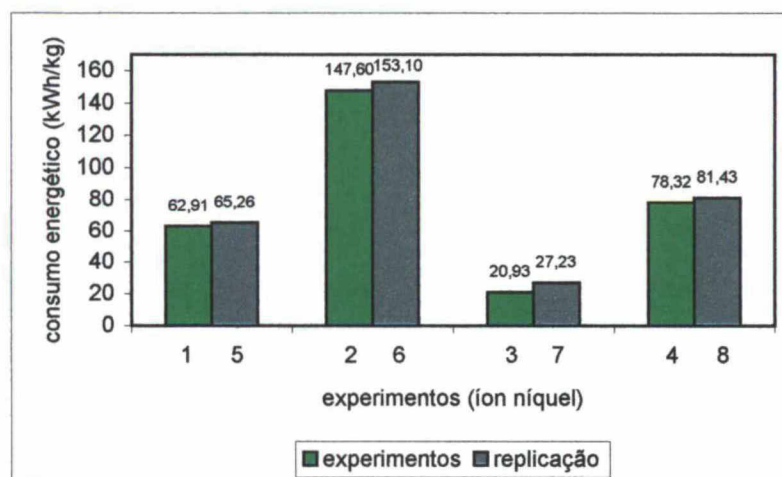


FIGURA 4.23 - RESULTADO DO CONSUMO ENERGÉTICO PARA O ÍON NÍQUEL



Os valores do consumo energético para a recuperação dos íons chumbo e cobre foram baixos, 2,21 e 0,87 kWh/kg, respectivamente, o que já era esperado devido aos altos valores obtidos para a eficiência de corrente.

Os maiores valores do consumo energético foram obtidos para a recuperação do íon níquel, pois correspondem as baixas eficiências de corrente em virtude do que já foi explicado anteriormente.

Com os dados do consumo energético pode ser feito o cálculo do custo energético para recuperação dos metais utilizando reator eletroquímico para efeito de comparação com o preço de venda destes metais no mercado. Para isto, utilizam-se os dados obtidos para a melhor condição de eficiência de corrente e consumo energético.

O preço da energia segundo a ANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica) para a classe industrial é de R\$ 98,78/MWh. Utilizando o reator eletroquímico para a recuperação dos íons chumbo, cobre e níquel, o consumo energético foi de 2,21, 0,87 e 20,93 kWh.kg⁻¹, respectivamente. Portanto, o custo energético por quilograma de metal recuperado é de R\$ 0,22 para o chumbo, R\$ 0,09 para o cobre e R\$ 2,07 para o níquel. Segundo a empresa Votorantim Metais, o preço de venda do chumbo é em torno de R\$ 6,30/kg, do cobre é de R\$ 4,90/kg e do níquel é de R\$ 40,00/kg. Observa-se claramente a vantagem de recuperar estes metais de soluções diluídas, pois o custo é bem menor do que o valor encontrado comercialmente, sem contar a economia com a não necessidade da disposição final dos resíduos tóxicos.

4.2.2.1 Apresentação dos Resultados Segundo a Metodologia de Taguchi

4.2.2.1.1 Razão sinal-ruído (S/N) quanto menor-o-melhor

Para calcular a razão sinal-ruído utiliza-se a Equação 3.6, apresentada no capítulo anterior. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 4.10 para os íons

chumbo, cobre e níquel, sendo que estes valores estão representados nas Figuras 4.24, 4.25 e 4.26, respectivamente. Por exemplo, tendo os valores do consumo energético do primeiro experimento do íon chumbo e sua respectiva replicação, isto é, 7,26 kWh/kg e 7,07 kWh/kg, apresentados na Figura 4.21, aplica-se a Equação citada e obtém-se o valor -17,10 apresentado na Tabela abaixo. Utiliza-se este mesmo procedimento para os outros casos e assim se obtém a razão sinal-ruído para o consumo energético dos íons chumbo, cobre e níquel.

TABELA 4.10 – RAZÃO SINAL-RUÍDO (S/N) PARA CONSUMO ENERGÉTICO (CE)

Experimentos	Concentração inicial do íon	Densidade de corrente	Expansão do leito	S/N CE Chumbo	S/N CE Cobre	S/N CE Níquel
1 e 5	1	1	1	-17,10	-0,94	-36,13
2 e 6	1	2	2	-14,57	-3,94	-43,54
3 e 7	2	1	2	-6,93	0,78	-27,56
4 e 8	2	2	1	-14,29	-2,89	-38,05

FIGURA 4.24 – RAZÃO SINAL-RUÍDO PARA CONSUMO ENERGÉTICO DO ÍON CHUMBO

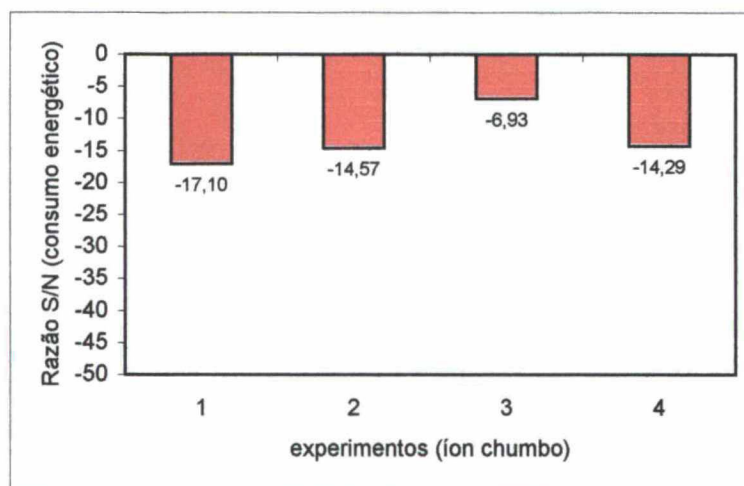


FIGURA 4.25 - RAZÃO SINAL-RUÍDO PARA CONSUMO ENERGÉTICO DO ÍON COBRE

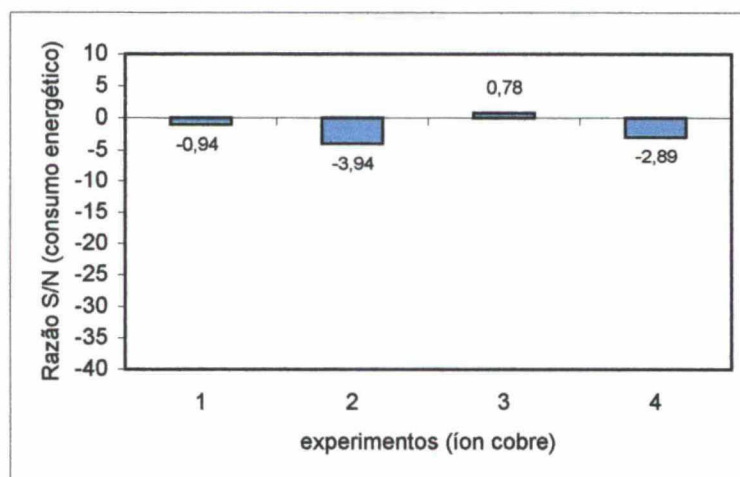
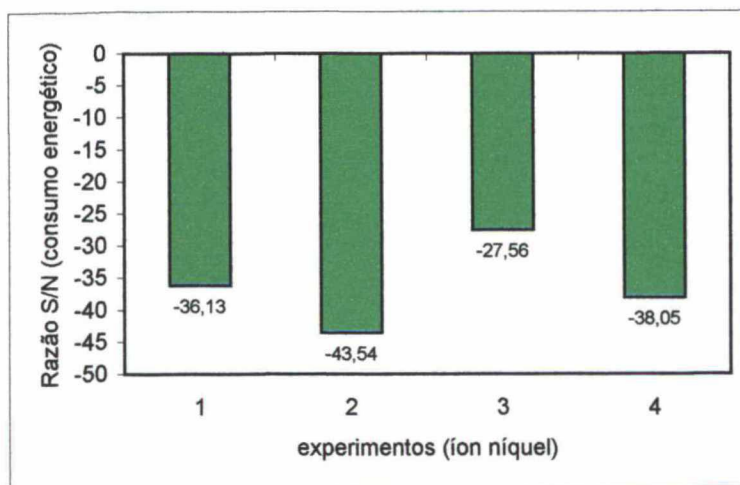


FIGURA 4.26 - RAZÃO SINAL-RUÍDO PARA CONSUMO ENERGÉTICO DO ÍON NÍQUEL



O próximo passo é realizar a análise das médias, discutida no item 3.2.3.1. Este cálculo é realizado com base nos valores da razão sinal-ruído mostrados na Tabela anterior. Por exemplo, para o caso do nível 1 do fator concentração do íon chumbo os valores da razão sinal-ruído para o consumo energético são $-17,10$ e $-14,54$, cuja média é $-15,84$. Seguindo este mesmo procedimento para os níveis 1 e 2 dos fatores concentração do íon, densidade de corrente e expansão do leito para os íons chumbo, cobre e níquel monta-se a Tabela 4.11.

TABELA 4.11 – MÉDIA DA RAZÃO SINAL-RUÍDO (S/N) PARA CONSUMO ENERGÉTICO (CE)

Fatores	Níveis	Média S/N CE Chumbo	Média S/N CE Cobre	Média S/N CE Níquel
Concentração inicial do íon	1	-15,84	-2,44	-39,84
	2	-10,61	-1,05	-32,80
Densidade de corrente	1	-12,02	-0,08	-31,85
	2	-14,43	-3,42	-40,79
Expansão do leito	1	-15,70	-1,91	-37,09
	2	-10,75	-1,58	-35,55

Os valores da Tabela acima estão apresentados graficamente nas Figuras 4.27, 4.28 e 4.29 para os íons chumbo, cobre e níquel, respectivamente.

FIGURA 4.27 - MÉDIA DA RAZÃO SINAL-RUÍDO PARA CONSUMO ENERGÉTICO vs. FATORES (ÍON CHUMBO)

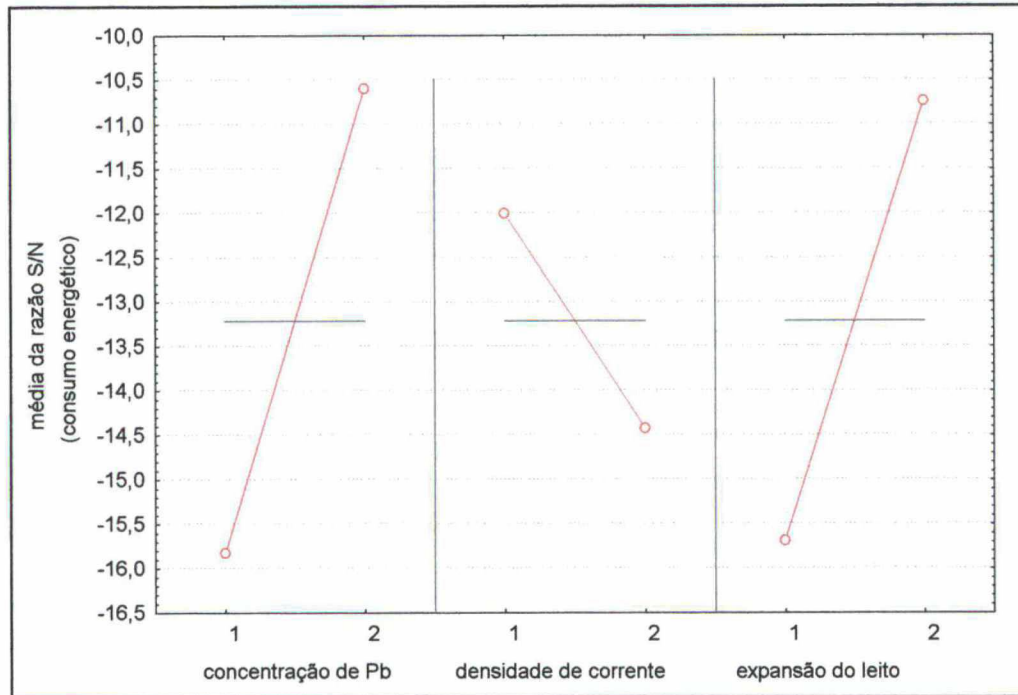


FIGURA 4.28 - MÉDIA DA RAZÃO SINAL-RUÍDO PARA CONSUMO ENERGÉTICO vs. FATORES (ÍON COBRE)

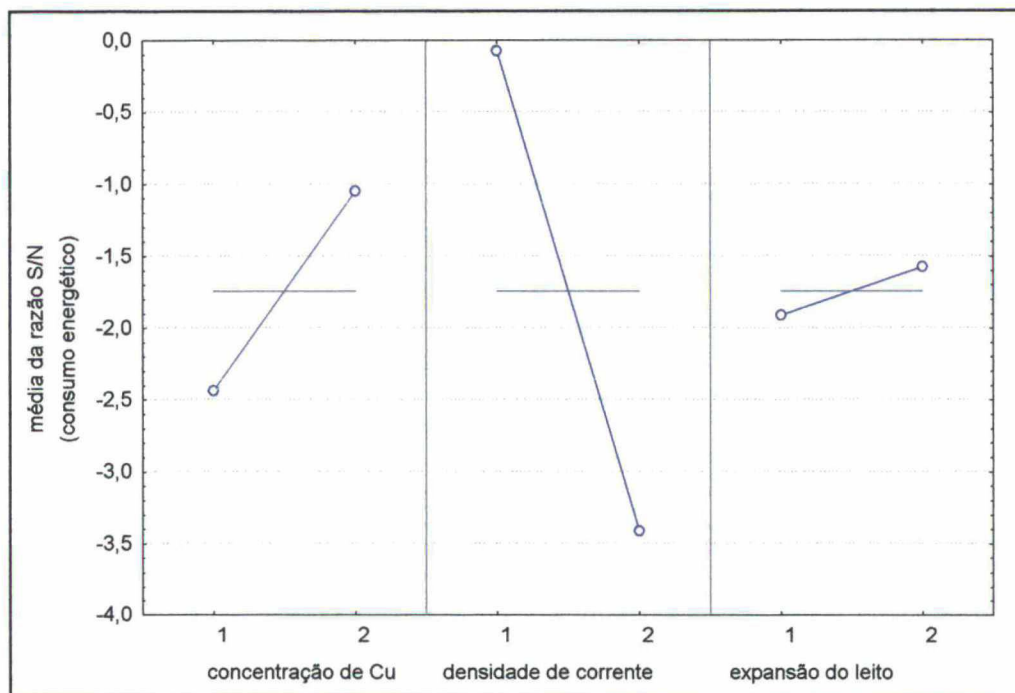
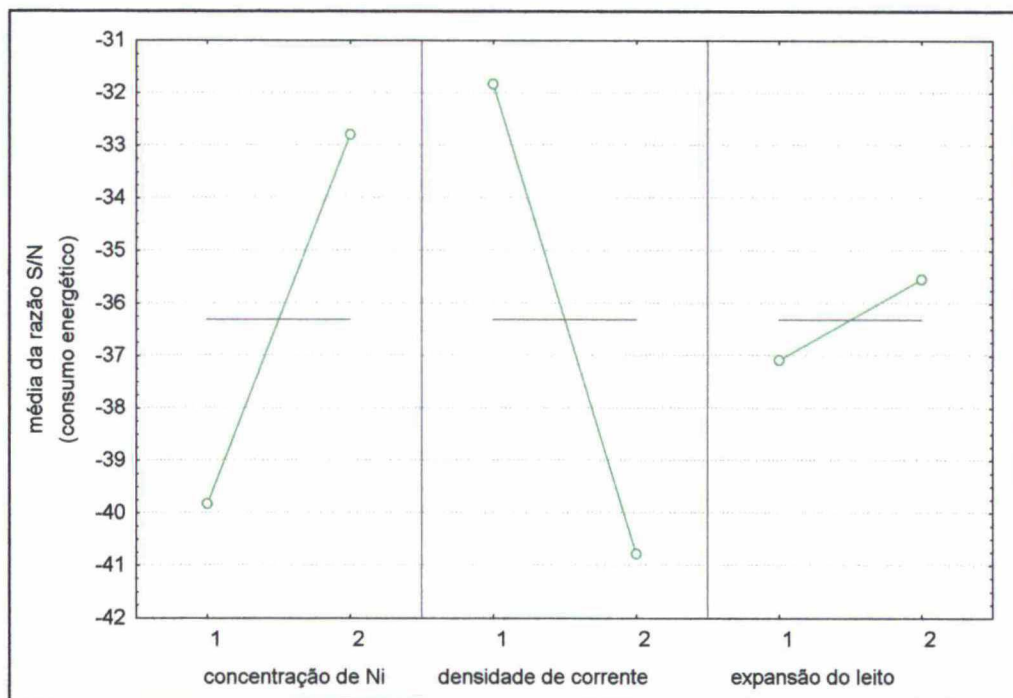


FIGURA 4.29 – MÉDIA DA RAZÃO SINAL-RUÍDO PARA CONSUMO ENERGÉTICO vs. FATORES (ÍON NÍQUEL)



Quanto maior a razão sinal-ruído menor é a função perda. Então, os maiores valores da média da razão sinal-ruído para os níveis adotados neste trabalho para cada fator maximizam esta relação.

Da Tabela 4.11 e tendo como exemplo o íon chumbo, observa-se que os maiores valores da média da razão sinal-ruído são -10,61 para o nível 2 do fator concentração do íon, -12,02 para o nível 1 do fator densidade de corrente e -10,75 para o nível 2 do fator expansão do leito.

Seguindo este mesmo procedimento para os íons cobre e níquel finalmente chega-se à Tabela 4.12, na qual estão apresentados os níveis de cada fator que maximizam a média da razão sinal-ruído (S/N) para os íons chumbo, cobre e níquel e, portanto, sendo esta a combinação ótima de um experimento para obter o mínimo consumo energético.

TABELA 4.12 – NÍVEIS DOS FATORES QUE MAXIMIZAM A RAZÃO SINAL-RUÍDO PARA O CONSUMO ENERGÉTICO PARA CADA ÍON

Fatores	Nível (íon chumbo)		Nível (íon cobre)		Nível (íon níquel)	
Concentração inicial do íon	2	(750 ppm)	2	(750 ppm)	2	(750 ppm)
Densidade de corrente	1	(0,04 A/cm ²)	1	(0,09 A/cm ²)	1	(0,09 A/cm ²)
Expansão do leito	2	(10% fluidizado)	2	(10% fluidizado)	2	(10% fluidizado)

4.2.2.2 Análise dos Resultados Segundo a Metodologia Taguchi

4.2.2.2.1 Íon chumbo

Conforme mostra a Figura 4.27, os fatores que mais influenciam o consumo energético para a recuperação do íon chumbo são a concentração do íon e a expansão do leito. A densidade de corrente é menos importante, ou seja, quase não ocorre diferença na eficiência de corrente quando se troca os níveis, talvez porque as correntes empregadas estejam abaixo da corrente limite.

Para a recuperação do íon chumbo de efluentes industriais é aconselhável utilizar o nível 2 para os fatores concentração do íon e expansão do leito, e nível 1 para a densidade de corrente, conforme mostra a Tabela 4.12 e a Figura 4.27, pois são os fatores que maximizam a média da razão sinal-ruído e portanto, minimizam as perdas. A escolha do nível 1 para o fator densidade de corrente comprova que ao optar por este nível o consumo energético diminui, como suposto anteriormente quando analisado a resposta eficiência de corrente.

4.2.2.2.2 Íon cobre

Para a recuperação do íon cobre, os fatores que mais influenciam o consumo energético são a densidade de corrente seguida da concentração do íon, conforme mostra a Figura 4.28. O fator expansão do leito exerce pouca influência sobre esta resposta. Isto pode ser explicado devido ao fato de estar trabalhando em uma expansão que favoreça tanto o transporte de massa como o transporte de carga.

Conforme mostra a Tabela 4.12 e a Figura 4.28, os níveis dos fatores que maximizam a média da razão sinal-ruído e, portanto, minimizam o consumo energético são: nível 2 para o fator concentração do íon, nível 1 para o fator densidade de corrente e nível 2 para o fator expansão do leito, o que também foi observado para a resposta eficiência de corrente.

4.2.2.2.3 Íon níquel

Dentre os três íons estudados, a recuperação do íon níquel consumiu maior energia. Os fatores que mais influenciam nesta resposta são a concentração do íon e a densidade de corrente. O fator que menos influencia no consumo energético é a expansão do leito, como mostra a Figura 4.29.

Os níveis dos fatores que maximizam a média da razão sinal-ruído para a resposta consumo energético na recuperação do íon níquel são os mesmos que para o íon cobre, nível 2 para os fatores concentração do íon e expansão do leito e nível 1 para densidade de corrente, conforme mostra a Tabela 4.12 e a Figura 4.29, o que também foi observado para a resposta eficiência de corrente.

4.2.2.3 Apresentação da Análise da Variância (Quadro ANOVA)

Através do procedimento explicado no capítulo 3 e utilizando um programa computacional obtém-se o quadro da ANOVA para a resposta consumo energético, o qual está apresentado nas Tabelas 4.13, 4.14 e 4.15 para os íons chumbo, cobre e níquel, respectivamente.

TABELA 4.13 – QUADRO ANOVA PARA CONSUMO ENERGÉTICO DO ÍON CHUMBO

	Soma dos quadrados (SQ)	Graus de liberdade	Quadrado médio (QM)	Estatística F	rho %	Valor -p
Concentração inicial do íon	13,08	1	13,08	2114,20	51,94	0,000001
Densidade de corrente	0,67	1	0,67	107,80	2,63	0,000486
Expansão do leito	11,40	1	11,40	1842,47	45,26	0,000002
Erro	0,02	4	0,01		0,17	
Total	25,17	7	3,60			

TABELA 4.14 - QUADRO ANOVA PARA CONSUMO ENERGÉTICO DO ÍON COBRE

	Soma dos quadrados (SQ)	Graus de liberdade	Quadrado médio (QM)	Estatística F	rho %	Valor -p
Concentração inicial do íon	0,0722	1	0,0722	22,92	13,11	0,008727
Densidade de corrente	0,4418	1	0,4418	140,25	83,27	0,000291
Expansão do leito	0,0002	1	0,0002	0,0635	0,04	0,813477
Erro	0,0126	4	0,00315		3,58	
Total	0,53	7	0,08			

TABELA 4.15 - QUADRO ANOVA PARA CONSUMO ENERGÉTICO DO ÍON NÍQUEL

	Soma dos quadrados (SQ)	Graus de liberdade	Quadrado médio (QM)	Estatística F	rho %	Valor-p
Concentração inicial do íon	6086,35	1	6086,35	559,08	36,38	0,000018
Densidade de corrente	10111,84	1	10111,84	928,86	60,48	0,000007
Expansão do leito	459,65	1	459,65	42,22	2,69	0,002724
Erro	43,55	4	10,89		0,46	
Total	16701,39	7	2388,91			

4.2.2.4 Análise do Quadro ANOVA

Esta análise é igual a que foi realizada para a resposta eficiência de corrente. Portanto, os fatores das Tabelas 4.13, 4.14 e 4.15 que possuem valores da estatística F acima de 7,71 podem ter os seus níveis sendo considerados como significativos, isto é, existe diferença entre escolher o nível 1 ou 2 para estes fatores. Se esta diferença existe, então, pode-se dizer também que o fator é significativo, tal fato é confirmado pelo valor-p. Se o valor-p for menor que 0,05 então o fator é significativo. Já a percentagem rho diz qual fator possui maior ou menor importância para a soma dos quadrados dos desvios em relação à média. Agora será feita uma análise detalhada do quadro ANOVA para cada um dos íons estudados.

4.2.2.4.1 Íon chumbo

Analisando a Tabela 4.13 do íon chumbo observa-se que todos os fatores são significativos, pois os valores da estatística F estão acima de 7,71 e os valores-p são menores que 0,05. Porém, nota-se que os valores de F para os fatores concentração do íon (2114,20) e expansão do leito (1842,47) são bem maiores do que para o fator densidade de corrente (107,80), o que demonstra que aqueles são bem mais significativos do que este, conforme exposto no item 4.2.2.2.1.

Observando a percentagem rho chega-se a conclusão que o fator mais significativo para a recuperação do chumbo no que diz respeito ao consumo energético é a concentração do íon, isto é, a contribuição deste fator para a soma dos quadrados

dos desvios em relação à média é de 51,94%.

4.2.2.4.2 Íon cobre

Analisando a Tabela 4.14 do íon cobre observa-se que os níveis dos fatores concentração do íon e densidade de corrente são significativos ao passo que o nível do fator expansão do leito não tem significância, uma vez que o valor da estatística F é menor do que 7,71 e o valor-p é maior que 0,05. Este resultado também reafirma o que foi exposto no item 4.2.2.2.2.

A percentagem rho mostra que o fator densidade de corrente é o fator mais significativo para o consumo energético na recuperação do cobre, isto é, a contribuição deste fator para a soma dos quadrados dos desvios em relação à média é de 83,27%, transformando-se na variável fundamental.

4.2.2.4.3 Íon níquel

A mesma análise pode ser feita para a Tabela 4.15 do íon níquel, porém aqui os níveis de todos os fatores são significativos, já que para todos os fatores os valores da estatística F são maiores que 7,71 e os valores-p menores que 0,05. Porém, pode-se observar que o nível do fator expansão do leito é menos significativo do que os outros, o que também reafirma o exposto no item 4.2.2.2.3.

O parâmetro rho indica que o fator densidade de corrente é o fator mais significativo para o consumo energético na recuperação do níquel, isto é, sua contribuição é de 60,48% para a soma dos quadrados dos desvios em relação à média.

4.2.2.5 Apresentação da Interação Entre Fatores

O cálculo da interação entre os fatores é realizado utilizando os próprios valores coletados no experimento, já apresentados nas Figuras 4.21, 4.22 e 4.23. Por exemplo, da Figura 4.21 calcula-se a média entre o valor do consumo energético do

experimento número 1 e de sua replicação, cujos valores são 7,26 e 7,07 kWh/kg, respectivamente, sendo a média igual a 7,17 kWh/kg. A Tabela 4.16 apresenta a média dos valores de eficiência de corrente obtidos seguindo este mesmo procedimento para o restante dos experimentos.

TABELA 4.16 –CONSUMO ENERGÉTICO (CE) MÉDIO OBTIDO PELA REPLICAÇÃO DOS EXPERIMENTOS

Experimentos	Concentração inicial do íon	Densidade de corrente	Expansão do leito	CE médio chumbo (kWh/kg)	CE médio cobre (kWh/kg)	CE médio níquel (kWh/kg)
1 e 5	1	1	1	7,17	1,12	64,09
2 e 6	1	2	2	5,36	1,58	150,35
3 e 7	2	1	2	2,22	0,92	24,08
4 e 8	2	2	1	5,19	1,40	79,88

Utilizando os valores apresentados na Tabela anterior para o consumo energético médio e com a ajuda de um programa computacional, têm-se os gráficos (Figuras 4.30, 4.31 e 4.32) que representam se há ou não interação entre os fatores. Nestes gráficos o fator concentração do íon é representado pela letra A, o fator densidade de corrente pela letra B e o fator expansão do leito pela letra C. Os níveis são representados pelos números 1 e 2.

FIGURA 4.30 - INTERAÇÃO ENTRE OS FATORES PARA O CONSUMO ENERGÉTICO DO ÍON CHUMBO

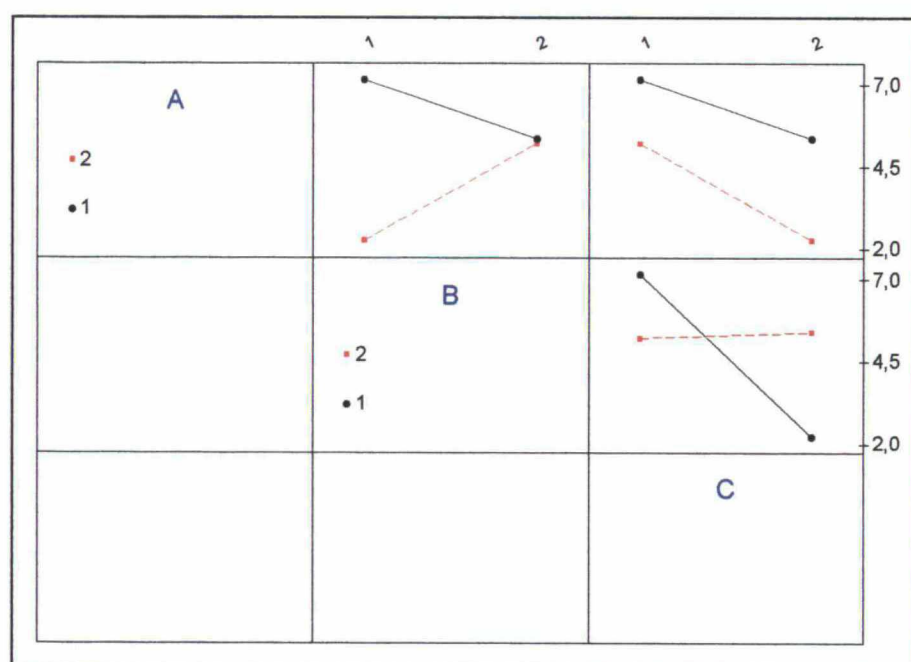


FIGURA 4.31 - INTERAÇÃO ENTRE OS FATORES PARA O CONSUMO ENERGÉTICO DO ÍON COBRE

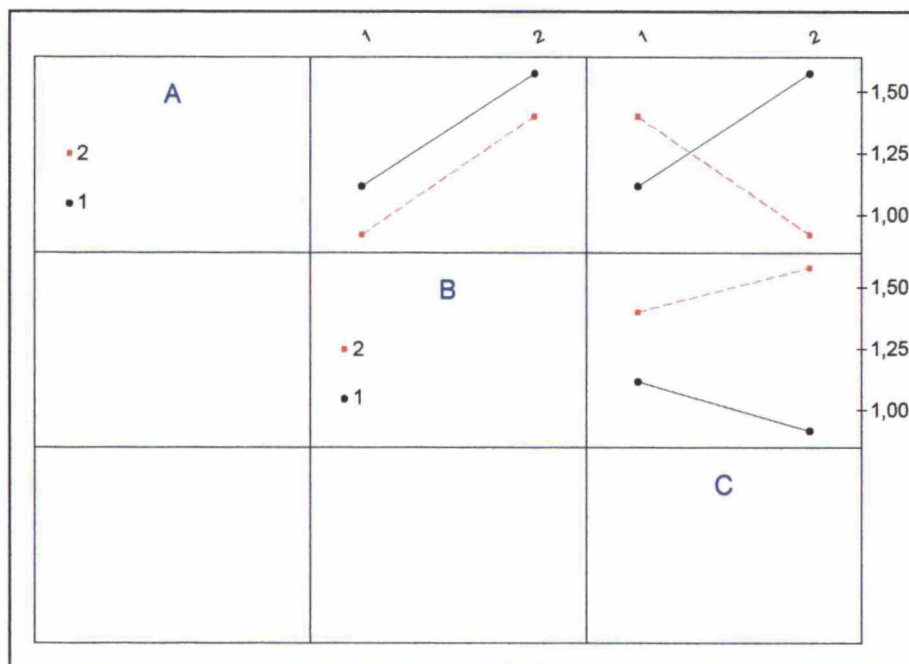
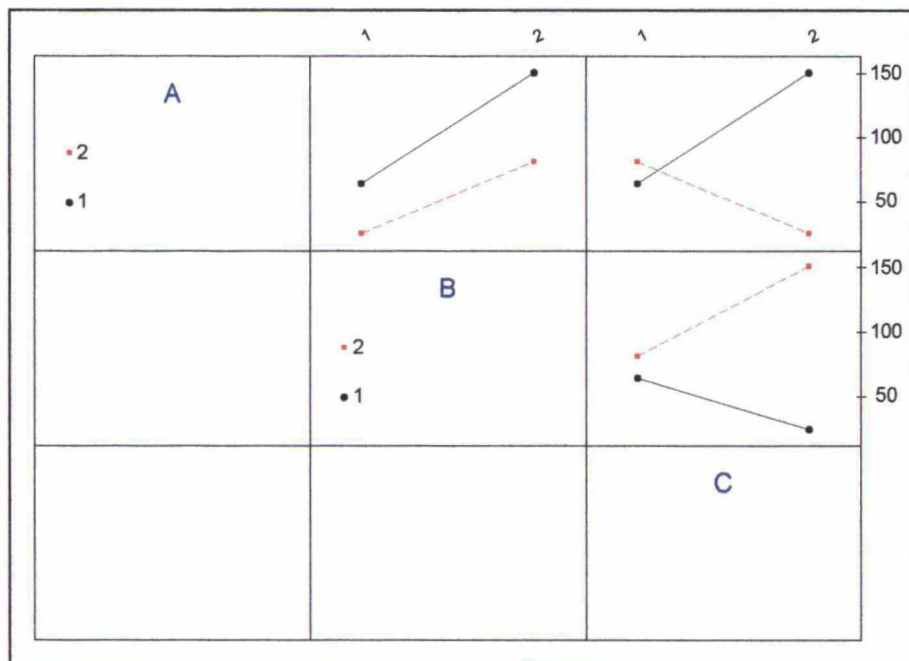


FIGURA 4.32 - INTERAÇÃO ENTRE OS FATORES PARA O CONSUMO ENERGÉTICO DO ÍON NIQUEL



4.2.2.6 Análise da Interação Entre Fatores

A análise da interação entre os fatores é realizada observando as Figuras do item anterior. Como já mencionado, quando as linhas se cruzam é porque existe interação entre os fatores, caso contrário, não existe interação.

4.2.2.6.1 Íon chumbo

Observando a Figura 4.30, nota-se que há interação entre os fatores A e B (concentração do íon e densidade de corrente), e entre os fatores B e C (densidade de corrente e expansão do leito). Entre os fatores A e C não existe interação.

4.2.2.6.2 Íon cobre

Observando a Figura 4.31, nota-se que há interação principalmente entre os fatores A e C, isto é, concentração do íon e expansão do leito.

4.2.2.6.3 Íon níquel

Observando a Figura 4.32, nota-se que há interação entre os fatores A e C (concentração do íon e expansão do leito) e entre os fatores B e C (densidade de corrente e expansão do leito).

4.2.3 RESUMO DOS RESULTADOS ESTATÍSTICOS

A Tabela 4.17 apresenta um resumo das análises estatísticas realizadas.

TABELA 4.17 – RESUMO DAS ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Íon metálico	Resposta	Média da razão S/N	Anova	Interação
Chumbo	Eficiência de corrente	Concentração do íon	F - Concentração do íon e expansão do leito	Concentração do íon vs. densidade de corrente
		Expansão do leito	Rho – Expansão do leito	Densidade de corrente vs. expansão do leito
	Consumo energético	Concentração do íon	F - Concentração do íon e expansão do leito	Concentração do íon vs. densidade de corrente
		Expansão do leito	Rho – Concentração do íon	Densidade de corrente vs. expansão do leito
Cobre	Eficiência de corrente	Concentração do íon	F – Concentração do íon e densidade de corrente	Concentração do íon vs. expansão do leito
		Densidade de corrente	Rho – Densidade de corrente	
	Consumo energético	Concentração do íon	F - Concentração do íon e densidade de corrente	Concentração do íon vs. expansão do leito
		Densidade de corrente	Rho – Densidade de corrente	
Níquel	Eficiência de corrente	Concentração do íon	F – Concentração do íon e densidade de corrente	Concentração do íon vs. expansão
		Densidade de corrente	Rho – Concentração do íon e densidade de corrente	Densidade de corrente vs. expansão
	Consumo energético	Concentração do íon	F – Concentração do íon e densidade de corrente	Concentração do íon vs. expansão
		Densidade de corrente	Rho – Densidade de corrente	Densidade de corrente vs. expansão

Através da Tabela anterior pode-se observar que os fatores influenciam a recuperação dos íons de forma diferente. Por isso é importante estudar a cinética da reação de deposição de cada íon.

4.3 CINÉTICA DAS REAÇÕES

Neste item é feita uma análise dos resultados experimentais relativos às taxas de reação analisando o comportamento cinético do leito utilizado para soluções com concentrações diferentes e com diferentes íons (chumbo, cobre e níquel) em relação ao mecanismo da reação de deposição do íon metálico estar controlado por transporte de massa. O conhecimento da taxa média de reação fica, portanto, dependendo do conhecimento de k_m , que é o coeficiente de transporte de massa. A partir deste, pode-se calcular a espessura da camada difusiva.

A fim de confrontar os resultados, o coeficiente de transporte de massa será calculado de três maneiras diferentes:

- utilizando o modelo, o qual prevê que a reação esteja controlada pelo transporte de massa;
- através de correlações da literatura;
- através do coeficiente angular proveniente da regressão linear dos valores experimentais da distribuição da concentração em função do tempo.

4.3.1 UTILIZAÇÃO DO MODELO PARA ESTABELECE O MECANISMO DE REAÇÃO

Utilizando a Equação 3.14, vista no capítulo anterior, pode-se calcular o coeficiente de transporte de massa para cada experimento e através da Equação 2.30 pode-se calcular a espessura da camada limite, cujos resultados estão apresentados na Tabela 4.18. Os dados utilizados para estes cálculos encontram-se no Anexo 3.

TABELA 4.18 - MODELO

Íon metálico	Concentração inicial do íon (ppm)	Densidade de corrente (A/cm^2)	Expansão do leito (%)	Coeficiente de transporte de massa médio (m/s)	Espessura da camada difusiva (mm)
Chumbo	500	0,04	fixo	5,64E-06	fixo
	500	0,06	10% fluidizado	1,31E-05	0,3142
	750	0,04	10% fluidizado	1,35E-05	fluidizado
	750	0,06	fixo	7,30E-06	0,1506
Cobre	500	0,09	fixo	5,95E-06	fixo
	500	0,14	10% fluidizado	7,54E-06	0,0959
	750	0,09	10% fluidizado	4,60E-06	fluidizado
	750	0,14	fixo	6,50E-06	0,1051
Níquel	500	0,09	fixo	3,97E-06	fixo
	500	0,14	10% fluidizado	3,87E-06	0,1508
	750	0,09	10% fluidizado	1,43E-06	fluidizado
	750	0,14	fixo	3,53E-06	0,1277

4.3.2 UTILIZAÇÃO DAS CORRELAÇÕES

A determinação do coeficiente de transporte de massa (k_m) é necessária para estabelecer o tipo de mecanismo de reação da deposição do íon metálico. Portanto,

nesta seção serão apresentados os resultados da obtenção deste coeficiente através de correlações citadas na literatura que representem o sistema de trabalho envolvido. Serão utilizadas as correlações de DWIVEDI e UPADHYAY (1977), PLETCHER e WALSH (1990) e SCHWAB (20003).

4.3.2.1 Correlação de DWIVEDI e UPADHYAY (1977)

Através da Equação 3.15 do capítulo anterior pode-se calcular coeficiente de transporte de massa para cada experimento utilizando a correlação de DWIVEDI e UPADHYAY (1977) e através da Equação 2.30 pode-se calcular a espessura da camada limite, cujos resultados estão apresentados na Tabela 4.19. Os dados utilizados para estes cálculos encontram-se no Anexo 3.

TABELA 4.19 - CORRELAÇÃO DE DWIVEDI E UPADHYAY (1977)

Íon metálico	Concentração inicial do íon (ppm)	Densidade de corrente (A/cm^2)	Expansão do leito (%)	Coeficiente de transporte de massa médio (m/s)	Espessura da camada difusiva (mm)
Chumbo	500	0,04	fixo	2,04E-04	fixo
	500	0,06	10% fluidizado	2,10E-04	0,0103
	750	0,04	10% fluidizado	2,11E-04	fluidizado
	750	0,06	fixo	1,85E-04	0,0095
Cobre	500	0,09	fixo	7,90E-05	fixo
	500	0,14	10% fluidizado	8,59E-05	0,0075
	750	0,09	10% fluidizado	8,21E-05	fluidizado
	750	0,14	fixo	8,17E-05	0,0071
Níquel	500	0,09	fixo	8,27E-05	fixo
	500	0,14	10% fluidizado	8,29E-05	0,0085
	750	0,09	10% fluidizado	4,51E-05	fluidizado
	750	0,14	fixo	5,55E-05	0,0096

4.3.2.2 Correlação PLETCHER e WALSH (1990)

Através da Equação 3.16 do capítulo anterior é possível calcular coeficiente de transporte de massa para cada experimento utilizando a correlação de PLETCHER e WALSH (1990) para reator de leito fluidizado e através da Equação 2.30 pode-se calcular a espessura da camada limite, cujos resultados estão apresentados na Tabela 4.20. Os dados utilizados para estes cálculos encontram-se no Anexo 3.

TABELA 4.20 - CORRELAÇÃO DE PLETCHER E WALSH (1990)

Íon metálico	Concentração inicial do íon (ppm)	Densidade de corrente (A/cm^2)	Expansão do leito (%)	Coefficiente de transporte de massa médio (m/s)	Espessura da camada difusiva (mm)
Chumbo	500	0,04	fixo	3,31E-04	fixo
	500	0,06	10% fluidizado	2,98E-04	0,0063
	750	0,04	10% fluidizado	2,99E-04	fluidizado
	750	0,06	fixo	3,06E-04	0,0067
Cobre	500	0,09	fixo	1,31E-04	fixo
	500	0,14	10% fluidizado	1,23E-04	0,0045
	750	0,09	10% fluidizado	1,19E-04	fluidizado
	750	0,14	fixo	1,35E-04	0,0049
Níquel	500	0,09	fixo	1,34E-04	fixo
	500	0,14	10% fluidizado	1,18E-04	0,0050
	750	0,09	10% fluidizado	7,03E-05	fluidizado
	750	0,14	fixo	9,57E-05	0,0064

Observa-se que os valores obtidos para a espessura da camada difusiva estão na mesma ordem de grandeza e de acordo com outros pesquisadores [RAJESHWAR e IBÁÑEZ (1997), PONTE (1998)] que obtiveram valores em torno de 0,0064 a 0,0067 mm utilizando reator de leito fluidizado. Portanto, pode-se considerar estes valores como sendo os mais viáveis para o tipo de sistema estudado.

4.3.2.3 Correlação de SCHWAB (2003)

Através da Equação 3.20 do capítulo anterior é possível calcular o coeficiente de transporte de massa para cada experimento utilizando a correlação de SCHWAB (2003) e através da Equação 2.30 pode-se calcular a espessura da camada limite, cujos resultados estão apresentados na Tabela 4.21. Os dados utilizados para estes cálculos encontram-se no Anexo 3.

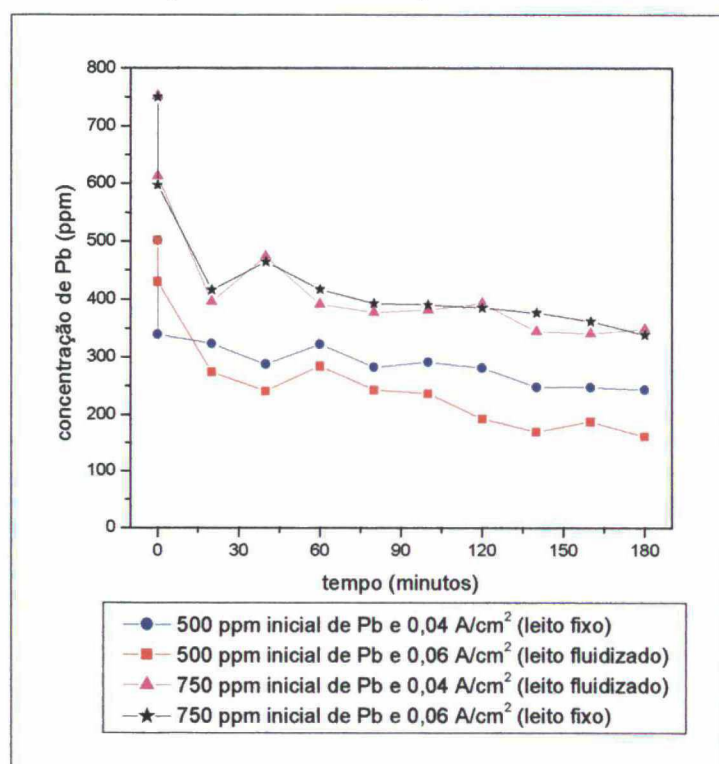
TABELA 4.21- CORRELAÇÃO DE SCHWAB (2003)

Íon metálico	Concentração inicial do íon (ppm)	Densidade de corrente (A/cm^2)	Expansão do leito (%)	Coefficiente de transporte de massa médio (m/s)	Espessura da camada difusiva (mm)
Chumbo	500	0,04	fixo	3,04E-05	fixo
	500	0,06	10% fluidizado	3,75E-05	0,0731
	750	0,04	10% fluidizado	3,80E-05	fluidizado
	750	0,06	fixo	2,49E-05	0,0530
Cobre	500	0,09	fixo	9,61E-06	fixo
	500	0,14	10% fluidizado	1,32E-05	0,0603
	750	0,09	10% fluidizado	1,20E-05	fluidizado
	750	0,14	fixo	1,03E-05	0,0477
Níquel	500	0,09	fixo	1,23E-05	fixo
	500	0,14	10% fluidizado	1,42E-05	0,0774
	750	0,09	10% fluidizado	3,81E-06	fluidizado
	750	0,14	fixo	5,18E-06	0,0938

4.3.3 UTILIZAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO

As Figuras 4.33, 4.35 e 4.36 mostram, respectivamente, a distribuição da concentração dos íons chumbo, cobre e níquel em função do tempo, observando que existe um decréscimo da concentração dos íons com relação ao tempo.

FIGURA 4.33 – DISTRIBUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CHUMBO EM FUNÇÃO DO TEMPO



Foi escolhido um dos experimentos da Figura anterior para demonstrar que a concentração de chumbo chega a zero.

FIGURA 4.34 – DISTRIBUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CHUMBO EM FUNÇÃO DO TEMPO (500 ppm)

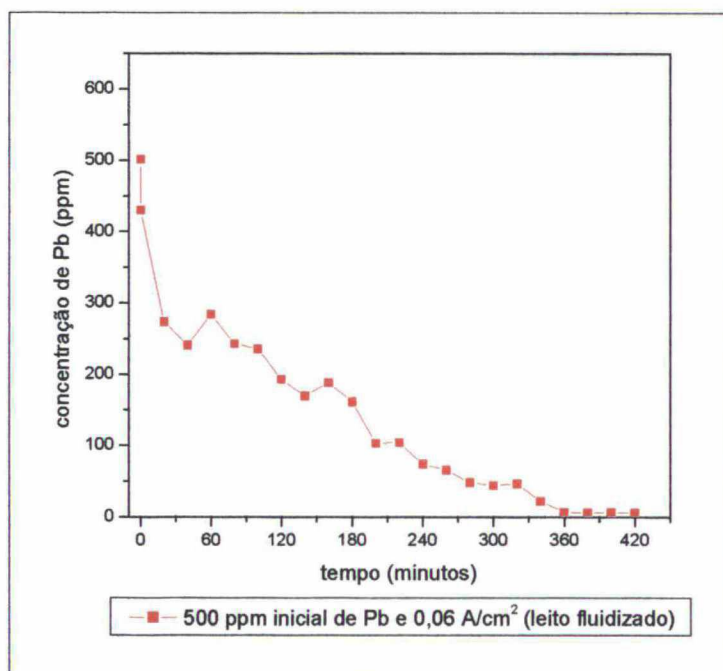


FIGURA 4.35 - DISTRIBUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE COBRE EM FUNÇÃO DO TEMPO

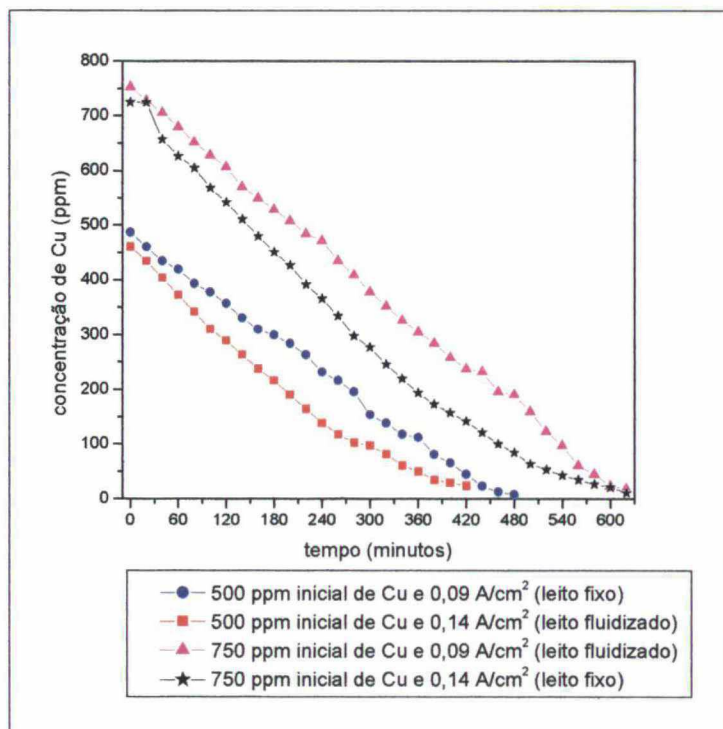
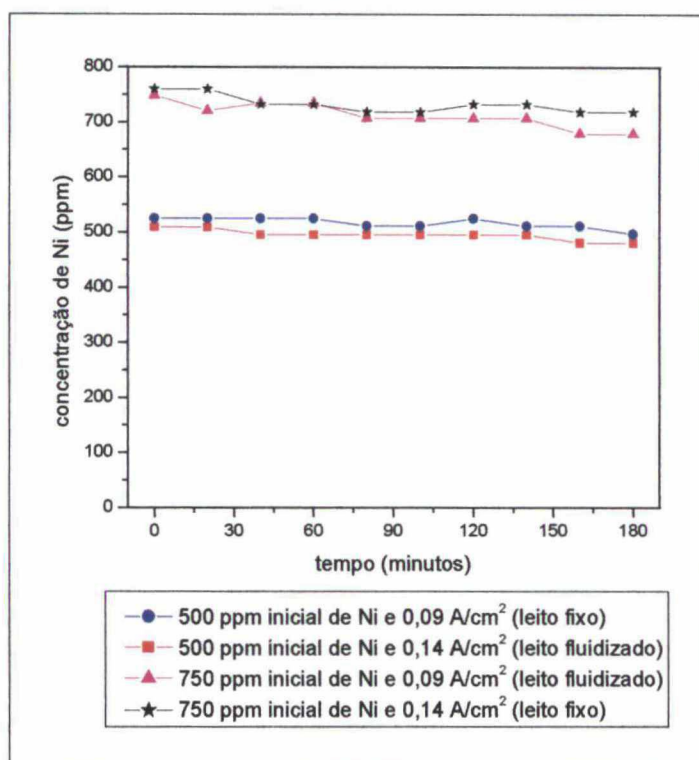


FIGURA 4.36 - DISTRIBUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NÍQUEL EM FUNÇÃO DO TEMPO



Para calcular o coeficiente de transporte de massa as curvas de concentração do íon chumbo, Figura 4.33, íon cobre, Figura 4.35, e íon níquel, Figura 4.36, foram linearizadas empregando-se a equação 3.26, o que resulta nas Figuras 4.37, 4.38 e 4.39 que mostram os gráficos $\ln[C(t)/C(0)]$ em função do tempo para os íons chumbo, cobre e níquel, respectivamente, cujos valores dos coeficientes (linear, angular e correlação linear) encontram-se no Anexo 3.

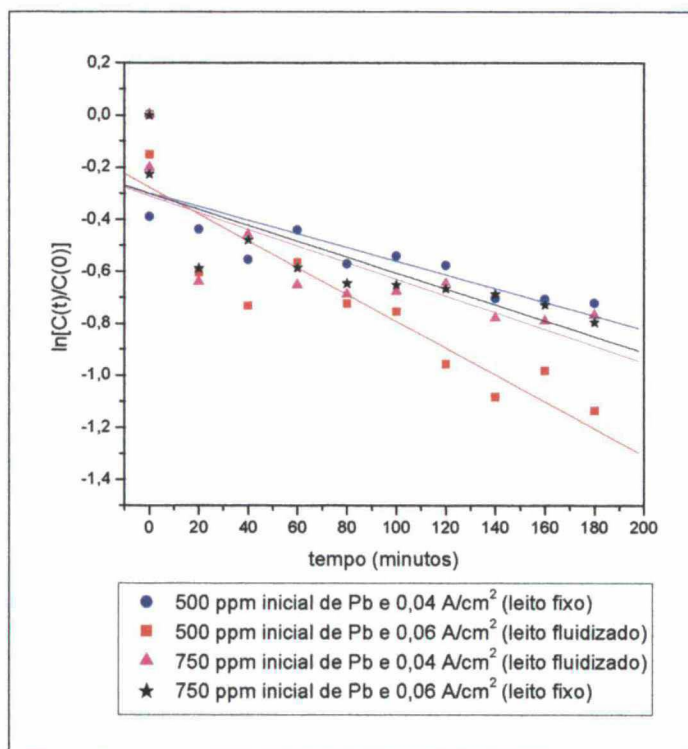
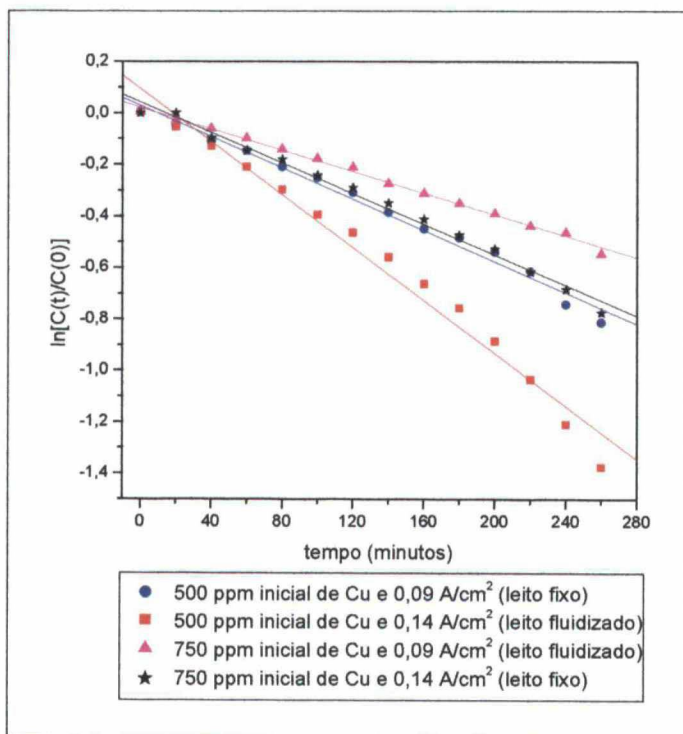
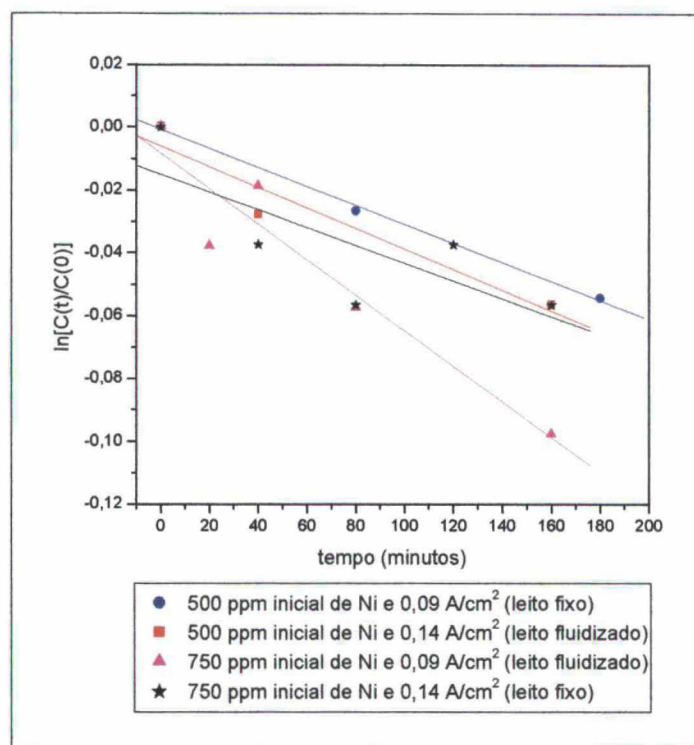
FIGURA 4.37 – $\ln[C(t)/C(0)]$ EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA O ÍON CHUMBOFIGURA 4.38 – $\ln[C(t)/C(0)]$ EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA O ÍON COBRE

FIGURA 4.39 - $\ln[C(t)/C(0)]$ EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA O ÍON NÍQUEL

A Tabela 4.22 apresenta os valores encontrados para o coeficiente de transporte de massa e a espessura da camada limite, a qual foi calculada pela Equação 2.30. Os dados utilizados para estes cálculos encontram-se no Anexo 3.

TABELA 4.22 - DISTRIBUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO

Íon metálico	Concentração inicial do íon (ppm)	Densidade de corrente (A/cm^2)	Expansão do leito (%)	Coeficiente de transporte de massa médio (m/s)	Espessura da camada difusiva (mm)
Chumbo	500	0,04	fixo	2,88E-04	fixo
	500	0,06	10% fluidizado	5,14E-04	0,0065
	750	0,04	10% fluidizado	3,19E-04	fluidizado
	750	0,06	fixo	3,36E-04	0,0051
Cobre	500	0,09	fixo	3,32E-04	fixo
	500	0,14	10% fluidizado	5,13E-04	0,0018
	750	0,09	10% fluidizado	2,08E-04	fluidizado
	750	0,14	fixo	3,25E-04	0,0020
Níquel	500	0,09	fixo	3,32E-05	fixo
	500	0,14	10% fluidizado	3,27E-05	0,0018
	750	0,09	10% fluidizado	5,64E-05	fluidizado
	750	0,14	fixo	3,10E-05	0,0014

No item a seguir serão apresentados e discutidos os valores obtidos para a espessura da camada difusiva (δ) calculados através do modelo, das correlações e da distribuição da concentração em função do tempo.

4.3.4 ANÁLISE DOS MÉTODOS UTILIZADOS

A Tabela 4.23 apresenta os valores obtidos para a espessura da camada difusiva (δ) para cada íon estudado, utilizando leito fixo e 10 % de fluidização.

TABELA 4.23 – TABELA RESUMO DA ESPESSURA DA CAMADA DIFUSIVA (δ)

	Expansão do leito	Íon chumbo δ (mm)	Íon cobre δ (mm)	Íon níquel δ (mm)
Modelo	fixo	0,3142	0,0959	0,1508
	10 % fluidizado	0,1506	0,1051	0,1277
Dwivedi e Upadhyay	fixo	0,0103	0,0075	0,0085
	10 % fluidizado	0,0095	0,0071	0,0096
Pletcher e Walsh	fixo	0,0063	0,0045	0,0050
	10 % fluidizado	0,0067	0,0059	0,0064
Schwab	fixo	0,0731	0,0603	0,0774
	10 % fluidizado	0,0530	0,0477	0,0938
Coefficiente angular	fixo	0,0065	0,0018	0,0018
	10 % fluidizado	0,0051	0,0020	0,0014

Nota-se que os valores da espessura da camada difusiva calculados através do modelo (Equação 3.14) são muito maiores do que os calculados pelos outros métodos. Além disso, os valores da espessura da camada difusiva calculados experimentalmente, isto é, utilizando o valor do coeficiente angular obtido pela linearização do gráfico $\ln [C(t)/C(0)]$ em função do tempo estão bem mais próximos dos valores encontrados utilizando as correlações do que utilizando o modelo. Isto demonstra que o modelo escolhido não representa de forma satisfatória o mecanismo de reação que está ocorrendo no interior do reator e que outros fatores, além do transporte de massa, estão influenciando a reação, como por exemplo, o transporte de carga.

Observa-se também que os valores da espessura da camada difusiva obtidos a partir do coeficiente angular e da correlação de Pletcher e Walsh estão mais em conformidade com os valores esperados, uma vez que a espessura desta camada é considerada como sendo em torno de 1 μm .

De acordo com a literatura, é esperado que o valor da espessura da camada difusiva para o leito fixo seja maior do que para o leito fluidizado, pois com o aumento da velocidade do fluido esta espessura deve diminuir. Observando-se a Tabela anterior

pode-se notar que tal resultado foi encontrado para a maioria das situações. Uma explicação para que este resultado não tenha sido unânime é que provavelmente a utilização de 10 % de fluidização do leito promova uma variação na velocidade não muito significativa nestes casos.

4.4 EXPERIMENTO CONTENDO ÍONS COBRE E NÍQUEL

A Tabela 4.24 mostra as condições do experimento realizado durante 3 horas com uma solução contendo íons cobre e níquel, bem como as respostas encontradas para a eficiência de corrente e consumo energético, sendo que estes valores estão representados nas Figuras 4.40 e 4.41.

TABELA 4.24 –MISTURA DE ÍONS COBRE E NÍQUEL

Concentração inicial dos íons (ppm)	Densidade de corrente (A/cm^2)	Expansão do leito	Vazão (m^3/s)	Voltagem (V)	Massa removida em 3 horas (mg)	Eficiência de corrente (%)	Consumo energético (kWh/kg)
750 de Cu	0,09	10% fluidizado	81,06	17,36	978,8	19,7	0,96
750 de Ni					230,4	5,0	87,91

FIGURA 4.40 - RESULTADO DA EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA A MISTURA DE ÍONS

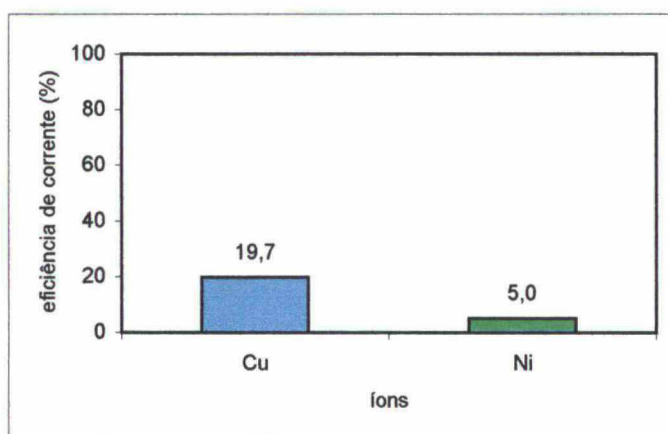
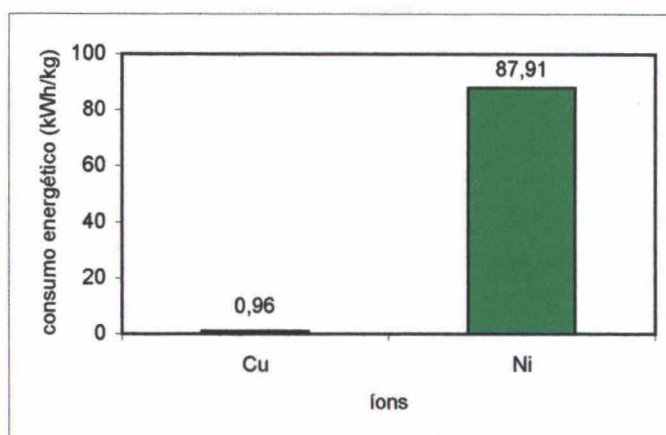


FIGURA 4.41 - RESULTADO DO CONSUMO ENERGÉTICO PARA A MISTURA DE ÍONS



4.4.1 ANÁLISE DO EXPERIMENTO CONTENDO ÍONS COBRE E NÍQUEL

No processo de recuperação dos íons cobre e níquel de uma solução contendo uma mistura destes dois íons foi observado um decréscimo elevado no valor da eficiência de corrente do sistema, tanto para o íon cobre como para o íon níquel. Isto pode ser explicado pelo fato do reator utilizado no experimento possuir zonas de dissolução, como visto anteriormente. Sendo assim, as partículas de cobre (catodo) que receberam como depósito uma liga de cobre e níquel, ao chegarem nesta região do reator onde ocorre dissolução, criam uma camada de óxido em sua superfície, característica dos depósitos de níquel. Desta forma estas partículas perdem a sua atividade, isto é, a capacidade de receberem um novo depósito de níquel ou de cobre e por isso a eficiência de sistema diminui.

BERNARDES et al. (2000) também observaram que a eficiência do sistema diminui ao misturar íons cobre e níquel.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

A análise e discussão dos resultados obtidos permitem as seguintes conclusões:

- A Metodologia de Taguchi mostrou-se bastante útil à medida que permitiu a obtenção de grande quantidade de informação com a realização de um número mínimo de experimentos;
- Constatou-se que realmente, como citado na literatura, o leito particulado pode apresentar ótima eficiência de corrente para reações de redução de íons metálicos de soluções diluídas quando operado em algumas condições particulares, principalmente para os íons chumbo e cobre;
- O reator eletroquímico de configuração de fluxos de corrente e eletrólito paralelos não se mostrou muito eficiente, nas condições estudadas, para a recuperação do íon níquel de soluções diluídas em virtude das zonas de dissolução existentes em seu leito;
- A obtenção de eficiências de corrente relativamente baixas (30,3 %) para a recuperação de íons níquel de soluções diluídas deve-se ao fato da formação de óxido estável na superfície da partícula quando a mesma atinge as zonas de dissolução do reator;
- Não há viabilidade de recuperar os íons cobre e níquel em um mesmo reator cuja configuração seja de fluxos paralelos, em virtude da baixa eficiência do sistema. Um método alternativo para recuperar estes íons estando em uma mesma solução é utilizar um reator com configuração de fluxos perpendiculares, o qual não possui zonas de dissolução;
- O reator eletroquímico apresentou vantagens econômicas quando comparou-se os custos energéticos da recuperação dos íons chumbo, cobre e níquel e os preços de mercado destes metais. Além disso,

utilizando este tipo de reator não há necessidade de gastos com a disposição final dos resíduos tóxicos;

- O experimento que promove maior Eficiência de Corrente e menor Consumo Energético é utilizando:
 - nível 2 para concentração inicial do íon metálico (750 ppm)
 - nível 1 para densidade de corrente ($0,04 \text{ A/cm}^2$ para Pb e $0,09 \text{ A/cm}^2$ para Cu e Ni)
 - nível 2 para expansão do leito (10% fluidizado)
- De maneira geral, o fator que mais influencia a resposta consumo energético é a densidade de corrente, principalmente para os íons cobre e níquel;
- Para a resposta eficiência de corrente não é possível restringir-se a um único fator, uma vez que para cada íon existe um fator mais significativo. Para o íon chumbo é a expansão do leito, para o íon cobre é a densidade de corrente e para o íon níquel é a concentração do íon e também a densidade de corrente;
- O estudo em separado da recuperação dos íons chumbo, cobre e níquel mostrou que cada metal reage de forma diferente aos fatores estudados. Este entendimento é fundamental quando se quer recuperar metais de uma solução contendo uma mistura destes íons;
- A correlação de Pletcher e Walsh (1990) mostrou-se a mais coerente para o tipo de reator e condições estudadas;
- O modelo proposto para entender o mecanismo da reação, o qual prevê que o controle da reação se dá apenas pelo transporte de massa, não se mostrou satisfatório quando comparado com os dados experimentais, isso demonstra que existem outros fatores, além do transporte de massa, que influenciam as reações, como por exemplo, o transporte de carga.

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES

Como sugestões para trabalho futuros propõe-se o que segue:

- Recuperar íons níquel de soluções diluídas utilizando reator com configuração de fluxos de corrente e eletrólito perpendiculares;
- Recuperar íons cobre e níquel de soluções diluídas utilizando reator com configuração de fluxos de corrente e eletrólito perpendiculares;
- Avaliar as respostas eficiência de corrente e consumo energético, através da Metodologia de Taguchi, para outras condições de processo;
- Testar outros modelos para calcular a cinética da reação que levem em consideração, além do transporte de massa, também a influência do transporte de carga;
- Calcular o coeficiente de transporte de massa (k_m) diretamente no reator através da medida da concentração da solução versus a corrente aplicada, ou seja, variar a densidade de corrente e medir a concentração da solução para cada valor de corrente. Aplicar a fórmula $i_{lim} = k_m nFC$ e encontrar o k_m específico para o reator utilizado.

REFERÊNCIAS

AJMAL, M. et al. Removal and recovery of heavy metals from electroplating wastewater by using Kyanite as an adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. B87, p. 127-137, 2001.

ARGONDIZO, A. **Eletrodeposição de cobre em eletrodo de leito vórtice**. São Carlos, 1996. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Setor de Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos, Universidade Federal de São Carlos.

ATSDR – AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Case studies in environmental medicine: Lead toxicity**. Atlanta, 1995. Disponível em <<http://www.atsdr.cdc.gov>> Acesso em: 31 ago. 2003.

ATSDR – AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for copper – draft for public comment**. Atlanta, 2002. Disponível em <<http://www.atsdr.cdc.gov>> Acesso em: 31 ago. 2003.

ATSDR – AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for nickel**. Atlanta, 2002. Disponível em <<http://www.atsdr.cdc.gov>> Acesso em: 31 ago. 2003.

BAIRD, C. **Química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: Fundamentals and applications**. New York: John Wiley & Sons, 1980.

BASSETT, J. et al. **Vogel – Análise inorgânica quantitativa**. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981.

BERNARDES, A. M. et al. Electrochemistry as a clean technology for the treatment of effluents: The application of electrodialysis. **Metal Finishing**, v. 98, n. 11, p.52-58, nov. 2000.

BERTAZZOLI, R. et al. Mass transport properties of a flow-through electrolytic reactor using a porous electrode: Performance and figures of merit for Pb(II) removal. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 15, n. 04, p. 396-405, 1998.

BOX, G. E. P; DRAPER, N. R. **Empirical model-building and response surfaces**. New York: John Wiley & Sons, 1987.

BUSO, A. et al. New electrochemical reactor for wastewater treatment: Electrochemical characterisation. **Chemical Engineering and Processing**, v. 36, p. 255-260, 1997.

CARREÑO, E. et al. Anion influence in lead removal from aqueous solution by deposition onto a vitreous carbon electrode. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 2633-2643, 1999.

CASTRO, P. M. M.; Método de Taguchi: Controle de qualidade com recurso não-convencional ao desenho estatístico de experiências (DOE). **Revista de Estatística**, 1º quad, n. 23, 16 p., 2001. Instituto Português de Administração de Marketing (IPAM). Lisboa. Disponível em <<http://www.ine.pt/prodserv/estudos>> Acesso em: 26 mar. 2003.

COEURET, F. The fluidized bed electrode for the continuous recovery of metals. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 10, p. 687-696, 1980.

- COEURET, F.; PAULIN, M. Experiments on copper recovery in pulsed granular fixed bed electrode. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 18, p. 162-165, 1988.
- COGNET, P.; BERLAN, J.; LACOSTE, G. Application of metallic foams in an electrochemical pulsed flow reactor. Part I: Mass transfer performance. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 25, p. 1105-1112, 1995.
- CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução n. 20, 18 de junho de 1986.
- DOWEY, S. J.; MATTHEWS, A. Taguchi and TQM Quality issues for surface engineered applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 110, p. 86-93, 1998.
- DUTRA, A. J. B.; ESPÍNOLA, A.; BORGES, P. P. Cadmium removal from diluted aqueous solutions by electrowinning in a flow-by cell. **Minerals Engineering**, v. 13, n. 10-11, p. 1139-1148, 2000.
- DWIVEDI, P. N.; UPADHYAY, S. N. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.** 16, 157, 1977.
- EL-SHAKRE, M. E. et al. Applications of porous flow-through electrodes. V. Electrowinning of zinc from flowing alkaline zincates at pecked-bed electrodes. **Journal Electrochemistry Society**, v. 141, n. 2, p. 441-447, 1994.
- EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Ambient water quality criteria for copper**. Washington, D.C. 1986. Disponível em: <www.epa.gov> Acesso em: 01 fev. 2003.
- FLEISCHMANN, M.; OLDFIELD, J. W. Fluidised bed electrodes. Part I. Polarisation predicted by simplified models. **Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 29, p. 211-230, 1971.
- FLEISCHMANN, M.; OLDFIELD, J. W. Fluidised bed electrodes. Part II. The effective resistivity of the discontinuous metal phase. **Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 29, p. 231-240, 1971.
- FLEISCHMANN, M.; OLDFIELD, J. W.; PORTER, D. F. Fluidised bed electrodes. Part III. The cathodic reduction of oxygen on silver in a fluidised bed electrode. **Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 29, p. 241-253, 1971.
- FLEISCHMANN, M.; OLDFIELD, J. W.; TENNAKOON, L. Fluidized bed electrodes. Part IV. Electrodeposition of copper in a fluidized bed of copper-coated spheres. **Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 1, p. 103-112, 1971.
- FORNARI, P.; ABBRUZZESE, C. Copper and nickel selective recovery by electrowinning from electronic and galvanic industrial solutions. **Hydrometallurgy**, v. 52, p. 209-222, 1999.
- GENTIL, V. **Corrosão**. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1982.
- GERMAIN, S.; GOODRIDGE, F. Copper deposition in a fluidised bed cell. **Electrochimica Acta**, v. 21, p. 545-550, 1976.
- GOODRIDGE, F.; LISTER, K.; SCOTT, K. Metal deposition in diaphragmless fluidized-bed electrolytic cells. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 11, p. 723-725, 1981.
- GOODRIDGE, F.; VANCE, C. J. The electrowinning of zinc using a circulating bed electrode. **Electrochimica Acta**, v. 22, p. 1073-1076, 1977.

HADŽISMAJLOVIC, D. E.; POPOV, K. I.; PAVLOVIC, M. G. The visualization of the electrochemical behaviour of metal particles in spouted, fluidized and packed beds. **Powder Technology**, v. 86, p. 145-148, 1996.

HOUNG, J. Y. et al. Applying the Taguchi robust design to the optimization of the asymmetric reduction of ethyl 4-chloro acetoacetate by bakers' yeast. **Journal of Biotechnology**, v. 100, p. 239-250, 2003.

HUTIN, D.; COEURET, F. Experimental study of copper deposition in a fluidized bed electrode. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 7, p. 463-471, 1977.

JANSSEN, L. J. J.; KOENE, L. The role electrochemistry and electrochemical technology in environmental protection. **Chemical Engineering Journal**, v. 85, p. 137-146, 2002.

JAVORSKI, J. Vítimas do chumbo recebem auxílio. **Tudo Paraná**, Curitiba, 05 mar. 2001. Disponível em: <<http://www.tudoparana.com.br>> Acesso em: 18 ago. 2002.

JÜTTNER, K.; GALLA, U.; SCHMIEDER, H. Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 2575-2594, 2000.

KAMINARI, N. M. S. **Estudo de parâmetros de um projeto de reator de leito particulado para a recuperação de chumbo de efluentes industriais**. Curitiba, 2002. 131 f. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

KAZDOBIN, K.; SHVAB, N.; TSAPAKH, S. Scaling-up of fluidized-bed electrochemical reactors. **Chemical Engineering Journal**, v. 79, p. 203-209, 2000.

KHOEI, A. R.; MASTERS, I.; GETHIN, D. T. Design optimisation of aluminium recycling process using Taguchi technique. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 127, p. 96-106, 2002.

KOENE, L.; JANSSEN, L. J. J. Removal of nickel from industrial process liquids. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 695-703, 2001.

KREYSA, G. Kinetic behavior of packed and fluidised bed. **Electrochimica Acta**, v. 23, p. 1351-1359, 1978.

LI, D. Y.; SZPUNAR, J. A. A Monte-Carlo simulation of the electrodeposition process. **Journal of Electronic Materials**, v. 22, n. 6, p. 653-657, 1993.

LO, S. L.; TSAO, Y. C. Economic analysis of waste minimization for electroplating plants. **Water Science Technology**, v. 36, n. 2-3, p. 383-390, 1997.

MAAR, J. H. **Fundamentos da eletroquímica**. São Paulo: Edgar Blücher, 1974.

MACCHI, G. et al. A bench study on lead removal from battery manufacturing wastewater by carbonate precipitation. **Water Research**, v. 30, n. 12, p. 3032-3036, 1996.

MANAHAN, S. E. **Environmental chemistry**. Boca Raton: Lewis Publishers, 1994.

MANUAIS DE LEGISLAÇÃO ATLAS. **Segurança e medicina do trabalho**. Norma Regulamentadora NR - 15: Atividades e operações insalubres. 49. ed. São Paulo: Editora Atlas, 2001.

MARRACINO, J. M.; COEURET, F.; LANGLOIS, S. A first investigation of flow-through porous electrodes made of metallic felts or foams. **Electrochimica Acta**, v. 32, n.2, p. 1303-1309, 1987.

- MARTINS, F. IAP multa em R\$ 100 mil empresa de baterias em Quatro Barras. **Tudo Paraná**, Curitiba, 02 ago. 2002. Disponível em: <<http://www.tudoparana.com.br>> Acesso em: 18 ago. 2002.
- MATLOCK, M. M. et al. Irreversible precipitation of mercury and lead. **Journal of Hazardous Materials**, v. B84, p. 73-82, 2001.
- MONHEMIUS, A. J.; COSTA, P. L. N. Interactions of variables in the fluidised-bed electrowinning of copper. **Hydrometallurgy**, v. 1, p. 183-203, 1975.
- MOWLA, D.; OLIVE, H.; LACOSTE, G. Application of volumetric electrodes to the recuperation of metals in industrial effluents. – III. Potencial distributions and design of radial field electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 28, n. 6, p. 839-846, 1983.
- NETO, A. C. **Técnicas estatísticas aplicadas à engenharia da qualidade**. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2002.
- NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. 2. ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 1996.
- NiPERA – NICKEL PRODUCERS ENVIRONMENTAL RESEARCH ASSOCIATION. **Effects of high level exposure to nickel compounds**. 1998. Disponível em: <www.nipera.org/effects.htm> Acesso em: 01 fev. 2003.
- NJAU, K. N. et al. Electrochemical removal of nickel ions from industrial wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 79, p. 187-195, 2000.
- OLANDOSKI, M. **Estatística**. Curitiba: Cefet, 2002.
- OLIVE, H.; LACOSTE, G. Application of volumetric electrodes to the recuperation of metals in industrial effluents – I. Mass transfer in fixed beds of spherical conductive particles. **Electrochimica Acta**, v. 24, p. 1109-1114, 1979.
- OLIVE, H.; LACOSTE, G. Application of volumetric electrodes to the recuperation of metals in industrial effluents. – II. Design of an axial field flow through porous electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 25, p. 1303-1308, 1980.
- ORHAN, G. et al. Nickel recovery from the rinse waters of plating baths. **Hydrometallurgy**, v. 65, p. 1-8, 2002.
- PAREDES, R. S. C. **Metodologia, planejamento experimental e análise de resultados**. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2001.
- PERRY, R. H. **Perry's chemical engineer's handbook**. 7. ed. New York: McGraw Hill, 1997. 1 CD-ROM.
- PHADKE, M. S. **Quality engineering using robust design**. New Jersey: Prentice hall, 1989.
- PICHTEL, J.; KUROIWA, K.; SAWYERR, H. T. Distribution of Pb, Cd and Ba in soils and plants of two contaminated sites. **Environmental Pollution**, v. 110, p. 171-178, 2000.
- PLETCHER, D.; WALSH, F. C. **Industrial electrochemistry**. 2. ed. Londres: Chapman and Hall, 1990.
- PONCE DE LEON, C.; PLETCHER, D. The removal of Pb(II) from aqueous solutions using a reticulated vitreous carbon cathode cell – The influence of the electrolyte medium. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 4, p. 533-541, 1996.

PONTE, H. A. **Fundamentos da eletrodeposição: Introdução**. Curitiba: Departamento de Tecnologia Química, Universidade Federal do Paraná, 1999.

PONTE, M. J. J. S. **Estudo da remoção do íon cobre de solução aquosa diluída em eletrodos de leito particulado**. São Carlos, 1998. 216 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Setor de Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos, Universidade Federal de São Carlos.

PONTE, M. J. J. S.; GUBULIN, J. C. Eletrodeposição de metais pesados em sistemas particulados: uma revisão bibliográfica. In: ENCONTRO SOBRE ESCOAMENTOS EM MEIOS POROSOS, XX, 1992, São Carlos. **Anais do XX encontro sobre escoamento em meios porosos**, São Carlos, UFSCar, 1992, p. 669-678.

PONTE, M. J. J. S.; PONTE, H. A.; GUBULIN, J. C. Distribuição de sobrepotenciais em um eletrodo de leito fluidizado. In: ENCONTRO SOBRE ESCOAMENTOS EM MEIOS POROSOS, XXI, 1993, Ouro Preto. **Anais do XXI encontro sobre escoamentos em meios porosos**, Ouro Preto, 1993, p. 103-113.

PORTARIA 1469 de 29 de dezembro de 2000 do Ministério da Saúde. **Aprova a Norma de Qualidade da Água para Consumo Humano, que dispõe sobre procedimentos e responsabilidades inerentes ao controle e à vigilância da qualidade da água para consumo humano, estabelece o padrão de potabilidade da água para consumo humano, e dá outras providências**. Disponível em <<http://www.saude.gov.br>> Acesso em: 20 de ago. 2003.

RAGNINI, C. A. R. et al. Recycled niobium felt as an efficient three-dimensional electrode for electrolytic metal ion removal. **Water Research**, v. 34, n. 13, p. 3269-3276, 2000.

RAJESHWAR, K.; IBAÑEZ, J. G. **Environmental electrochemistry**. Londres: Academic Press, 1997.

RODRIGUES, C. A. **Eletrodeposição de cobre em eletrodo de vórtice: Estudos cinéticos e distribuição de sobrepotenciais**. São Carlos, 1997. 138 f. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Química) - Setor de Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos, Universidade Federal de São Carlos.

ROSS, P. J. **Aplicações das técnicas de Taguchi na engenharia da qualidade**. São Paulo: Makron - McGraw-Hill, 1991.

RUOTOLO, L. A. M.; GUBULIN, J. C. Electrodeposition of copper ions on fixed bed electrodes: Kinetic and hydrodynamic study. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 19, n. 1, 105-118, jan./mar. 2002.

SARFARAZI, F.; GHOROGHCHIAN, J. Electrochemical copper removal from dilute solutions by packed bed electrodes. **Microchemical Journal**, v. 50, p. 33-43, 1994.

SCHWAB, D. R. **Otimização de reator de leito particulado na remoção de íons cobre de soluções aquosas**. Curitiba, 2003. 105 f. Dissertação. (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

SCOTT, K. Metal recovery using a moving-bed electrode. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 11, p. 339-346, 1981.

SCOTT, K. **Electrochemical process for clean technology**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1995.

SCOTT, K. A consideration of circulating bed electrodes for the recovery of metal from dilute solution. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 18, p. 504-510, 1988.

SILVA, A. P. **Eletrodeposição de cobre em eletrodo de leito fluidizado**. São Carlos, 1996. 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Setor de Pesquisa e desenvolvimento de Processos Químicos, Universidade Federal de São Carlos.

SOLTAN, E. A. et al. Mass transfer behavior of a flow-by fixed bed electrochemical reactor under different hydrodynamic conditions. **Chemical Engineering Journal**, v. 4041, p. 1-12, 2002.

STATSOFT. **Electronic Statistics Textbook**. Tulsa: StatSoft, 1999. Disponível em <<http://www.statsoft.com/textbook/stathome.html>> Acesso em: 26 abr. 2003.

STORCK, A.; ENRIQUEZ-GRANADOS, M. A.; ROGER, M.; COEURET, F. The behaviour of porous electrodes in a flow-by regime – I. Theoretical study. **Electrochimica Acta**, v. 27, p. 293-301, 1982.

STORCK, A.; ENRIQUEZ-GRANADOS, M. A.; ROGER, M. The behaviour of porous electrodes in a flow-by regime – II. Experimental study. **Electrochimica Acta**, v. 27, p. 303-311, 1982.

TAVEIRA, R. A. **Uma metodologia para aperfeiçoamento da mudança para um sistema de produção just-in-time em uma indústria metalúrgica, usando simulação discreta e técnicas de projeto de experimentos de Taguchi**. Florianópolis, 1997. Dissertação. (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal de Santa Catarina. Disponível em <<http://www.eps.ufsc.br/disserta97/taveira>> Acesso em: 17 fev. 2003.

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

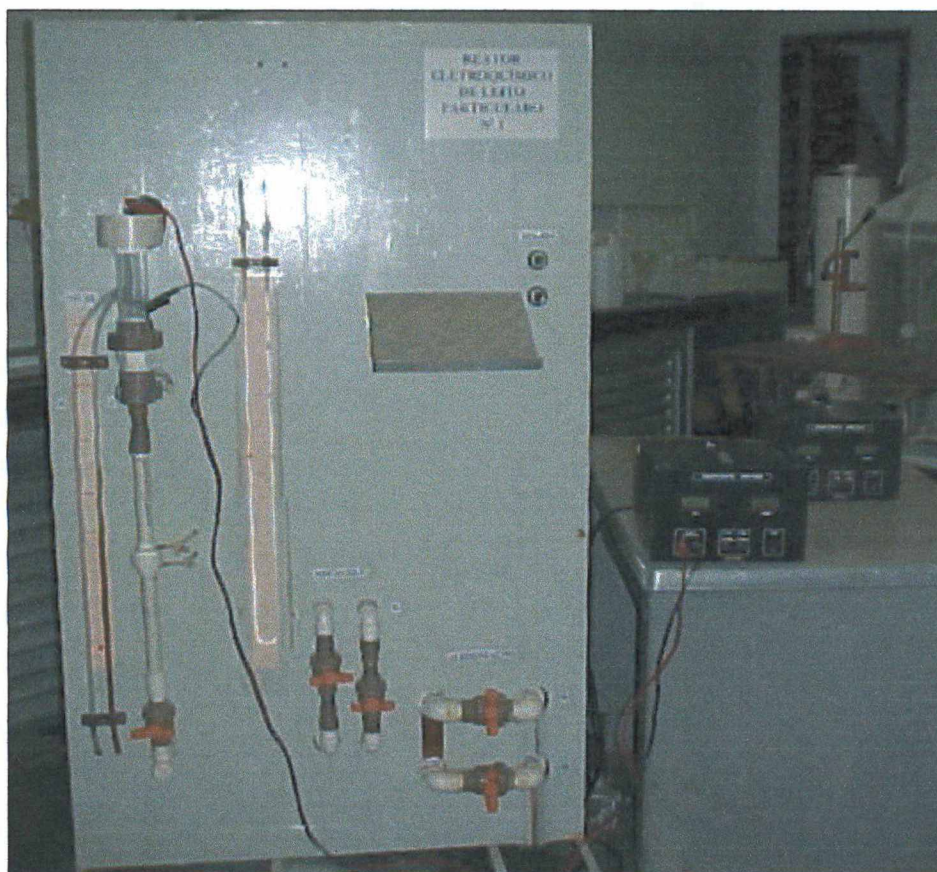
WALKER, A. T. S.; WRAGG, A. A Behavior of a fluidised bed electrochemical reactor during batch recirculation copper extraction. **Chemical Engineering Science**, v. 35, p. 405-412, 1980.

WALKER, A. T. S.; WRAGG, A. A. Mass transfer in fluidised bed electrochemical reactors. **Electrochimica Acta**, v. 25, p. 323-330, 1980.

WALSH, F. **A first course in electrochemical engineering**. Romsey: The Electrochemical Consultancy, 1993.

ZHOU, P. et al. Heavy metal removal from wastewater in fluidized bed reactor. **Water Research**, v. 33, n. 8, p. 1918-1924, 1999.

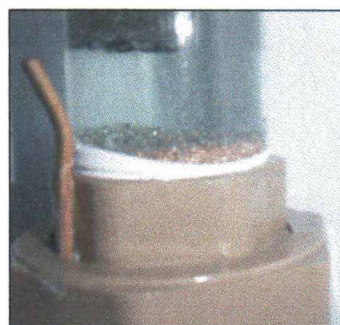
ANEXOS

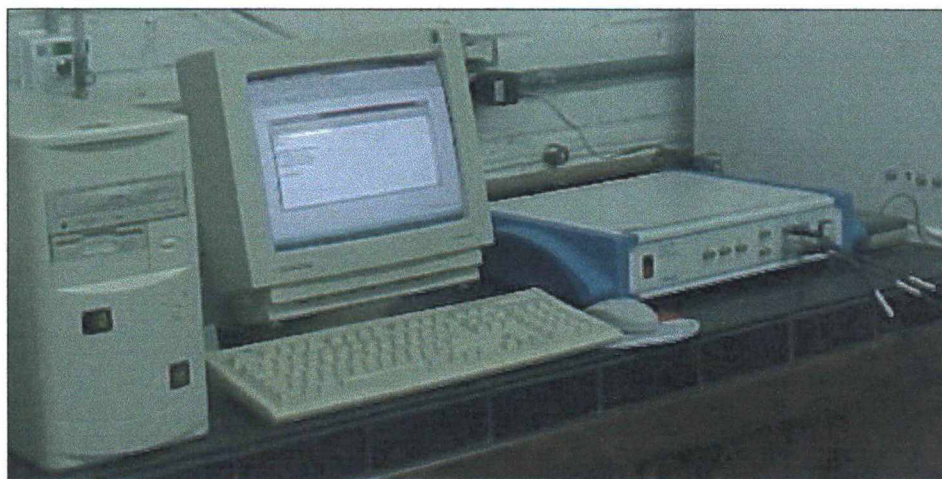
ANEXO 1 - FOTOS**UNIDADE EXPERIMENTAL**

REATOR - RECUPERAÇÃO DE CHUMBO



REATOR - RECUPERAÇÃO DE COBRE E NÍQUEL



ESPECTROFOTÔMETRO MODELO FEMTO 600 PLUS**POTENCIOSTATO VOLTALAB PGZ 301**

ANEXO 2 - ESTATÍSTICA F (DISTRIBUIÇÃO F DE SNEDECOR)

TABELA DA DISTRIBUIÇÃO DE F PARA $\alpha = 5\%$

Percentage points of the F distribution: upper 5% points

$v_1 \backslash v_2$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.9	245.9	248.0	249.1	250.1	251.1	252.2	253.3	254.3
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.41	19.43	19.45	19.45	19.46	19.47	19.48	19.49	19.50
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.70	8.66	8.64	8.62	8.59	8.57	8.55	8.53
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.86	5.80	5.77	5.75	5.72	5.69	5.66	5.63
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.62	4.56	4.53	4.50	4.46	4.43	4.40	4.36
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.94	3.87	3.84	3.81	3.77	3.74	3.70	3.67
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.57	3.51	3.44	3.41	3.38	3.34	3.30	3.27	3.23
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.22	3.15	3.12	3.08	3.04	3.01	2.97	2.93
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.01	2.94	2.90	2.86	2.83	2.79	2.75	2.71
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.85	2.77	2.74	2.70	2.66	2.62	2.58	2.54
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.72	2.65	2.61	2.57	2.53	2.49	2.45	2.40
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.62	2.54	2.51	2.47	2.43	2.38	2.34	2.30
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.53	2.46	2.42	2.38	2.34	2.30	2.25	2.21
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.46	2.39	2.35	2.31	2.27	2.22	2.18	2.13
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.40	2.33	2.29	2.25	2.20	2.16	2.11	2.07
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.42	2.35	2.28	2.24	2.19	2.15	2.11	2.06	2.01
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.31	2.23	2.19	2.15	2.10	2.06	2.01	1.96
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.34	2.27	2.19	2.15	2.11	2.06	2.02	1.97	1.92
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.23	2.16	2.11	2.07	2.03	1.98	1.93	1.88
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.20	2.12	2.08	2.04	1.99	1.95	1.90	1.84
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.25	2.18	2.10	2.05	2.01	1.96	1.92	1.87	1.81
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.23	2.15	2.07	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.78
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.20	2.13	2.05	2.01	1.96	1.91	1.86	1.81	1.76
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.18	2.11	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.79	1.73
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.16	2.09	2.01	1.96	1.92	1.87	1.82	1.77	1.71
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.15	2.07	1.99	1.95	1.90	1.85	1.80	1.75	1.69
27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.13	2.06	1.97	1.93	1.88	1.84	1.79	1.73	1.67
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.12	2.04	1.96	1.91	1.87	1.82	1.77	1.71	1.65
29	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.10	2.03	1.94	1.90	1.85	1.81	1.75	1.70	1.64
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.09	2.01	1.93	1.89	1.84	1.79	1.74	1.68	1.62
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.00	1.92	1.84	1.79	1.74	1.69	1.64	1.58	1.51
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.92	1.84	1.75	1.70	1.65	1.59	1.53	1.47	1.39
120	3.92	3.07	2.68	2.45	2.29	2.17	2.09	2.02	1.96	1.91	1.83	1.75	1.66	1.61	1.55	1.50	1.43	1.35	1.25
∞	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.75	1.67	1.57	1.52	1.46	1.39	1.32	1.22	1.00

FONTE: BOX e DRAPER (1987)

ANEXO 3 - DADOS COMPLEMENTARES

1. Propriedades dos íons, das soluções e do leito particulado

TABELA A1 – PROPRIEDADES DOS ÍONS E DAS SOLUÇÕES

Íon metálico	Viscosidade cinemática (m ² /s)	Coefficiente de difusividade (m ² /s)	Número de Schmidt (Sc)	Massa molar (g/mol)
Chumbo	1,0E-06 (BERTAZZOLI, 1998)	2,0E-09 (BERTAZZOLI, 1998)	500	207,2
Cobre	1,1E-06 (PONTE, 1998)	6,0E-10 (PONTE, 1998)	1830	63,54
Níquel	8,6E-07 (PERRY, 1997)	5,64E-10 (NJAU et al, 2000)	1525	58,7

TABELA A2 – PROPRIEDADES DAS PARTÍCULAS DO LEITO

Partícula	Diâmetro da partícula (m)	Porosidade	Diâmetro equivalente (m)
Aço carbono	0,001	fixo = 0,36	fixo = 5,63E-04
Cobre		10% fluidizado = 0,40 (PONTE, 1998)	10% fluidizado = 6,67E-04

2. Parâmetros da regressão linear

Regressão linear é representada pela reta:

$$Y = A + Bx$$

onde:

A = coeficiente linear

B = coeficiente angular

2.1 Curvas de calibração do espectrofotômetro (Figuras 3.8, 3.9 e 3.10)

TABELA A3 - PARÂMETROS DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO DO ESPECTROFOTÔMETRO

Íon metálico	Coefficiente linear (A)	Coefficiente angular (B)	Coefficiente de correlação linear (R)
Chumbo	0,01684	0,01233	0,99934
Cobre	-0,00157	0,00019	0,99971
Níquel	0,00342	0,00007	0,99966

2.2 Gráficos de $\ln [C(t)/C(0)]$ em função do tempo (Figuras 4.37, 4.38 e 4.39)

TABELA A4 - PARÂMETROS DA REGRESSÃO LINEAR (DETERMINAÇÃO DE k_m)

Íon metálico	Concentração inicial do íon (ppm)	Expansão do leito (%)	Coefficiente linear (A)	Coefficiente angular (B)	Coefficiente de correlação linear (R)
Chumbo	500	fixo	-0,30070	-0,00263	-0,81676
	500	10% fluidizado	-0,28115	-0,00515	-0,90383
	750	10% fluidizado	-0,31464	-0,00320	-0,79671
	750	fixo	-0,30057	-0,00306	-0,82144
Cobre	500	fixo	-0,02529	-0,00303	-0,99370
	500	10% fluidizado	0,08973	-0,00514	-0,98897
	750	10% fluidizado	0,01652	-0,00208	-0,99785
	750	fixo	0,04258	-0,00296	-0,99521
Níquel	500	fixo	-0,00098	-0,00030	-0,99842
	500	10% fluidizado	-0,00640	-0,00033	-0,96247
	750	10% fluidizado	-0,00862	-0,00057	-0,94835
	750	fixo	-0,01497	-0,00028	-0,77458

3. Dados para calcular o coeficiente de transporte de massa (k_m)

TABELA A5 – DADOS PARA CALCULAR O COEFICIENTE DE TRANSPORTE DE MASSA (k_m)

Íon metálico	Concentração inicial do íon (ppm)	Expansão do leito (%)	Massa removida em 3 horas (mg)	Vazão (m^3/s)	Velocidade (m/s)	Re
Chumbo	500	fixo	1883	7,84E-05	5,16E-02	29,01
	500	10% fluidizado	5260	9,90E-05	6,51E-02	43,45
	750	10% fluidizado	5275	1,00E-04	6,58E-02	43,90
	750	fixo	5125	6,72E-05	4,42E-02	24,85
Cobre	500	fixo	3748	6,41E-05	4,22E-02	21,57
	500	10% fluidizado	4894	8,83E-05	5,81E-02	35,22
	750	10% fluidizado	4476	8,17E-05	5,38E-02	32,59
	750	fixo	5518	6,78E-05	4,46E-02	22,81
Níquel	500	fixo	556	6,69E-05	4,40E-02	28,80
	500	10% fluidizado	556	8,03E-05	5,28E-02	40,99
	750	10% fluidizado	1392	2,86E-05	1,88E-02	14,60
	750	fixo	836	3,40E-05	2,24E-02	14,62