

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**UTILIZAÇÃO DE UM ELETRODO POROSO PERCOLADO
PULSADO PARA A RECUPERAÇÃO DE PRATA EM BANHOS
FOTOGRAFICOS**

ALUNO: Andrei Rangel Schweickardt

ORIENTADOR: Prof. Dr. Jurandir Rodrigues de Souza

BRASÍLIA, 2006

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**UTILIZAÇÃO DE UM ELETRODO POROSO PERCOLADO
PULSADO PARA A RECUPERAÇÃO DE PRATA EM BANHOS
FOTOGRAFICOS**

ALUNO: Andrei Rangel Schweickardt

ORIENTADOR: Prof. Dr. Jurandir Rodrigues de Souza

BRASÍLIA, 2006

DEDICATÓRIA

A Deus que está sempre presente em minha vida

A minha família:

Vilmara – Mãe - (in memoriam)

Hélio - Pai – Me orgulho muito de ti, meu pai, pela herança que nos deixará. Não é ouro ou prata, mas exemplos cujo valor é incalculável. Dentre eles, a honestidade e a capacidade de reconhecer e corrigir erros cometidos ao longo de muitos anos.

Alexandre (Irmão) – Exemplo de garra, luta e dedicação à família. Alguém que sempre foi leal com quem posso contar.

Leandra, Irmã, Marcos, Cunhado, Matheus, Mariana e Manuela, sobrinhos.

Simone – Uma grande pessoa, muito presente em minha vida, com a qual compartilho meus planos, angústias, ansiedades, alegrias e tristezas.

Jurandir – Pela parceria, colaboração, compreensão, paciência e pelos ensinamentos que sempre me transmitiu. Saiba que tenho com você uma grande dívida de gratidão pela sua dedicação ao longo de todos esses anos de convívio.

Todos os amigos que colaboraram – Não vou citar nomes, cada um sabe.

DEDICATÓRIA ESPECIAL A MINHA MÃE

A minha querida mãezinha, tão meiga e desajeitada na hora de “desenhar” seu nome, talvez as únicas letras que conhecia, contudo, uma doutora na arte de amar e lutar pela vida. Assim, serenamente transmitiu ensinamentos que se fixaram na minha mente e fizeram morada no meu coração. Saiba mãezinha que, muitas vezes, enquanto você estava em uma sala de quimioterapia, lutando como uma verdadeira guerreira contra um inimigo implacável, eu estava debruçado sobre este trabalho, tentando segurar as lágrimas e seguir em frente, caindo e levantando diante das adversidades, pois sabia que era isso que esperava de mim. Pois bem, em obediência ao plano que Deus tem para cada um de nós, você nos deixou. Entretanto, mãezinha saiba que apenas seu corpo não está mais entre nós, mas sua memória, seus ensinamentos e principalmente seus exemplos permanecem e me guiarão por toda a vida. Mãezinha, obrigado pelo carinho, pela dedicação e pelo amor com que sempre me presenteou. Quero dedicar cada gota de suor e lágrima, principalmente a você, Vilmara Rangel Schweickardt, minha mãe (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

Capes

Instituto de Química da Universidade de Brasília

Universidade de Brasília

Resumo

Neste trabalho, a prata é recuperada de soluções de banhos fotográficos mediante a utilização de um reator eletroquímico munido de um eletrodo poroso percolado pulsado. Os parâmetros que influenciam o sistema eletroquímico são otimizados a fim de se obter o máximo rendimento possível na recuperação de prata. As características da solução apresentam uma condutividade iônica, $\kappa=5,012 \pm 0,008 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$, viscosidade cinemática, $\mu=1,22 \times 10^{-6} \pm 1,633 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, a concentração de prata varia de 1000 a 1300 ppm. Os parâmetros hidrodinâmicos otimizados são: velocidade de percolação, $V=1,31 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$; amplitude de pulsação, $a=15 \times 10^{-3} \text{ m}$; a frequência de pulsação, $f=2 \text{ Hz}$ e o Número de Reynolds correspondente, $Re=5,8 \times 10^5$. A faixa de potencial ideal onde a reação desejada é específica de -900 a -600 mV/ECS , e o valor máximo do coeficiente médio de transferência de massa é $k_m=2,75 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$. Efetuou-se também o estudo da transferência de cargas: distribuição do potencial ao longo do eletrodo poroso percolado pulsado. Nestas condições otimizadas, o rendimento do reator eletroquímico é 99,7% para 48 h de eletrólise, ocorrendo o depósito de 19,952 g de prata. Estimou-se o gasto de energia elétrica em R\$ 283,6 para depositar 1 Kg de prata, sendo que o valor comercial deste metal, dependendo do grau de pureza, pode chegar a R\$15.000,00. Assim, verificou-se que é técnica e economicamente viável recuperar prata de banhos fotográficos utilizando-se um reator eletroquímico munido de um eletrodo poroso percolado.

Abstract

In this work, silver is recovered from photographic fixing baths using an electrochemical reactor with a percolating porous electrode pulsed. The solution was percolated through the electrochemical reactor with a percolating porous electrode pulsed, the chemical characteristics of fixing solutions are: ionic conductivity, $\kappa=5,012 \pm 0,008 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$, the kinematic viscosity, $\mu=1,22 \times 10^{-6} \pm 1,633 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ and the silver concentration of 1000-1300 ppm. The hydrodynamics characteristics are: flow velocity is $1,31 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$; the pulsation amplitudes, a , is $15 \times 10^{-3} \text{ m}$ and the pulsation frequency, f , is 2 Hz. For this hydrodynamics characteristics, the Reynolds Number is $5,8 \times 10^5$. Besides, we studied here the kinetics characteristics of silver reaction when the electrode voltage is maintained between -900 mV/ECS and -600 mV/ECS , it is possible to recover silver selectively from fixing solution, the mass transfer coefficients mean, k_m , is $2,75 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ and the reactor yield, R_r , is 99,7%. The profile of the distribution potential throughout a percolating porous electrode is studied. Then for the studied system, the silver recovery from photographic fixing solution is optimized.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1	1
1 - Introdução.....	2
1.1 – Objetivo Geral	3
1.2 – Objetivos Específicos	3
CAPÍTULO 2	5
2 - Revisões da Literatura.....	6
2.1 - Recuperação de Metais em Efluentes em Geral.....	6
2.1.1 - Métodos Químicos para Recuperação de Metais	6
2.1.2 – Métodos Físicos para Recuperação de Metais.....	10
2.1.3 – Métodos Biológicos para Recuperação de Metais.....	12
2.1.4 – Métodos Eletroquímicos para Recuperação de Metais.....	14
2.2 - Recuperação de Prata de Resíduos em Geral	15
2.3 – Recuperação de Prata em Resíduos da Indústria de Fotossensíveis.....	17
CAPÍTULO 3	22
3 - Reatores Eletroquímicos.....	23
3.1 - Histórico	23
3.2 - Eletrodos Tridimensionais	24
3.2.1 - Eletrodo de Leito Fixo.....	26
3.2.2 - Eletrodo de Leito Fluidizado.....	29
3.2.3 - Eletrodo de Leito Circulante	30
3.2.4 - Eletrodo de Leito Pulsante	32
CAPÍTULO 4	33
4 - Parte Experimental	34
4.1- Reator Eletroquímico Munido de um Eletrodo Poroso Percolado Pulsado	34
4.1.1 - Reservatório de Resíduo.....	35
4.1.2 - Bomba Hidráulica	35
4.1.3- Rotâmetro, Controle de Vazão e Ponto de Coleta de Amostra	36
4.1.4- Célula Eletroquímica.....	37
4.1.5 - Montagem do Cátodo:.....	38
4.1.6 – Montagem do Anodo.....	38
4.1.7 - Eletrodo de Referência.....	39

4.1.8 – Sistema de Pulsção.....	41
4.2 – Caracterização da Solução de Banhos Fotográficos.....	43
4.2.1 – Determinação do Potencial Específico para Redução da Prata.....	43
4.2.2 – Medidas da Concentração de Prata.....	44
4.2.3 – Condutividade da Solução de Banho Fotográfico.....	45
4.2.4 – Densidade da Solução de Banhos Fotográficos.....	46
4.2.5 – Superfície Específica, S_e , do Eletrodo Poroso.....	46
CAPÍTULO 5	49
5 – Resultados e Discussões.....	50
5.1 – Caracterização do Banho Fotográfico	50
5.1.1 – O Processo de Revelação Fotográfico	50
5.1.2 – Estudo Qualitativo da Solução do Banho Fotográfico	50
5.1.3 – Estudo Quantitativo da Solução do Banho Fotográfico	57
5.2 – Agitação da Solução de Banho Fotográfico	61
5.2.1 – Eletrodo Agitado x Eletrodo não Agitado	61
5.2.2 – Determinação dos Valores dos Parâmetros de Pulsção: amplitude, a , frequência, f e Velocidade de Percolação, V	61
5.2.3 - Agitação da Solução e Número de Reynolds, R_e	63
5.2.4 – Influência dos Parâmetros de Pulsção na Agitação da Solução.....	65
5.2.5 – Influência da Velocidade de Percolação, V , na Agitação da Solução	67
5.2.6 – Agitação Máxima Permitida para a Solução – Valor Máximo para R_e	69
5.3 – Influência da Agitação da Solução na Corrente de Difusão, I_d e no Coeficiente Médio de Transferência de Massa, k_m	69
5.4 – Decaimento da Concentração de Prata para Diferentes Graus de Agitação.....	75
5.5 – Rendimento do Reator, R_r , para Diferentes Graus de Agitação da Solução	80
5.6 - Estudo da Distribuição do Potencial no Eletrodo Poroso	83
5.6 – Estimativa da Relação Custo/Benefício na Recuperação de Prata.....	88
CAPÍTULO 6	90
Conclusões	91
Recomendações de Trabalhos Futuros.....	93
Anexo A.....	100
A - Bases Teóricas.....	100

A.1 – Princípios da Eletroquímica.....	100
A.2 - Lei de Faraday e Eficiência de Corrente ou Rendimento Faradaico, R_f	101
A.3 - Rendimento do Reator, R_r	103
A.4 - Fatores que Afetam a Reação Eletroquímica	103
A.4.1 - Potencial do Eletrodo e Densidade de Corrente	104
A.4.2 - Sobrepotencial do Eletrodo	107
A.4.3 - Eletrólito	108
A.5 - Transportes de Massa e de Carga	108
A.5.1 - Transporte de matéria por Difusão	110
A.5.2 - Transporte de matéria por migração.....	110
A.5.3 - Transporte de Matéria por Convecção	111
A.6 - Interação entre o Controle da Reação por Transportes de Massa e Carga.....	117
A.7 - Coeficiente de Transferência de Massa, k	118
Anexo B.....	119
Parâmetros que Influenciam no Grau de Agitação da Solução – Amplitude de	
Pulsção, a, Freqüência de Pulsção, f e Velocidade de Percolação, v.	119
Anexo C	128
Estudo Quantitativo da Solução do Banho Fotográfico.....	128
Anexo D	131
Perfil da Concentração de Prata na Eletrólise da Solução de Banho Fotográfico	
para Diferentes Graus de Agitação.....	131

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 – Solubilidade dos Hidróxidos Metálicos vs pH (Eckenfelder, 1989)	7
FIGURA 3.1 – Configurações entre Fluxos de Corrente e Eletrólito:	25
FIGURA 3.2 – Representação Esquemática do Eletrodo de Leito Circulante.	31
FIGURA 4.1 – Utilização de uma sonda para auxiliar as medidas do ECS.....	40
FIGURA 5.1 – Curva I x E da solução de banho fotográfico.	52
FIGURA 5.2 – Curva I x E: solução $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$	53
FIGURA 5.3 – Curva Analítica para Concentração de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$	54
FIGURA 5.4 – Curva I x E: $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]$	55
FIGURA 5.5 - Curva I x E: solução NaHSO_3	56
FIGURA 5.6 – Curva de Calibração para Concentração de NaHSO_3	56
FIGURA 5.7 – Influência dos parâmetros de pulsação, f , e a na variação do R_e . 67	
FIGURA 5.8 – Perfil da Concentração, C Vs Distância, x , do Eletrodo Poroso....	70
FIGURA 5.9 - Corrente de Difusão, I_d , para Regime Pulsado e não Pulsado	72
FIGURA 5.10 – Influência do R_e , na Corrente de Difusão, I_d	73
FIGURA 5.11 – Influência do R_e , no Coeficiente de Transferência de Massa, k_m , 74	
FIGURA 5.12 - Concentração de Prata ao Longo de 48 h de Eletrólise	76
FIGURA 5.13 - Concentração de Prata em 48 h de Eletrólise - Valores Teóricos 78	
FIGURA 5.14 – Coeficiente de Correlação, R , entre Valores Teóricos e Valores Experimentais da Concentração de prata. $R_e=4 \times 10^3$	79
FIGURA 5.15 – Correlação entre Valores Teóricos e Experimentais.....	79
FIGURA 5.16 - Rendimento do Reator Eletroquímico ao Longo da Eletrólise	80
FIGURA 5.17 – Distribuição do Potencial Eletroquímico-Valores Experimentais. 84	
FIGURA 5.18 – Distribuição do Potencial Eletroquímico, E_s , (Valores Teóricos). 86	
FIGURA 5.19 – Correlação entre Valores Teóricos e Experimentais.....	86
FIGURA 5.20 – Perfil do Potencial Eletroquímico ao Longo do Eletrodo Poroso para Diferentes Graus de Agitação	87
FIGURA A.1 – Célula Eletroquímica – Solução de CuCl_2	100
FIGURA A.2 – Célula Eletroquímica - Desempenho do Reator Eletroquímico... 104	
FIGURA A.3 – Dupla Camada Elétrica e Camada Difusa	105
FIGURA A.4 – Potencial Vs Distância da Superfície do Eletrodo Poroso	106
FIGURA A.5 – Densidade de Fluxo de A, $(N_A)_y$, direção y , normal ao eletrodo. 109	
FIGURA A.6 – Perfil Concentração Vs. Distância	114
FIGURA A.7 – Curva de Corrente em Função do Potencial	117

LISTA DE TABELAS

TABELA 5.1 - Resultados obtidos para a caracterização do banho fotográfico ...	57
TABELA 5.2 – Comparação entre soluções de banhos fotográficos obtidos em momentos diferentes para diferentes concentrações de prata.....	60
TABELA 5.3 – Determinação da freqüência, f , para diferentes regulagens do sistema de pulsação.....	62
TABELA 5.4 – Número de Reynolds, R_e , e o Regime de Escoamento	63
TABELA 5.5 – Variação do Número de Reynolds, R_e , para diversas freqüências, f , e amplitudes, a , de pulsação.....	66
TABELA 5.6 – Variação do Número de Reynolds, R_e , para diversas freqüências, f , e amplitudes, a , de pulsação.....	68
Tabela 5.7 - Valores dos tempos de eletrólise necessários para depositar 80% da prata, $t_{80\%}$, 90% da prata, $t_{90\%}$ e 95% da prata, $t_{95\%}$ para $R_e=4 \times 10^3$ até $R_e=581 \times 10^3$	81
Tabela 5.8 – Rendimento do Reator, R_r , ao Longo de 45 h de Eletrólise.....	82

LISTA DE FOTOGRAFIAS

Fotografia 1- Reator Eletroquímico	34
Fotografia 2 – Reservatório de Resíduo.....	35
Fotografia 3 – Bomba Hidráulica	36
Fotografia 4 – 1 - Válvulas para controle de vazão e coleta, 2) rotâmetro.	36
Fotografia 5 – Célula Eletroquímica	37
Fotografia 6 – Etapas para a Montagem do Catodo:.....	38
Fotografia 7 – Anodo no Detalhe.....	39
Fotografia 8 – (a) Fonte de Corrente TC 30-02; (b)Multímetro Wicel MD 200.	41
Fotografia 9 – Painel de controle das amplitudes e freqüência de pulsação.....	42
Fotografia 10 – Sistema de Pulsação.....	42
Fotografia 11 – a) Polarógrafo b) Registrador X-Y	43
Fotografia 12 – Espectrômetro de Absorção Atômica PERKIN-ELMER 605	44
Fotografia 13 – Célula Condutimétrica	45

CAPÍTULO 1

1 - Introdução

Os filmes fotográficos, possuem uma fina camada de sais de prata. Em uma fração dessa camada, ocorre a redução da prata pela ação da luz; a fração que não sofre a ação da luz, é removida no processo de revelação fotográfico por um composto químico aquoso chamado fixador, gerando um resíduo rico em prata, conhecido como solução de banhos fotográficos.

A reciclagem da prata existente em soluções de banhos fotográficos é de interesse industrial, pois esse metal, possui larga aplicação na indústria, sua ocorrência na natureza é rara, possui um ótimo valor comercial e o descarte indiscriminado deste resíduo desrespeita a legislação ambiental.

A prata nativa aflora em superfícies rochosas, às vezes em filões de grande massa e riqueza. Encontra-se principalmente na argentita (Ag_2S), bromargirita (AgBr), cerargirita (AgCl), proustita (Ag_3AsS_2) e galena (PbS). Todas as galenas contêm entre 0,01 % e 0,05 % de prata, mas só recebe o nome de argentíferas quando seu teor supera 0,5 %. O Brasil é importador de prata, pois sua produção, que provém do refino do ouro e das metalurgias de chumbo e zinco, é pequena.

Além da ocorrência rara, outro bom motivo para reciclar a prata, é seu valor no mercado internacional, cotada no início de 2006 em 1/3 do valor do ouro, ou seja, $\text{R}\$15,00 \text{ g}^{-1}$ ou $\text{R}\$15.000,00 \text{ Kg}^{-1}$. A recuperação de prata também se dá pelo seu amplo emprego na produção de objetos de adorno, decoração e uso doméstico, na fabricação de jóias (ligas com ouro), moedas (ligas com cobre). Na indústria a prata é utilizada na fabricação de materiais de laboratório (cápsulas, pinças, cadinhos), para espelhar vidros e pratear utensílios. Os sais de prata possuem variadas aplicações:

- Brometo de prata, AgBr - aplicado especialmente em fotografia, na fabricação de placas de gelatina e papel fotográfico.
- Cloreto de prata, AgCl - usado na fabricação de papel fotográfico e na preparação da chamada prata molecular.
- Nitrato de prata, AgNO_3 - empregado na preparação de grande número de compostos, em fotografia, espelhagem e análise química. Na medicina o AgNO_3 fundido com nitrato de potássio, KNO_3 , é aplicado para cauterização de tecidos esponjosos e na preparação de muitos produtos farmacêuticos;

- Óxido de prata, Ag_2O - utilizado na fabricação de baterias do tipo botão.

A maioria dos sais de prata é tóxica devido à presença de ânions. Estes compostos são absorvidos pelo corpo e permanecem no sangue até se depositarem nas membranas mucosas, formando uma película acinzentada. Conforme o artigo 34, capítulo quarto, parágrafo quinto, tabela X da Resolução do CONAMA Nº357 de 17 de março de 2005, a concentração máxima de prata permitida em efluentes descartados é de $0,1\text{mg L}^{-1}$ em qualquer corpo d'água excetuando-se a classe especial destinada ao abastecimento para consumo humano com desinfecção.

Considerando-se o que foi visto anteriormente, existem várias razões para estudar o desenvolvimento de uma tecnologia capaz de retirar a prata de banhos fotográficos. Destaca-se a preservação ambiental e a obtenção de prata com elevado grau de pureza ao qual possui valor comercial, tornando o processo economicamente viável. Neste trabalho, estudou-se a otimização de um reator eletroquímico munido com eletrodo poroso percolado pulsado, para a recuperação de prata da solução de banhos fotográficos.

A seguir, apresentam-se o objetivo geral e os objetivos específicos desta tese de doutorado.

1.1 – Objetivo Geral

- Recuperar prata em banhos fotográficos utilizando-se um reator eletroquímico munido de eletrodo poroso percolado pulsado.

1.2 – Objetivos Específicos

- Caracterização da solução de banhos fotográficos;
- Determinação da faixa de potencial ideal para a redução de prata;
- Estudo da transferência de massa: cálculo do coeficiente médio de transferência de massa, k_m ; e a influência da agitação;
- Estudo da transferência de carga: distribuição de potencial ao longo do eletrodo poroso percolado pulsado, influência da agitação e proposta de um modelo matemático;
- Determinação do rendimento do reator;

- Verificar o tempo necessário de eletrólise para a concentração de prata reduzir a valores inferiores a 0,1 ppm;
- Fazer uma estimativa do consumo de energia elétrica realizado pelo reator durante a eletrólise; bem como o valor comercial da prata.

Definidos os objetivos, o próximo capítulo apresenta um levantamento da literatura em relação ao tema aqui proposto.

CAPÍTULO 2

2 - Revisões da Literatura

A fim de fundamentar e dimensionar a contribuição deste trabalho para o direcionamento de um desenvolvimento sustentável, fez-se uma revisão da literatura com o objetivo de mostrar o estado da arte quanto ao tratamento de efluentes diversos, abrangendo os seguintes tópicos:

- Recuperação de metais pesados em efluentes em geral;
- Recuperação de prata em resíduos em geral;
- Recuperação de prata em resíduos da indústria de fotossensíveis.

2.1 - Recuperação de Metais em Efluentes em Geral

O comportamento da indústria e principalmente dos consumidores tem mudado muito nas últimas décadas. A vigilância permanente de grupos ambientalistas e da mídia tem surtido resultados concretos na conscientização da população, que passou a fiscalizar e denunciar abusos cometidos contra o meio ambiente. Mesmo assim, no Brasil, somente 600 mil toneladas, cerca de 22 %, dos 2,9 milhões de toneladas de resíduos industriais perigosos gerados anualmente recebem tratamento adequado, conforme estimativa da ABETRE - Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos, os 78 % restantes são depositados indevidamente em lixões, sem nenhum tipo de tratamento¹. Muitos estudos têm sido feito para o desenvolvimento e/ou aprimoramento de tecnologias, visando alternativas de tratamento para os diversos tipos de resíduos gerados em indústrias, universidades, institutos científicos e laboratórios particulares. A seguir, são apresentados trabalhos direcionados ao tratamento de resíduos em geral, classificando-se as tecnologias mais utilizadas em 4 grandes grupos: 1) métodos químicos, 2) métodos físicos, 3) métodos biológicos e 4) métodos eletroquímicos.

2.1.1 - Métodos Químicos para Recuperação de Metais

Inicia-se esta análise da literatura pelas tecnologias que utilizam métodos químicos. Estes métodos consistem na remoção de metais pesados a partir de reações químicas que produzem compostos insolúveis, que precipitam. Essa precipitação química de metais pode ser pelo aumento do pH (precipitação de

hidróxidos), pela formação de sulfetos insolúveis, pela formação de complexos estáveis pouco solúveis, pela ação de coagulantes e outros.

A precipitação alcalina baseia-se na baixa solubilidade dos hidróxidos de metais em meios alcalinos. A figura 2.1 mostra a variação da solubilidade de metais para diferentes pH. Pode-se verificar que a maioria dos metais forma hidróxidos insolúveis, podendo desta forma, serem removidos de uma solução por decantação ou filtração, procedimentos que permitem a descontaminação de uma solução problema.

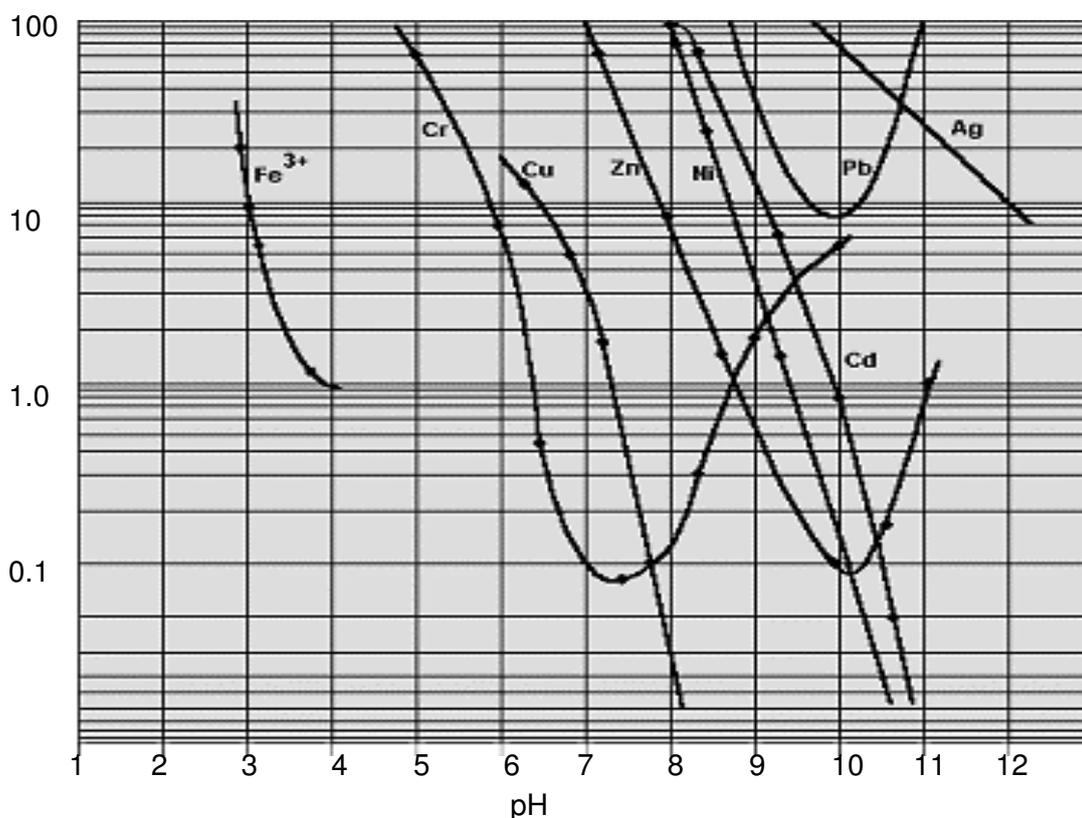


FIGURA 2.1 –Solubilidade dos Hidróxidos Metálicos vs pH (Eckenfelder, 1989)

Os princípios teóricos da precipitação alcalina, mostrada anteriormente, são aplicados para a recuperação de metais pesados em resíduos diversos, como se pode verificar na indústria petroquímica, por exemplo, onde o cromo e o cobre são importantes contaminantes e devem ser tratados. A formação de hidróxidos insolúveis com esses metais foi utilizada² no tratamento desse tipo de resíduo. Inicialmente o Cr(VI) foi oxidado a Cr(III) pela adição de sulfato de ferro em pH entre 2,0 e 2,3 ajustado pela adição de ácido sulfúrico. Após, a adição de

hidróxido de cálcio, Ca(OH)_2 houve a precipitação de Cr(OH)_3 em pH 8,3. A concentração do cromato diminuiu de 30 ppm para 0,01 ppm. A precipitação de Cu(OH)_2 , da mesma forma, diminuiu a concentração de Cu(II) de 48,51 ppm para 0,694 ppm. Assim, os rejeitos da indústria petroquímica, mais especificamente o Cr(VI) e Cu(II) , podem ser tratados utilizando-se a precipitação alcalina com resultados satisfatórios. Outro trabalho onde se pode exemplificar a recuperação de metais tóxicos utilizando-se métodos químicos, é no tratamento do resíduo de um catalisador ($\text{NiO/Al}_2\text{O}_3$) desativado, recuperado³ em três etapas: na primeira etapa, o catalisador é moído e submetido à reação com ácido sulfúrico (H_2SO_4) e um sal de sulfato de níquel (NiSO_4) é obtido, conforme a equação: $\text{NiO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NiSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Na segunda etapa, o sulfato de níquel é tratado com carbonato de sódio (Na_2CO_3) resultando no carbonato de níquel (NiCO_3), como mostra a equação: $\text{NiSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NiCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Finalmente, na terceira etapa, o carbonato de níquel é reduzido com hidrogênio, obtendo o níquel metálico: $\text{NiCO}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni}^0 + \text{H}_2\text{CO}_3$. Após otimização do processo descrito, foi possível obter um rendimento de 95 %. Estima-se que a recuperação deste resíduo pode gerar R\$ 1.008.060,00/ano, uma ótima motivação para adotar tal prática.

Outra aplicação dos métodos químicos para a recuperação de metais pesados, é a recuperação de catalisadores monometálicos ($\text{X/Al}_2\text{O}_3$ ($\text{X} = \text{Pd, Pt, Ni}$ e Cu, Ni/SiO_2) e mássicos ($\text{V}_2\text{O}_5, \text{Pd/C}$ e $\text{CuO.Cr}_2\text{O}_3$)⁴. Os resíduos desses catalisadores são tratados como “minérios” ou “fontes minerais” dos elementos de interesse, e foram adaptados a processos piro ou hidrometalúrgicos, cujas condições experimentais (calcinações, fusões) são drásticas e implicam em elevado consumo energético. Nesta citação da literatura, exemplifica-se a evolução nos processos de tratamento desses catalisadores por apresentar metodologias mais brandas pelo uso de HF que forma um complexo solúvel com Al_2O_3 e o SiO_2 (freqüentemente utilizados como suporte em catalisadores). Adicionou-se ainda, H_2O_2 pois acelerou significativamente a dissolução do resíduo a ser tratado. Verificou-se que as condições ideais para a dissolução das amostras foi uma mistura de HF/ H_2O_2 1:1; a 60 °C e agitação de 400 rpm. Após a dissolução fez-se uma precipitação fracionada pela adição lenta de NaOH obtendo-se Na_3AlFe , utilizado na metalurgia de alumínio; Pt e PdO, insolúveis na

mistura HF/H₂O₂; Cu(OH)₂ e Ni(OH)₂ posteriormente calcinados. O V₂O₅, após a dissolução com HF/H₂O₂, adicionou-se hidróxido de amônio, NH₄OH e formou um precipitado de vanadato de amônio, NH₄VO₃ e após calcinação obteve-se novamente o catalisador óxido de vanádio com grau de pureza acima de 99,5 % (p/p) podendo ser reutilizado.

O próximo trabalho aqui mencionado⁵, refere-se à criação e desenvolvimento de catalisadores automotivos, cuja importância ambiental tem sido notável. Estes catalisadores, devido à performance catalítica dos metais do grupo da platina, permitem a conversão de 97 % dos hidrocarbonetos, 96 % do monóxido de carbono e 90 % dos óxidos de nitrogênio, produzidos por veículos, em substâncias não prejudiciais, H₂O, CO₂ e N₂, evitando que bilhões de toneladas de gases prejudiciais sejam lançados na atmosfera. A proposta do trabalho foi recuperar a platina e o paládio de tais catalisadores após sua exaustão, utilizando-se um processo hidrometalúrgico, tendo o gás cloro como agente oxidante. Os experimentos foram conduzidos em um reator de vidro, modelo Kettle, de 1 L de capacidade, cada qual com 80 g de catalisador moído a 150 Mesh e 500 mL de HCl 10 % (v/v) e agitação de 200 rpm com fluxo de cloro proveniente de um cilindro. Verificaram-se os melhores resultados para amostras calcinadas e com vazão de gás cloro a 200 mL min⁻¹, obtendo-se a recuperação de 98 de paládio e 85 % de platina.

Nas próximas citações da literatura sobre a utilização de métodos químicos para a recuperação de metais, destaca-se o emprego de complexantes para a formação de precipitados e posterior remoção de metais de soluções contaminadas. A piridina-tiol, por exemplo, é um ligante estudado⁶ principalmente na remoção de cádmio e cobre. A utilização deste ligante permitiu, em pH 4,5, a redução na concentração de cobre de 50 ppm para 0,00093 ppm (>99,99 %, abaixo do limite de detecção de espectrômetro de plasma indutivamente acoplado). O resultado para o cádmio foi semelhante, com 99,88 % de recuperação a concentração inicial de 50 ppm diminuiu para 0,06 ppm. A piridina-tiol apresenta-se como um ligante alternativo aos comerciais levando em consideração seu baixo custo e taxas de eficiência acima de 99 %.

Segue-se citando métodos químicos, especialmente a utilização de complexantes. A utilização de Ácido Etileno Diamino Tetracético (EDTA) na

complexação e precipitação de cádmio, chumbo e níquel em solos contaminados foi estudado⁷. Após a etapa inicial de complexação com EDTA, ainda seguiu-se três etapas: 1) desestabilização do complexo pela adição de íon férrico, Fe^{3+} , liberando Pb, Cd e Ni; 2) precipitação desses metais na forma de fosfato, PO_4^{3-} e 3) precipitação do excesso de Fe^{3+} . Após otimização do sistema, verificou-se a recuperação de 95, 89 e 90 % de Pb, Cd e Ni respectivamente e 84 % do EDTA foi reutilizado. Assim, tal procedimento pode auxiliar na recuperação de solos contaminados.

Acrescenta-se ainda a este breve enfoque sobre o tratamento de metais pesados pela formação de complexos pouco solúveis, a utilização do 1,3-benzenodiamidoetanotiol (BDET) conhecido comercialmente como MetX, na precipitação química de metais presentes em soluções aquosas resultantes dos processos de mineração⁸. Observou-se que a remoção de metais era superior a 90 % sendo que o ferro pode ser removido de forma seletiva em pH 4,5, como visto na figura 2.1, tendo sua concentração diminuída de 194 ppm até valores inferiores a 0,009 ppm. Assim, pode-se utilizar MetX para a recuperação de metais provenientes dos processos de mineração.

2.1.2 – Métodos Físicos para Recuperação de Metais

Os métodos físicos de tratamento de metais pesados, presentes nos efluentes em geral, caracteriza-se pela possibilidade de recuperação por um processo inverso, por exemplo, adsorção/desorção, colunas com resinas de troca-iônica com posterior reutilização da resina após um tratamento ácido, extração de metais com solventes com posterior destilação do solvente, entre outros. Os próximos comentários, tratam de trabalhos encontrados na literatura referentes à recuperação de metais pesados em efluentes diversos, por meio de métodos físicos como adsorção, absorção, troca-iônica e extração por solventes.

Um composto amorfo artificial, $\text{CaAl}_3(\text{OH})_6(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)$, sintetizado em laboratório, foi utilizado⁹ na remoção de Ni^{2+} em soluções aquosas de um córrego. Verificou-se que em pH baixo, o H^+ compete com o Ni^{2+} prejudicando sua retenção, porém, em pH alcalino o níquel precipita como hidróxido; desta forma, o pH ideal testado foi em torno de 7 onde a capacidade de troca iônica máxima, $\text{Ca}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ no composto amorfo artificial foi de 2,176 meq g^{-1} . Então, o composto

sintetizado pode ser utilizado na remoção de Ni^{2+} de soluções aquosas em pH neutro.

Em outra aplicação de métodos físicos, o cobre foi extraído pelo surfactante LIX 984-C (uma emulsão líquida de membranas). A emulsão foi caracterizada basicamente pela viscosidade e tamanho das partículas¹⁰. Vários parâmetros foram estudados e otimizados como velocidade de agitação, concentração do surfactante, pH, concentração e velocidade de carreamento do ácido e concentração inicial do cobre. Verificou-se que o rendimento máximo obtido para recuperação de cobre foi de 80 %, permitindo a utilização do referido surfactante na recuperação de cobre com resultados satisfatórios havendo, porém a necessidade de uma metodologia complementar.

O zinco, cádmio e crômio foram extraídos em $5,5 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido fosfórico (30 % P_2O_5) tendo como extrator o 7-(4-etil-1-metiloctil)-8-hidroxyquinolino-Kelex 100 e querosene como solvente¹¹. A razão entre as fases orgânicas e aquosas, foi de 1/1, à temperatura ambiente após 240 min. 58 % de Zn, 34 % de Cr e 15 % de Cd foi recuperado. Verificou-se que a adição de n-decanol (10 vol.%) reduziu o tempo de extração para 30 min. com 60 % de extração dos metais. Observou-se ainda que a extração aumenta com o aumento do pH, e quando a concentração de Kelex 100 é aumentada para 0,4 M a capacidade de extração aumenta para 83, 80 e 71 % para Zn, Cr e Cd respectivamente. Assim, este método de extração apresenta eficiência acima de 70 % sendo uma alternativa na remoção de metais pesados de efluentes.

O próximo trabalho a ser relatado, a eficiência adsorvente de minerais como atapulgitos, zeolitos, magnetitas, kaolin, vermiculita e bentonita para a remoção de mercúrio em efluentes líquidos foi testado¹². Verificou-se que a magnetita e zeolita tiveram desempenhos destacados sendo que a concentração de Hg nos resíduos tratados com estes adsorventes diminuiu a 1000 ppm correspondendo a uma adsorção de mercúrio de $10.000 \text{ mg Hg Kg}^{-1}$. Desta forma, pode-se utilizar os minerais magnetita e zeolita para o tratamento de efluentes líquidos na remoção de mercúrio.

Outro trabalho interessante, baseado na aplicação de métodos físicos para recuperação de metais, é a remoção simultânea¹³ de matéria orgânica com descoloração de resíduo de destilaria (melanoidina) e resíduo da indústria de

semicondutores contendo cobre. O Cu^{2+} atua como coagulante no lodo de destilaria e a melanoidina atua como precipitante do cobre. A razão volumétrica entre a matéria orgânica e o cobre (solução residual) é de 2 a 3 e pH 6. Verificou-se que a eficiência de remoção de matéria orgânica e cobre foi de 86 % e 92 % respectivamente. Esses procedimentos podem ser considerados eficientes para um pré-tratamento simultâneo dos resíduos na remoção de matéria orgânica de resíduos de destilaria e Cu^{2+} em resíduos da indústria de semicondutores.

Outro exemplo de método físico para tratamento de metais pesados em soluções aquosas, é a utilização de fosfato calcinado como adsorvente¹⁴. Os melhores resultados foram obtidos em pH 5, onde a capacidade de absorção foi de 85,6; 29,8 e 20,6 mg g^{-1} de Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} respectivamente. Considerando-se os resultados obtidos, a abundância natural, baixo preço e baixa toxicidade do fosfato, torna este procedimento viável e interessante na recuperação de metais pesados em efluentes diversos.

O ferro presente em resíduos de processos de mineração pode ser recuperado de forma seletiva através de processos complementares (precipitação/biosorção) resultando em uma massa facilmente filtrável¹⁵. A fim de evitar a co-precipitação de outros metais, manteve-se o pH baixo. Após a adição de uma biomassa formada por talo de videira e cortiça em pó na razão sólido/líquido de 4 g L^{-1} e pH 3; foi possível eliminar 65 % de Fe e somente 5 % de Cu. Usando, porém, 8 g L^{-1} de biomassa, foi possível remover 85 % de Fe e 74 % de Cu. Assim, para a recuperação seletiva de Fe deve-se usar 4 g L^{-1} de biomassa em pH 3. Este método alternativo para a recuperação de ferro por precipitação, mostrou-se vantajoso em relação à precipitação com hidróxidos ao qual o $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e CaSO_4 formados dificultam o processo de filtração.

2.1.3 – Métodos Biológicos para Recuperação de Metais

Os métodos biológicos apresentam microorganismos e plantas capazes de incorporarem metais pesados em seus processos metabólicos descontaminando além de resíduos industriais, esgoto doméstico, corpos d'água e solos contaminados. A seguir, alguns exemplos buscados na literatura apresentam exemplos da abrangência e importância destes processos na remoção de metais pesados nos mais variados resíduos.

Nos processos biológicos, muitas vezes, o problema e sua resolução ocupam o mesmo espaço, é o caso de uma espécie de argila¹⁶ utilizada por fábricas na produção de pigmentos. Esta argila origina contaminação por metais pesados, especialmente o crômio (700 mg Kg^{-1}). Verificou-se que uma bactéria nativa, existente na própria argila, em meio anaeróbico, diminuiu mais de 99 % a concentração de Cr(VI) que sofreu oxidação para Cr(III) em 96 h. O Cr(III) formado precipita como Cr(OH)_3 . A bactéria nativa estudada, pode então, ser utilizada para a remoção de Cr(VI), de alta toxicidade no tratamento dos resíduos gerados na produção de pigmentos.

As propriedades de um novo adsorvente retirado do talo da bananeira (*Musa paradisíaca*) na remoção de Pb(II) e Cr(II) em soluções aquosas foi estudado¹⁷. O pH utilizado foi de 5,6 a 8,0. O aumento da força iônica reduziu a eficiência do processo, então, NaCl foi utilizado na obtenção de melhores resultados. O tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio foi de 3 h. Verificou-se que a adsorção máxima de Pb(II) e Cd(II) foi de 185,3 e 65,8 mg g^{-1} , respectivamente. Assim, pode-se utilizar, como alternativa e/ou complementação de tratamento de soluções aquosas contendo Pb(II) e Cr(II).

Bactérias aeróbicas, *Shewanella algae*, foram utilizadas na recuperação de ouro¹⁸. A redução microbiana e precipitação intracelular são alcançadas pela redução de AuCl_4^- para Au, tendo a *S. algae* como doadora de H_2 a 25 °C e pH 7. A concentração de 0,1 a 1 mol m^{-3} de AuCl_4^- é, completamente reduzido a Au em 30 min. O Au formado se acumula no espaço periplasmático e observam-se $3,2 \times 10^{15}$ células m^{-3} . Este procedimento pode ser aplicado na recuperação de Au como uma alternativa aos métodos convencionais.

Também se pode mencionar como exemplo de métodos biológicos para a recuperação de metais, o estudo da *Acidithiobacillus ferrooxidans*¹⁹, bactéria responsável pela oxidação de ferro no esgoto doméstico. A otimização dos parâmetros inclui a adaptação das células, volume máximo, tamanho das partículas sólidas do esgoto, concentração inicial de Fe^{2+} , adição de nutrientes inorgânicos. Após 40 dias, verificou-se a remoção de 42 % de Zn^{2+} , 39 % de Cu^{2+} e 10 % de Cr^{2+} da matéria seca proveniente do lodo. Verifica-se que o procedimento pode ser aplicado para a remoção parcial dos referidos metais pesados.

Os métodos biológicos para a remoção de metais pesados valem-se também de fitotecnologias, ou seja, utilização de plantas capazes de seqüestrar metais do meio aquático onde se encontram. Isso fica exemplificado no trabalho relatado a seguir²⁰, onde plantas aquáticas (*Myriophyllum aquaticum*, *Ludwigia palustris*, e *Mentha aquatic*) são utilizadas para remoção de vários metais. A eficiência da remoção dos metais foi de 99,8 %, 76,7 %, 41,62 % e 33,9 % de Hg, Fe, Cu e Zn, respectivamente. Verificou-se a partir do balanço de massa, que 60,45-82,6 % e 38,96-60,75 % de Zn e Cu respectivamente, foram removidos pela precipitação na forma de fosfato. Assim, a utilização dessas plantas aquática apresentou bons resultados.

2.1.4 – Métodos Eletroquímicos para Recuperação de Metais

Os métodos eletroquímicos têm como princípio as reações de oxi-redução. Normalmente ocorre a eletrodeposição no catodo do metal ao qual se deseja remover da solução. Também se pode utilizar o método eletroquímico, a eletrólise mais especificamente, para se obter um composto (coagulante, por exemplo) que por sua vez vai reagir com os metais pesados formando compostos pouco solúveis ocorrendo uma precipitação.

Um método para a recuperação de metais em solução mediante a utilização de um reator munido de um eletrodo poroso percolado de Cd²¹ foi estudado. Este estudo preliminar mostrou a abrangência desse procedimento que pode ser estendido, mediante algumas modificações para a recuperação de outros metais.

Até aqui, exemplificou-se algumas metodologias representativas do tratamento de metais pesados em resíduos diversos. O interesse pelo estudo e desenvolvimento dessas tecnologias, tem aumentado significativamente nos últimos anos, o que se verifica pelo abundante material bibliográfico disponível para métodos químicos²²⁻⁴², métodos físicos⁴³⁻⁶⁶, métodos biológicos⁶⁷⁻⁸³ e métodos eletroquímicos além do que acabamos de verificar. O tópico a ser abordado em seguida, é a recuperação da prata de resíduos em geral, uma vez que este metal, é o objeto de estudo deste trabalho.

2.2 - Recuperação de Prata de Resíduos em Geral

Este tópico tem como objetivo, dar seqüência ao estudo da literatura com ênfase à recuperação de prata em resíduos em geral, valendo-se das diversas tecnologias disponíveis.

O nitrato de prata, AgNO_3 , é reutilizado, a partir de resíduos de AgCl ⁸⁴. O resíduo é misturado com água, açúcar e NaOH e aquecido a fim de promover uma redução completa à prata metálica. A prata, assim obtida, é filtrada, exaustivamente lavada com água destilada e depois de seca, é misturada com HNO_3 concentrado em quantidade estequiométrica. A mistura é aquecida e filtrada, sendo que o filtrado é concentrado e resfriado em banho de gelo para precipitar o AgNO_3 . Os cristais de AgNO_3 , assim obtidos, são secados sob vácuo e guardados para reutilização.

Um ajuste de pH entre 8,5 e 10,5 pela adição de KOH foi efetuado visando a remoção de AgOH ⁸⁵. Após este procedimento, em caso de necessidade, adiciona-se 1-3 % de CaO para o ajuste do pH. A concentração de prata na solução diminuiu de 42% para < 1,5 %.

Em outro estudo, a prata foi tratada com NaOH e Na_2S em pH 11-12 ocorrendo a precipitação de Ag_2O coloidal⁸⁶ e em seguida, a formação de Ag_2S separados por filtração. A mistura sólida recuperada é secada e fundida com uma mistura contendo K_2CO_3 (2 vezes a quantidade do precipitado sólido composto por $\text{Ag}_2\text{O} + \text{Ag}_2\text{S}$), KNO_3 5-10 g 100 g⁻¹ e bórax flux 2-5 g 100 g⁻¹. O grau de recuperação da prata utilizando-se esta tecnologia é de 99 %. Assim, este procedimento pode ser uma alternativa para a recuperação de prata em soluções aquosas.

Outra alternativa para a recuperação de prata em soluções aquosas é pela adsorção em complexo de tiuréia⁸⁷, $\text{Ag}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_3^+$ no carvão ativado. A velocidade de adsorção de prata decresce com a diminuição da temperatura e tem uma diminuição desprezível com o decréscimo da concentração de thiourea.

O Au e Ag provenientes do minério arsenopiritico foram recuperados⁸⁸. Foi necessário a inclusão de arsenopirita como matriz. A arsenopirita, pirita, arseno de ferro e bismuto não possuem boa solubilidade. Para a extração de 90 % do ouro presente é necessário pulverizar o arsenopirita para < 40 μm , a

concentração inicial de $\text{CN}^- \geq 1,5 \text{ g L}^{-1}$ e o tempo de cianização é de $\geq 12 \text{ h}$. O uso de CO é utilizado como agente alcalinizante produzindo um efeito floculante melhorando sua filtração. Au e Ag são recuperados pela adsorção no carvão ativado com posterior combustão do carvão e fusão das cinzas.

Ainda apresentando estudos realizados para a recuperação de prata em resíduos em geral, apresenta-se um estudo onde sujeitaram-se cianetos a aldeídos⁸⁹ obtendo-se a precipitação de Ag e posterior filtração. Tais resultados também podem ser obtidos ao executar a precipitação com compostos de mercapto com K, Xantato, mercaptobenzotiazol ou unitiol.

Em outro estudo, agora utilizando-se os princípios da eletroquímica, o comportamento da adsorção na eletrodeposição dos complexos de prata com $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ e 1-phenyl-5-mercaptotetrazole (PMT) foram verificados⁹⁰. Neste estudo, mediu-se a impedância em corrente alternada, determinando o comportamento capacitivo do eletrólito de prata e a interface, utilizando-se a Espectroscopia Raman em Superfície Modificada para a análise qualitativa e quantitativa das espécies adsorvidas. Verificaram-se fortes interações entre o $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ e a superfície de prata na região de -100 a -300 mV/ECS causando um significativo crescimento na capacidade da dupla camada para a medida do eletrólito suporte livre no $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Para potenciais mais negativos, uma pequena adsorção de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ em prata, reduz drasticamente este efeito. Verificou-se que o comportamento da adsorção de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ em prata e seus efeitos na capacidade da dupla camada, são afetados negativamente, pela presença de PMT. Verificou-se também que a adsorção de PMT sobre a prata, somente é possível mediante a remoção química do $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ observada em potenciais mais negativos que -300 mV/ECS .

Foi examinado⁹¹ a influência da condutividade na distribuição do potencial em um eletrodo poroso de fluxo contínuo em corrente limite para matrix cuja condutividade elétrica não é considerada infinita. Utiliza-se eletrodo poroso formado por microesferas de grafite e uma solução de íons de ferrocianeto para as reações eletroquímicas. Obtiveram-se bons resultados ao comparar valores teóricos e experimentais.

Em outro estudo, da recuperação de prata via eletroquímica, investigou-se⁹² o efeito de um fluxo pulsado na transferência de massa em um reator eletrolítico munido de um eletrodo de feltro de carbono. O fluxo do eletrólito é

paralelo ao da corrente elétrica. Utilizou-se como eletrólito o ferro e o ferrocianeto de potássio e o hidróxido de sódio como eletrólito suporte. A velocidade de percolação da solução através do eletrodo variou de $4,29 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ a $18,2 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$. As frequências e amplitudes de pulsação empregadas foram de 0,17 a 3,55 s^{-1} e $3,5 \times 10^{-3}$ a $1,0 \times 10^{-2} \text{ m}$, respectivamente. Verificou-se que ao aumentar os parâmetros de pulsação, aumenta de forma significativa a velocidade da transferência de massa de 6,8 a 33,5 vezes dependendo dos valores de frequência e/ou amplitude de pulsação.

2.3 – Recuperação de Prata em Resíduos da Indústria de Fotossensíveis

A seguir, serão apresentados alguns trabalhos encontrados na literatura onde ocorre a recuperação de prata especificamente em resíduos da indústria fotográfica utilizando-se métodos diversos e métodos eletroquímicos.

Nesta primeira citação, destaca-se a recuperação de prata em filmes fotográficos e plásticos contendo haletos de prata⁹³. Cortou-se este material em pedaços e aqueceu-se em solução aquosa de NaClO. A solução é emulsificada e filtrada. O plástico é retirado e reciclado e a prata é recuperada.

Em outro estudo da recuperação de prata em resíduos da indústria de fotossensíveis é o tratamento de soluções provenientes de fixador de fotografia com enzimas, formando uma suspensão contendo prata⁹⁴. O sistema foi acidificado até pH 4,5 – 5,5 e misturado com Na_2SO_3 0,05 – 0,2 mol L^{-1} , floculando por 30 – 60 min e filtrado, a fase sólida contém a prata recuperada.

Em outro caso, pequenos pedaços de filmes fotográficos foram cortados e misturados com água aquecida a 60-93 °C na proporção 1/4 de sólido/ H_2O ⁹⁵. A mistura foi aquecida e observou-se a separação de uma emulsão de um composto de Ag em um suporte de poliéster. Após, o filme fotográfico foi misturado com 30 % de sólido e aquecido a 70 °C e a nova mistura é agitada a 1300 rpm por 30 min e então uma gelatina contendo AgBr é separada. O resíduo após o término do processo possui 0,36-0,06 % de Ag sendo que a concentração inicial era de aproximadamente 16,4 % da solução.

Em outro exemplo, a prata foi recuperada de solução residual de fixador fotográfico na forma de precipitado⁹⁶. A concentração de Ag variou na faixa de 40 a 100 mg L⁻¹. Após o tratamento, acima de 90 % foi recuperada. Foram adicionados Al(OH)₃, Fe(OH)₂ ou Cu(OH)₂ como coagulantes. Os coagulantes citados foram adicionados na presença de seus respectivos sulfatos como suspensão e na presença de soluções aquosas de NaOH, KOH ou Na₂CO₃.

Em outro trabalho, a incineração⁹⁷ foi utilizada para a reciclagem de Ag presente em resíduos fotográficos. A técnica não apresenta novidades, porém, verificaram que a perda de haletos de Ag por evaporação é reduzida na presença de BaCO₃ (88,8 % versus 77,3 %); passaram a adicionar então BaCO₃ quando na incineração dos referidos resíduos.

Cita-se também outro trabalho onde a prata foi precipitada na forma de Ag₂S para reciclá-la de soluções residuais de processos fotográficos⁹⁸. A reação é executada em meio fortemente alcalino e é aquecido e secado a uma temperatura de 650 °C em ar ou oxigênio para a obtenção de Ag e SO₂. Ao final do processo, verifica-se boa pureza de prata.

Verifica-se também o estudo de bactérias que produzem uma enzima degradadora em forma de gelatina⁹⁹ para a recuperação de prata encontrada em fragmentos de filmes fotográficos. Fragmentos de 25 g de filmes são colocados em 75 mL de água e incubados com Pseudomonas B 132 a 45 °C por 3 h e então uma camada de emulsão é removida, assim Ag é retirada do meio e as bactérias podem ser reutilizadas.

Nos próximos trabalhos, apresentam-se métodos de recuperação de prata em banhos fotográficos.

Verifica-se¹⁰⁰ que os resíduos de soluções utilizadas em processos de fotografia possuem no fundo um polímero e na superfície uma emulsão contendo prata, este sistema foi misturado com NaOH e aquecido até a faixa de temperatura entre 60-90 °C; esse procedimento possibilita a redução do haleto de prata em prata metálica e remover a emulsão. A solução é filtrada para a remoção do polímero que forma flocos e o líquido resultante é acidificado até o pH 3 para a floculação de Ag metálica.

A prata de solução fotográfica pode ser tratada com HNO₃ para precipitar Ag₂S que é filtrado e depois de reduzido para Ag⁰¹⁰¹. São adicionadas 2 partes

de ácido 15,7 mol para 10 partes de tiosulfato presente na solução de fotografia, resultando na precipitação de Ag_2S e enxofre, posteriormente separados convencionalmente. Na forma de Ag_2S 99,58 a 99,7 % de Ag é recuperada, sendo que antes da recuperação a solução de fotografia possui $5,9 \text{ g L}^{-1}$ de Ag e após a aplicação do método a concentração de Ag decaiu para $0,001 \text{ g L}^{-1}$.

A prata também é recuperada de soluções fotográficas pela reação de sal se tiosulfato com HNO_3 ¹⁰². Os produtos obtidos são SO_2 , S e H_2S . A precipitação de Ag_2S ocorre pela reação de Ag^+ com H_2S . A recuperação de prata é superior a 99 % e os parâmetros utilizados de temperatura são de 20 a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, adiciona-se 90 a $100 \text{ mL HNO}_3 \text{ L}^{-1}$, agitação por 1 h e repouso por algumas horas. O resíduo de prata é aquecido até $450 \text{ }^\circ\text{C}$ para recuperar o enxofre, S, ou calcinado até $600 \text{ }^\circ\text{C}$ para remover todo S e para converter Ag_2S em Ag.

Em outro estudo, a prata descartada juntamente com soluções fixadoras de fotografia foi recuperada pela complexação com compostos de mercapto – s – triazina¹⁰³, $\text{C}_3\text{N}_3(\text{SH}) \text{ mRn (I)}$ sendo $m= 1-3$, $n= 0,1$ ou 2 , e $\text{R}= \text{H}, \text{NH}_4, \text{OH}, \text{C1-8}$ alcalino, fenil, ciclohexil, oxazenil, fenoxido, NR' ou SR'' onde R' e R'' como C1-8, fenil, ciclohexil, naftil e/ou benzil e $\text{R}' = \text{H}$. Ao final da complexação a solução resultante possui uma concentração de prata inferior a 3 ppm.

Em outro trabalho¹⁰⁴, verificou-se a otimização das condições para a reação de deposição de prata em soluções de tiosulfato. Para o estudo do mecanismo da reação, utilizou-se NaNO_3 como eletrólito suporte e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ como agente complexante de Ag^+ . O processo de redução foi estudado por meio de *ac impedance* e Espectroscopia Raman em Superfície Modificada (SERS). A solução possui concentrações de $0,1 \text{ M NaNO}_3$, $0,025 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e $1 \times 10^{-3} \text{ M AgNO}_3$ ($\text{pH} = 12$), com potencial de equilíbrio, $E_0 = -215 \text{ mV/SCE}$. As medidas com SERS em eletrodo de prata pré-tratados mostram que em potenciais entre E_0 e -250 mV/SCE , a adsorção de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ é maior do que em potenciais mais catódicos. O efeito da adsorção de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ no comportamento eletroquímico é reduzido em soluções contendo maiores concentrações de NO_3^- e aceleração na velocidade da redução.

Uma célula eletrolítica com eletrodos em compartimentos separados foi utilizada para a recuperação de prata em banhos fotográficos¹⁰⁵⁻¹⁰⁷. Os eletrodos são formados por empilhamento de grades de aço inoxidável aumentando assim

a superfície de contato eletrodo/solução. Os parâmetros hidrodinâmicos ideais foram: velocidade de fluxo da solução através do reator, $v=8,7 \text{ cm s}^{-1}$, 90 minutos de eletrólise e os parâmetros eletroquímicos ideais foram: intensidade de corrente limite, $I_L = 1,75 \text{ A}$ e potencial do eletrodo $E = -0,47 \text{ V/ECS}$. A concentração de prata, nestas condições, reduziu de $C_0=200 \text{ mgL}^{-1}$ para $C_{t=90\text{min.}}=1 \text{ mg L}^{-1}$ com satisfatório rendimento e consumo de corrente.

Em outro exemplo da recuperação de prata em resíduos de banhos fotográficos foi a precipitação eletroquímica de Ag_2S ¹⁰⁸. A densidade de corrente aplicada no catodo foi de $5\text{-}150 \text{ A m}^{-2}$ e o pH ideal está na faixa compreendida entre 4 e 13. Ao final do processo, a concentração de prata era inferior a 1 mg L^{-1} .

Ainda utilizando-se a eletrólise para recuperação de prata proveniente de soluções fixadoras de fotografia¹⁰⁹, verificou-se que a concentração final de prata era inferior a $0,01 \text{ g L}^{-1}$. Foi aplicada uma pequena corrente elétrica e obteve-se um alto rendimento. Inicialmente foi aplicado um potencial de -380 mV e a recuperação se processou até a concentração de Ag atingir $0,5\text{-}10 \text{ g L}^{-1}$, em seguida, o potencial é modificado para -500 mV e a recuperação segue até a solução final possuir $< 0,005 \text{ g L}^{-1}$, portanto, um excelente resultado.

A prata de soluções fixadoras de fotografia foi recuperada por eletrólise¹¹⁰, utilizando-se um catodo de titânio e um anodo de grafite. Verificou-se que a eficiência da corrente pode ser aumentada de $30\text{-}50$ para $80\text{-}92 \%$ pela eletrólise em estágios sucessivos com decréscimo de corrente em cada estágio. A eletrólise é interrompida quando a concentração residual da prata for aproximadamente de $0,5 \text{ g L}^{-1}$.

A eletrorecuperação de Ag descartada em solução fixadora de fotografia foi realizada¹¹¹ mantendo-se o pH $2\text{-}3$, $50 \text{ g AgNO}_3 \text{ dm}^{-3}$ até $25 \text{ }^\circ\text{C}$. O uso de pequena densidade de corrente não serve somente para aumentar a eficiência do processo mas também para aumentar o tamanho e uniformidade dos grãos de Ag obtidos. É utilizado um eletrolisador E-P4NYSA no catodo (AISI-304) de 420 cm^2 (sendo 350 cm^2 a área submersa) e anodos. A célula eletrolítica de vidro possui dimensões de $45 \times 10 \times 20 \text{ cm}$ contendo 10 dm^3 do eletrólito preparado pela dissolução de 550 g Ag de pureza $98,87 \%$ contendo Sn $1,0$; Pb $0,1$; e Cu $0,02 \%$ em uma mistura de 450 cm^3 de HNO_3 ($d=1,4 \text{ g cm}^{-3}$) e 900 cm^3 de água destilada e posteriormente o volume é completado até 10 dm^3 . Após $120\text{-}130 \text{ min}$ de

eletrólise como teste e 25 °C apresentou uma eficiência faradaica que variou de 88,9 % para densidade de corrente 1,7 A dm⁻² para 95,8 % para densidade de corrente de 1,04 A dm⁻². A prata recuperada possui pureza de 99,98 %.

Em outro exemplo da aplicação da eletroquímica¹¹² para a recuperação de prata em solução fixadora de fotografia em um eletrodo de carbono. O eletrodo possui uma área de 842 m² Kg⁻¹ e porosidade de 94 %. A eficiência do eletrodo é acima de 90 %, a velocidade de fluxo da solução através da célula eletroquímica é de 70 L m⁻²-h. Acima de 99 % da prata é recuperada de uma solução contendo inicialmente 5 g L⁻¹ de prata.

Para a recuperação de prata em banhos de fotografia via eletroquímica¹¹³ utilizou-se um catodo de disco rotatório de zircônio; um anodo de platina e um eletrodo de calomelano saturado como referência. Foi investigada a influência de uma fina camada de óxido de zircônio no catodo na eficiência da recuperação, na pureza da prata depositada, no potencial de deposição, na velocidade de percolação da solução através do eletrodo. O potencial ideal aplicado foi de 0,9 V/ECS entre o catodo e o anodo. A concentração de prata na solução era de 20 mg L⁻¹ ao qual 98 % foi recuperada após 100 h de eletrodeposição com uma eficiência faradaica de 92 %.

A reação de eletrodeposição de prata em banhos fotográficos pode ocorrer livre de reações secundárias quando a faixa de potencial e a geometria do reator forem adaptadas¹¹⁴. Esta técnica apresenta bom desempenho na recuperação de prata mesmo em soluções diluídas pois apresenta baixa densidade de corrente devido a grande superfície de contato do eletrodo poroso.

Nesta etapa, descreveu-se métodos encontrados na literatura para a recuperação de metais pesados e especialmente métodos para a recuperação de prata. No próximo capítulo, apresenta-se um estudo geral dos reatores eletroquímicos, haja vista, que este é o instrumento utilizado nesta tese de doutorado.

CAPÍTULO 3

3 - Reatores Eletroquímicos

Neste capítulo, será apresentado um histórico do desenvolvimento do processo eletrolítico, bem como a evolução dos reatores eletroquímicos e sua classificação.

3.1 - Histórico

A primeira menção do uso de eletrólise para o tratamento de efluentes data de 1887, quando Eugene Hermite patenteou um processo de tratamento. Este consistia na mistura de água do mar com o esgoto bruto e na eletrólise da mistura para produzir cloro no anodo, que por sua vez atuava como agente oxidante e bactericida¹¹⁵. No catodo, o hidróxido de magnésio produzido pela eletrólise funcionava como agente floculante. As instalações do processo Hermite, construídas na Inglaterra e França durante a década de 1890, foram posteriormente desativadas por serem consideradas economicamente inviáveis.

Em Crossness, subúrbio de Londres, William Webster testou um processo eletrolítico usando eletrodos de ferro, tendo observado que hidróxido de ferro era formado com conseqüente precipitação de corpo de fundo e com a desodorização do líquido sobrenadante¹⁰⁸. Este processo ficou conhecido como processo Webster e é aplicável especialmente em cidades litorâneas.

Saturnino de Brito, em 1943, estudou e testou no Brasil, o processo eletroquímico após ter conhecimento das instalações de tratamento em Santa Mônica, Califórnia, nos Estados Unidos¹⁰⁹ (também existiram instalações em diversas outras cidades americanas). Em 1985, Wiendl¹¹⁶ retomou o uso do processo eletrolítico no Brasil, ao implantar uma estação de tratamento em Iracemápolis-SP. Nos anos seguintes, outras estações de tratamento utilizando o processo eletrolítico foram instaladas pela CETESB, nos municípios de Limeira, Pirassununga, Marília, Campinas e Águas de Lindóia, no Estado de São Paulo. A CETESB divulgou um relatório¹¹⁷, no qual concluía que o processo eletrolítico não era viável devido principalmente a: a) a operação do sistema vinha demonstrando que, em decorrência de variações das características do efluente a ser tratado, era quase impossível controlar, de forma econômica, as variações elétricas para manter o desempenho do tratamento dentro de parâmetros pré-determinados; b)

baixa durabilidade dos eletrodos, (no máximo 7 meses); c) todos os sistemas experimentais eram de pequena capacidade e o processo eletrolítico não saiu do estágio de investigação em planta piloto; d) o lodo resultante do processo não se apresentava estabilizado e exalava maus odores.

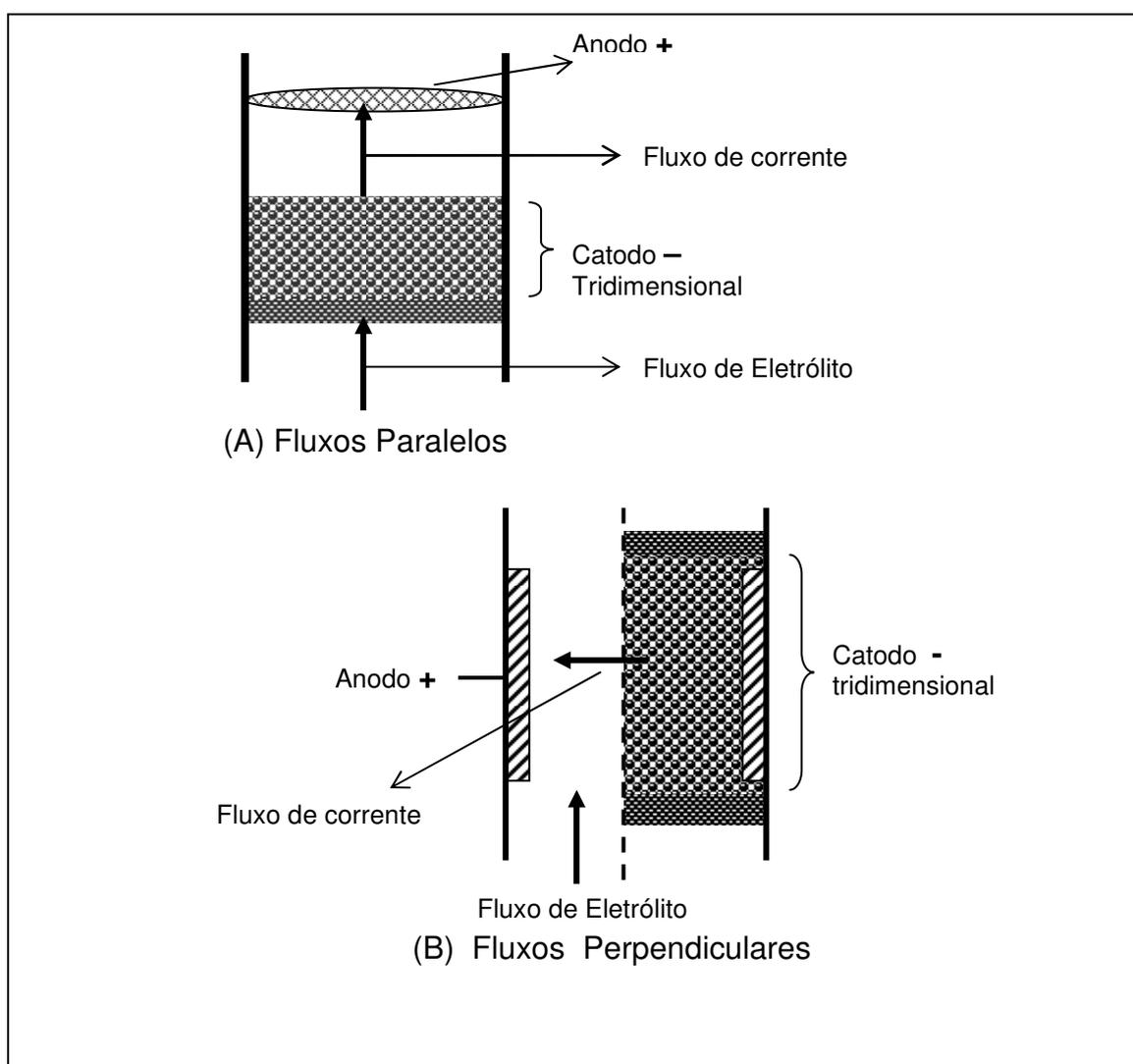
Após o relatório da CETESB, as instalações nas cidades citadas foram gradativamente abandonadas. Apesar disso, o tratamento de efluentes por eletrólise foi utilizado em muitas empresas^{110,111,118,119}, podendo-se constatar que as características da instalação (eletrodos, corrente ou potencial aplicado, fluxo de efluente, etc.) devem ser adaptadas para cada caso e tipo de efluente. Um tratamento eletrolítico que sirva para todos os tipos de efluente ou para efluentes misturados, como os provenientes de áreas urbanas, parece ser ainda um objetivo bem distante. Entretanto, o estudo dos efeitos da eletrólise de efluentes tem sido um campo de pesquisa cada vez mais explorado^{21,91,92,112-114,119,120}. A seguir, apresentam-se os tipos de reatores eletroquímicos desenvolvidos nas últimas décadas¹²¹ utilizadas nas indústrias para o tratamento de resíduos e prevenção da poluição.

3.2 - 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 baixa¹²². Em 1893, HULIN empregou o nome eletrodo-filtro assim como o nome eletrodo-poroso, na descrição da Patente Francesa nº234.327 de 25 de Nov. 1893 tendo como título "Procédé et appareil electrolytiques pour la separation immédiate des produits d'electrolyse liquides ou dissous" que considerava apenas a superfície do leito poroso como atuante no processo eletroquímico sendo que o restante do leito seria apenas um filtro, assim sugeriu o termo eletrofiltração. Inicialmente este eletrodo foi proposto particularmente para a fabricação eletrolítica de cloro-soda caustica. Na década de 40, este tipo de eletrodo foi utilizado para melhorar o rendimento das baterias e acumuladores elétricos, buscando dispor de grandes superfícies de eletrodo por unidade de volume permitindo maior acúmulo de energia.

Os eletrodos tridimensionais têm sido utilizados em vários processos industriais, tais como tratamento de efluentes, obtenção de metais (metalurgia extrativista), células combustíveis, baterias e eletrossíntese orgânica¹²³, entretanto, é para o problema de recuperação de metais de soluções diluídas que a maioria dos estudos têm sido aplicados¹²⁴⁻¹³¹.

Existem duas configurações básicas para a operação de reatores com eletrodos tridimensionais: fluxos de eletrólito e de corrente paralelos (*flow-through*) ou perpendiculares (*flow-by*), conforme apresentado na Figura 3.1.



Fonte: Scott, 1995

FIGURA 3.1 – Configurações entre Fluxos de Corrente e Eletrólito:
(A) Eletrodo de Fluxos Paralelos; (B) Eletrodo de Fluxos Perpendiculares.

O arranjo de fluxos de corrente e eletrólito paralelos é utilizado na maior parte dos estudos em escala de laboratório¹²⁸⁻¹³⁸. Este arranjo normalmente apresenta uma limitação quando do aumento de escala devido a grandes variações no potencial no leito do eletrodo poroso resultando em baixa eficiência na redução de íons metálicos presentes no eletrólito¹³⁹. Assim, a altura do eletrodo poroso deve ser definida de forma que a variação de potencial não comprometa a seletividade da reação desejada bem como um grau de conversão satisfatório.

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^{131,139-144}. A maior dificuldade na construção de uma célula eletrolítica, com os fluxos de corrente e de solução perpendiculares, é a eliminação de qualquer caminho preferencial para a solução. Uma melhoria adicional pode ser obtida separando-se os compartimentos anódico e catódico com uma membrana catiônica. A membrana restringe o fluxo do anólito ao compartimento catódico. Entretanto, a incorporação de uma membrana aumenta a complexidade do projeto com conseqüente aumento dos custos, tanto de implantação quanto de operação, da célula.

Os eletrodos tridimensionais podem ser classificados em: leito fixo ou empacotado, fluidizado, circulante e pulsante.

3.2.1 - Eletrodo de Leito Fixo

Os eletrodos de leito fixo são formados por uma matriz porosa, obtida a partir de fibras de aço entrelaçadas, espumas metálicas ou partículas esféricas de carvão¹⁴⁵.

O eletrodo de leito fixo apresenta uma limitação ao considerar-se que a evolução do depósito do metal pode causar a colmatação, ou seja, a união de partículas reduzindo a porosidade média do eletrodo e também a alteração do potencial ao longo do leito do eletrodo.

As principais vantagens dos eletrodos porosos são o uso de reatores compactos, de uso contínuo com altas taxas de reação mesmo para soluções

diluídas. Porém, as principais desvantagens dos eletrodos porosos são a dificuldade de controle do potencial ideal no leito do eletrodo, comprometendo a eficiência de corrente e/ou a seletividade da reação desejada.

A seguir, apresentam-se alguns estudos, onde vários aspectos dos eletrodos porosos são relacionados.

Neste primeiro estudo¹³⁹, foi apresentado um modelo matemático e 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 foi experimentalmente testada para eletrodos de leito empacotado usando partículas esféricas de níquel para a reação eletroquímica de redução de íons ferrocianídricos. Variaram-se as dimensões geométricas 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.

Em outro estudo¹²⁸, o transporte de massa na recuperação de íons chumbo de soluções ácidas contendo nitrato e borato, simulando as condições reais de um efluente foram caracterizadas. 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.

Em outra aplicação de um reator com eletrodo tridimensional de leito poroso¹⁴⁶ utiliza-se um disco rotativo para recuperar compostos de níquel de águas de lavagem de indústrias galvânicas. 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} . Observa-se que a superfície do eletrodo de

disco rotativo pode ser completamente bloqueada pelo depósito de hidróxido de níquel.

Utilizaram-se¹⁴⁷ 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.

A utilização de um reator tridimensional de configuração de fluxos paralelos com espuma de nióbio reciclado como catodo também foi estudada para a remoção de chumbo de soluções diluídas¹⁴⁸. 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⁻¹ a 50 L h⁻¹, respectivamente. Os parâmetros adimensionais de Sherwood e Reynolds foram correlacionados para caracterizar as propriedades do transporte de massa do reator. Conclui-se que é possível utilizar materiais metálicos reciclados como catodos tridimensionais.

Em outro exemplo, estudou-se¹⁴⁹ a recuperação de íons níquel de efluentes galvânicos utilizando uma célula com eletrodo poroso rotatório. 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⁻¹ 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. Observa-se que com o aumento da temperatura a eficiência de corrente aumentou para 80 % e o consumo energético diminuiu para 3,44 kWh kg⁻¹. Quando utilizaram como catodo uma mistura de partículas com diâmetros variando de 5,7 a 9 mm, obtiveram-se 80 % de eficiência de corrente e consumo energético de 4,2 kWh kg⁻¹ a uma temperatura de 50 °C.

Em outro estudo interessante¹⁵⁰, verificaram-se os comportamentos 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. Os parâmetros cinéticos estudados foram: a espessura do leito fixo, a densidade de corrente e a concentração inicial do íon cobre. Os parâmetros hidrodinâmicos estudados foram: a permeabilidade do eletrodo e o coeficiente das forças

inerciais. Verifica-se que para altas densidades de corrente, o consumo energético e a eficiência de corrente medidos, foi baixo. 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, conclui-se 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.

3.2.2 - Eletrodo de Leito Fluidizado

O eletrodo de leito fluidizado consiste de partículas eletricamente condutoras, fluidizadas por um fluxo de eletrólito. Na superfície dessas partículas ocorrem reações eletroquímicas devido a 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, permitindo operação do sistema no modo contínuo através da remoção e substituição das partículas crescidas^{151, 152}.

As principais vantagens dos eletrodos de leito fluidizado são¹⁵¹⁻¹⁵⁴

- o aumento do coeficiente de transporte de massa;
- grande área superficial específica;
- o efeito favorável do choque entre as partículas.
- baixa perda de carga, quando comparado ao leito fixo operando nas mesmas condições;
- possibilidade de operação contínua, devido à facilidade de retirada e reposição das partículas.

As principais desvantagens dos eletrodos fluidizados são:

- condutividade elétrica relativamente baixa quando comparada com as de um eletrodo fixo¹⁵³.
- presença das zonas de dissolução^{155, 156};
- deposição no alimentador de corrente¹⁵⁷.

Em vários trabalhos^{134,140,151,152,158-160} analisaram-se as influências de diversos parâmetros na distribuição do potencial metal-solução em reatores de leito fluidizado. Estes estudos permitiram melhor compreensão do comportamento do sistema, já que as reações eletroquímicas locais dependem da distribuição do potencial.

Um reator de leito fluidizado de fluxos perpendiculares foi utilizado¹⁶¹ para depositar cobre de soluções ácidas contendo 2000 ppm do metal. Obtiveram-se 95 % de eficiência de corrente ao utilizar-se uma densidade de corrente de 2500 A m⁻². Observa-se que se mantendo a densidade de corrente constante, o eletrodo se torna mais ativo quando a expansão do leito é aumentada.

O comportamento da célula eletroquímica de leito fluidizado do tipo fluxos perpendiculares durante a deposição catódica do íon cobre foi estudado¹⁶². 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.

3.2.3 - 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. A seguir verifica-se a figura 3.2 que corresponde a um eletrodo de leito circulante de leito móvel.

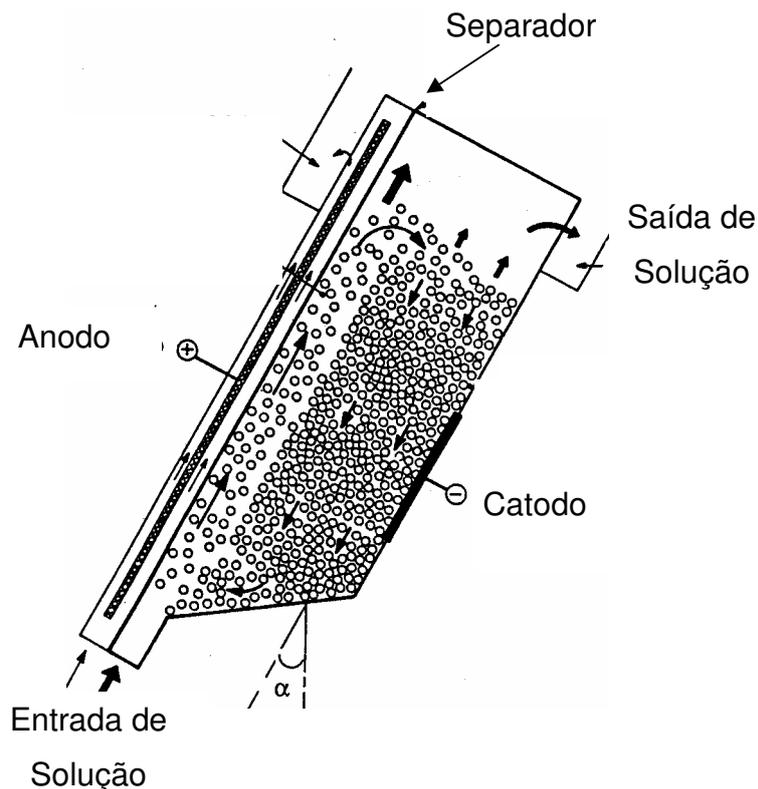


FIGURA 3.2 – Representação Esquemática do Eletrodo de Leito Circulante.

Estes eletrodos apresentam basicamente, 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^{163, 164}, 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 promissor¹⁵².

Pode-se citar um estudo¹²⁴ da 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 fixo. A maior eficiência de corrente, com valor de 84 %, foi obtida para a recuperação do íon cobre.

3.2.4 - Eletrodo de Leito Pulsante

Os eletrodos de leito pulsante 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 colmatação das partículas, fato que ocorre normalmente no leito fixo após um determinado tempo de operação.

O leito granular pulsante¹⁶⁵, foi utilizado 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.

Em um outro estudo¹⁶⁶ de um reator eletroquímico de leito poroso pulsante percolado, o transporte de massa foi otimizado. Observa-se que a pulsação aumenta o coeficiente de transporte de massa, especialmente no caso de baixo fluxo, freqüentemente utilizado para alcançar razoável tempo de residência.

Apresentou-se neste capítulo, aspectos relacionados aos reatores eletroquímicos, a seguir será apresentado a parte experimental desenvolvida nesta tese de doutorado.

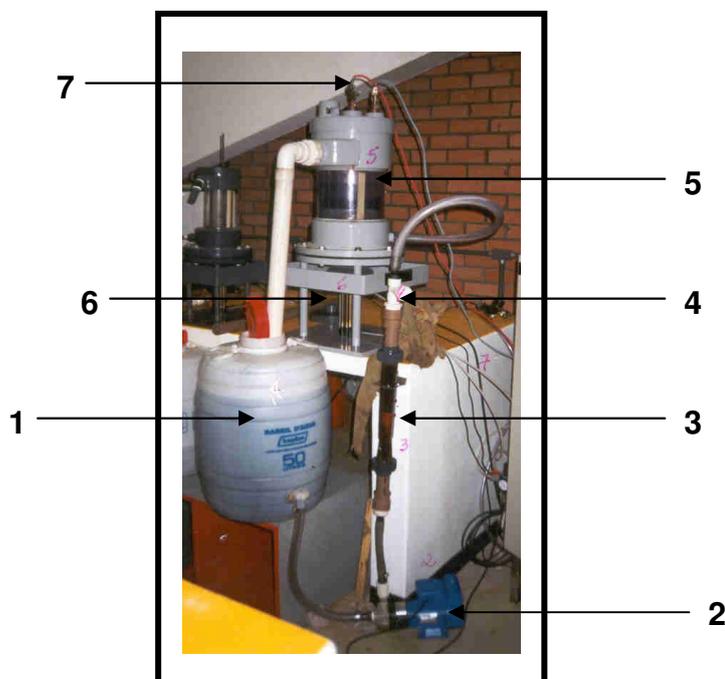
CAPÍTULO 4

4 - Parte Experimental

A parte experimental desse trabalho, consiste de três etapas: 1) montagem e funcionamento do reator; 2) caracterização da solução de banhos fotográficos; 3) detalhamento das medidas realizadas para posterior análise de dados.

4.1- Montagem e Funcionamento do Reator Eletroquímico Munido de um Eletrodo Poroso Percolado Pulsado

Uma célula eletroquímica necessita, basicamente, de uma fonte de corrente, o eletrólito e os eletrodos. Entretanto, quando o objetivo é monitorar as variações que ocorrem neste sistema, alguns outros componentes tornam-se indispensáveis. A fotografia 1 mostra o reator eletroquímico.



Fotografia 1- Reator Eletroquímico - recuperação de prata em banhos fotográficos
1- Reservatório de resíduos; 2- bomba hidráulica; 3- rotâmetro; 4- válvulas para o controle de vazão e/ou retirada e amostras; 5- célula eletroquímica; 6- sistema de pulsação; 7- conexão do reator com a fonte de corrente e com o multímetro.

O funcionamento do reator, mostrado na fotografia 1, pode ser descrito, inicialmente, pela ação da bomba hidráulica que movimenta a solução do reservatório para a célula eletroquímica. A solução antes de chegar à célula eletroquímica, passa por um rotâmetro, cuja função é medir a vazão e passa

também pelas válvulas onde se pode controlar a vazão de solução e/ou retirar amostras para posterior quantificação de prata em um espectrômetro de absorção atômica. Na célula eletroquímica, a solução percola o catodo poroso, formado por partículas de carvão e volta ao reservatório. Ainda fazem parte dessa montagem, o sistema de pulsação mecânica e a fonte de corrente elétrica. A seguir, apresenta-se um detalhamento dos componentes que formam o sistema montado para a recuperação de prata em banhos fotográficos.

4.1.1 - Reservatório de Resíduo

O reservatório mostrado na fotografia 2 possui volume máximo de 30 litros. Observam-se duas mangueiras de polietileno, a mangueira mais fina conduz a solução de banho fotográfico até o reator e após percolar o eletrodo poroso e retorna ao reservatório conduzida pela mangueira mais espessa.



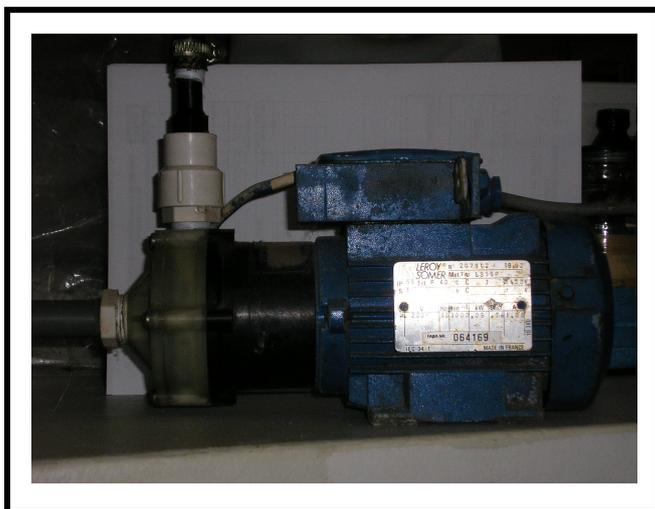
Entrada do Reator

Saída do Reator

Fotografia 2 – Reservatório de Resíduo

4.1.2 - Bomba Hidráulica

A bomba hidráulica, MODEL TE-4-MD-HC, 1/10 HP e 2700/3200 RPM, mostrada na fotografia 3, tem como função fazer a solução circular pelo sistema.

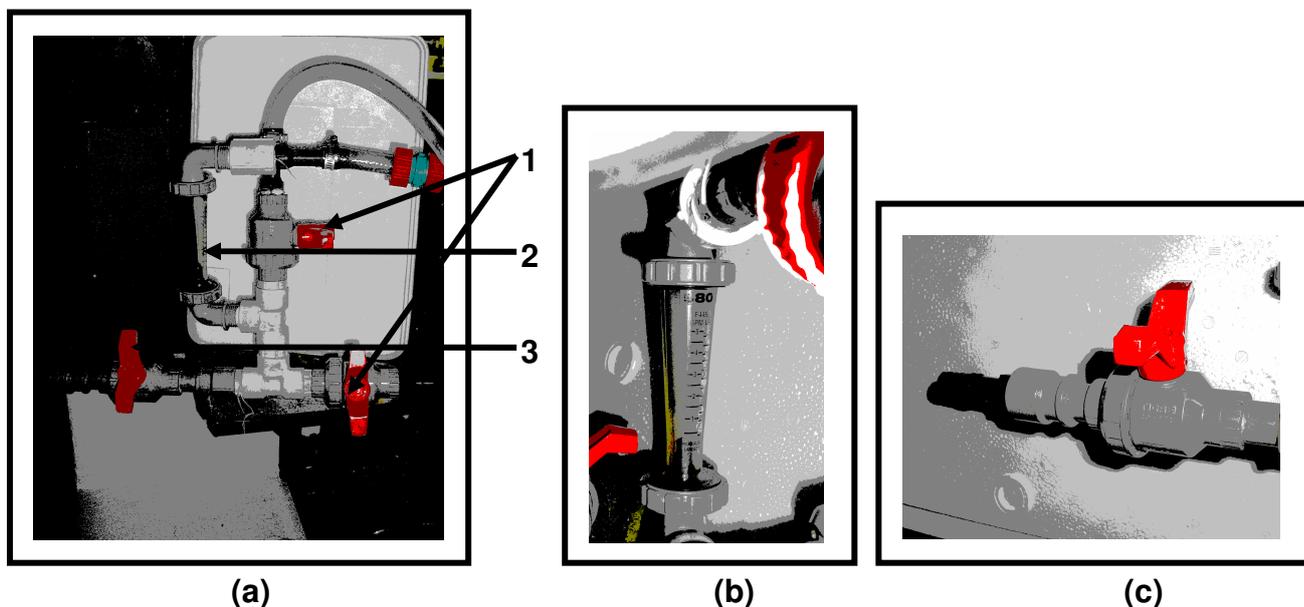


Fotografia 3 – Bomba Hidráulica

A bomba hidráulica não possui controle de vazão, esta função é desempenhada por uma válvula adaptada na mangueira que conduz a solução até a célula eletroquímica.

4.1.3- Rotâmetro, Válvulas para Controle de Vazão e Ponto de Coleta de Amostra

As válvulas mostradas na fotografia 4.a, foram adaptadas e possibilitam o aumento ou diminuição da vazão da solução que percola o reator. Estas válvulas são necessárias pois a bomba hidráulica possui vazão única, o que impede a análise do parâmetro relacionado à velocidade de percolação.



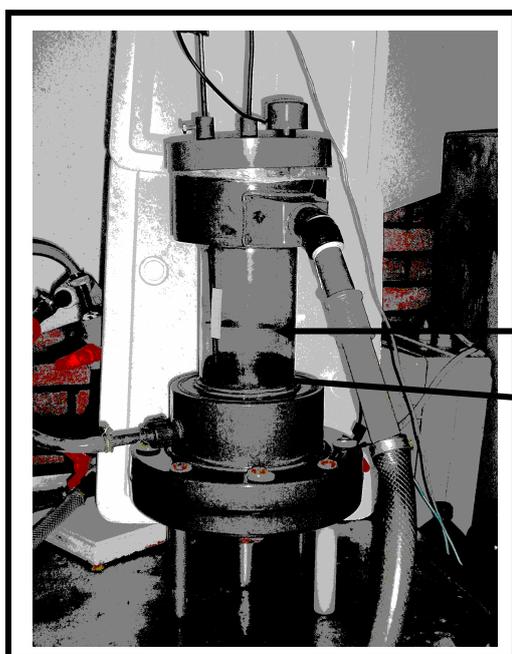
Fotografia 4 – (a) 1 - válvulas para controle de vazão, 2) rotâmetro, 3) ponto de coleta; (b) rotâmetro no detalhe; (c) válvula para coleta de amostra no detalhe.

A vazão da solução é controlada pelas válvulas vistas na fotografia 4.a e medida com o auxílio de um rotâmetro. A fotografia 4.b, mostra o rotâmetro em detalhe, verifica-se sua escala em litros por segundo. A fotografia 4.c, mostra o ponto de coleta de amostras da solução de banhos fotográficos. Esse ponto de coleta foi adaptado com a inclusão de uma válvula a fim de facilitar a retirada das amostras.

Assim, mediante o controle da vazão realizadas pelas válvulas, mostrada na fotografia 4 e a leitura da vazão no rotâmetro, foram impostas ao sistema, as seguintes vazões: 0,5; 0,8; 1,0; 1,5 e 1,8 litros por minuto, correspondendo a $1,31 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$; $2,1 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$; $2,62 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$; $3,93 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$; e $4,7 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$; respectivamente.

4.1.4- Célula Eletroquímica.

A solução, após passar pelas válvulas e pelo rotâmetro anteriormente mencionado, percola a célula eletroquímica. A célula eletroquímica é o compartimento onde ocorrem as reações de oxi-redução e é formada basicamente por um cilindro de plástico resistente e eletrodos. A fotografia 5 mostra uma célula eletroquímica montada, destacando-se os eletrodos: catodo e anodo. A seguir , será detalhado como é feita a montagem dos eletrodos.



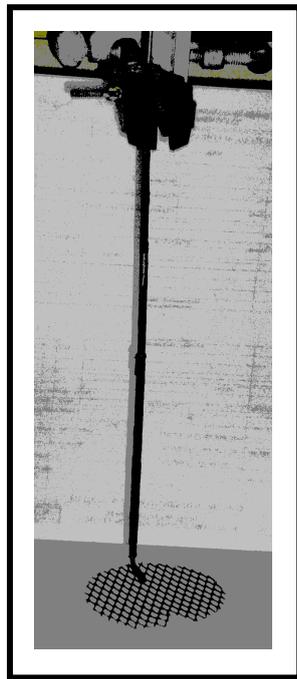
Fotografia 5 – Célula Eletroquímica

Anodo

Catodo

4.1.5 - Montagem do Cátodo:

A fotografia 6 mostra as partes que formam o cátodo.



(a)



(b)

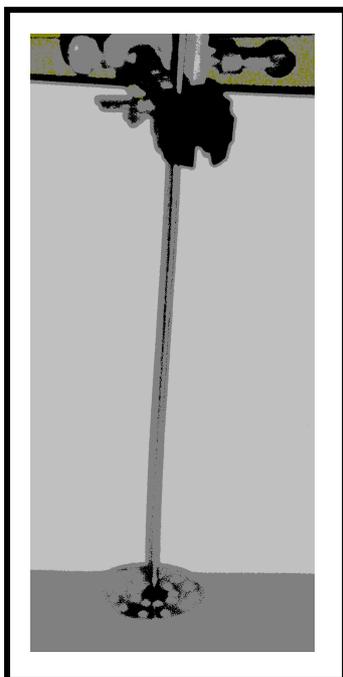
Fotografia 6 – Etapas para a Montagem do Cátodo:

a) suporte e contato elétrico do cátodo; b) cátodo - partículas de carbono.

Fotografia 6.a, mostra uma grade de aço inox usada como suporte das partículas de carbono na montagem do cátodo. Verifica-se que a grade possui uma haste metálica onde é feita a conexão elétrica com a fonte de corrente. Na fotografia 6.b, é mostrado as partículas de carbono cujo empilhamento compõe o cátodo poroso. Após a montagem do cátodo é feita a montagem do ânodo, como se pode verificar na fotografia 7.

4.1.6 – Montagem do Ânodo

Após a montagem do cátodo, demonstrado na fotografia 6, é realizado a montagem do ânodo, como se pode ver na fotografia 7.



Fotografia 7 – Anodo no Detalhe

A fotografia 7, evidencia que o anodo é formado por uma grade metálica e uma haste no centro, onde é feito contato com a fonte de corrente elétrica. O anodo é fixado a 4 cm acima da superfície do cátodo poroso. No anodo ocorrem as reações de oxidação, ou seja, está mais propício a sofrer corrosão, por este motivo, o material metálico apropriado na montagem do anodo é o titânio ruteinado, extremamente resistente à oxidação.

4.1.7 - Eletrodo de Referência

A fim de monitorar o potencial eletroquímico aplicado entre o ânodo e cátodo, utilizou-se como eletrodo de referência, o eletrodo de calomelano saturado (ECS). Com o objetivo de facilitar a utilização do eletrodo de referência, utilizou-se uma sonda.

Na figura 4.1 é apresentada , no detalhe (a), a sonda que é formada por um cateter metálico ao qual é conectada uma seringa descartável, vista no detalhe (b). O potencial medido dessa forma, corresponde ao potencial da extremidade da sonda. Ao montar e adaptar a sonda no reator, deve-se tomar alguns cuidados, como se certificar da posição da extremidade da sonda, pois é o ponto onde o potencial eletroquímico será medido e também, succionar a solução lentamente evitando a formação de bolhas de ar, o que comprometeria a medida.

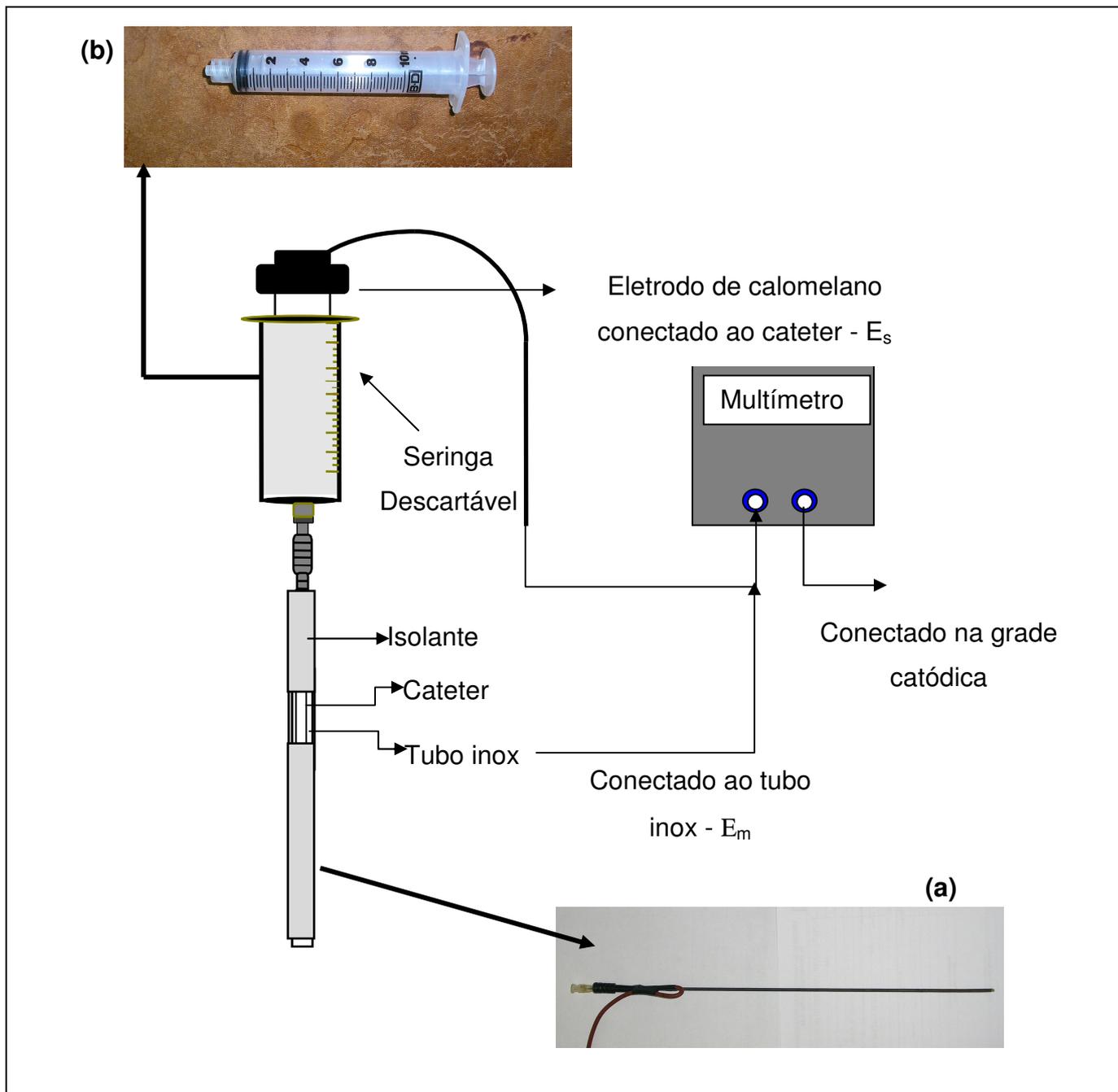
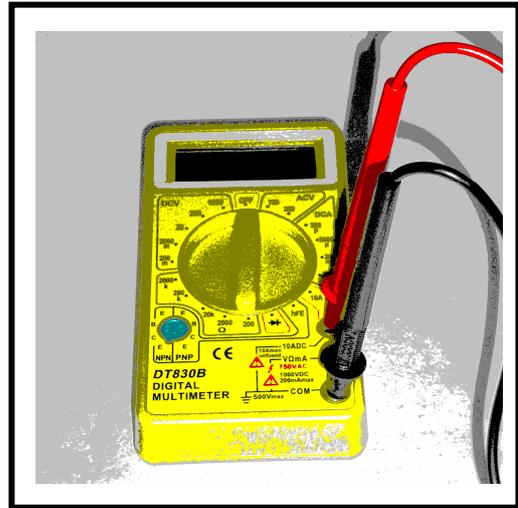


Figura 4.1 – Utilização de uma sonda para auxiliar as medidas do ECS

O potencial eletroquímico aplicado entre o catodo e o anodo, é monitorado por um Multímetro Wicel MD 200, enquanto que a corrente elétrica aplicada é medida diretamente na fonte de corrente MD TC 30-02. A fotografia 8 mostra, de forma mais detalhada: (a) fonte de corrente e, (b) o multímetro.



(a)



(b)

Fotografia 8 – (a) Fonte de Corrente MOD.TC 30-02; (b) Multímetro Wicel MD 200.

4.1.8 – Sistema de Pulsação

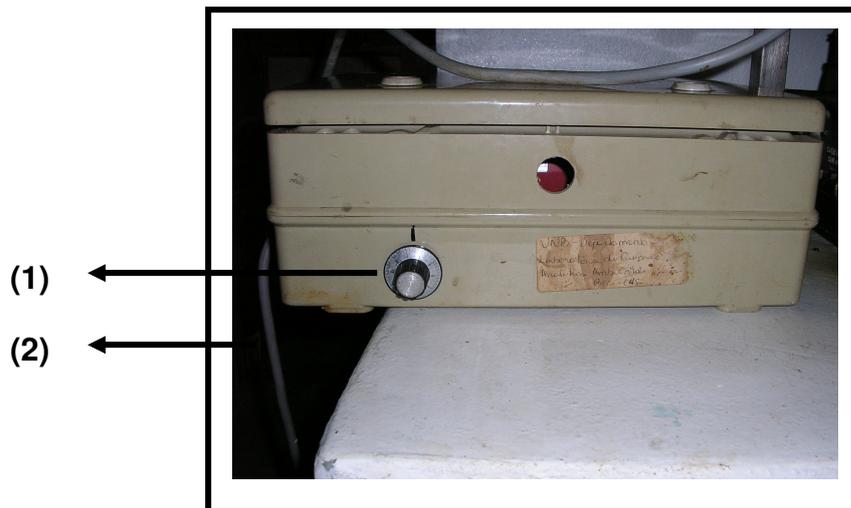
O sistema de pulsação é semi-automático e é responsável pelo ajuste das frequências e amplitudes de pulsação da solução que percola o reator. Na fotografia 9, verifica-se o painel onde é acionado um pequeno motor e também apresenta um dispositivo responsável pelo controle da frequência de pulsação. O valor exato da frequência de pulsação, porém, é obtido mediante a determinação experimental do número de pulsações que ocorrem em um determinado intervalo de tempo e em seguida, aplica-se à equação 4.1:

$$f = \frac{n^{\circ} \text{ pulsações}}{t} \quad \text{equação 4.1}$$

onde:

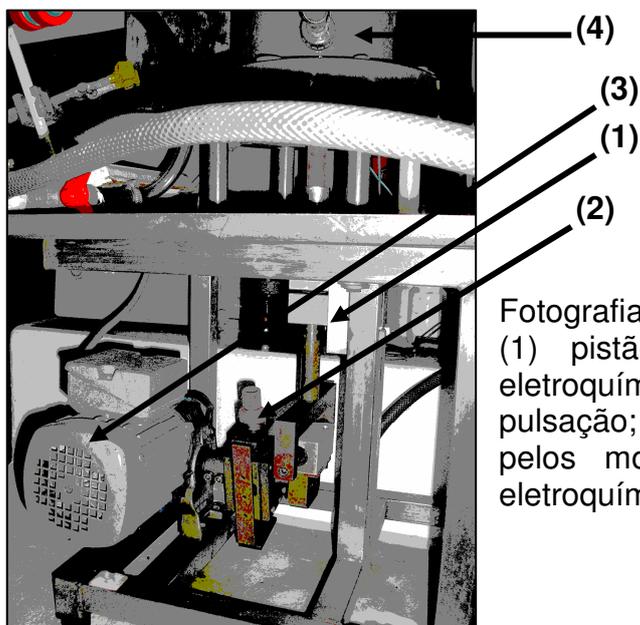
f = frequência de pulsação, Hz

t = tempo de pulsação, s



Fotografia 9 – Painel de controle das amplitudes e freqüência de pulsação (1) comando para a determinação da freqüência de pulsação; (2) conexão elétrica que aciona um pequeno motor.

A fotografia 10, mostra um pequeno motor ao qual é atribuída a função de movimentar um pistão responsável pelas freqüências e amplitudes de pulsação da solução que percola o reator. Ainda na fotografia 10, verifica-se um dispositivo onde é realizada a regulação da amplitude de pulsação; esse dispositivo, porém, somente aumenta ou diminui a amplitude de pulsação sendo que o valor exato é medido manualmente com uma régua.



Fotografia 10 – Sistema de Pulsação (1) pistão localizado abaixo da célula eletroquímica, (2) ajuste da amplitude de pulsação; (3) pequeno motor responsável pelos movimentos do pistão; (4) célula eletroquímica.

Desta forma, as freqüências de pulsação analisadas foram de 0,2; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 Hz e as amplitudes de pulsação analisadas foram 0,003; 0,008; 0,01;

0,013 e 0,015 m. Como foi mencionado no início deste capítulo, a parte experimental é composta por 3 etapas, assim, neste ponto do trabalho, encerramos a primeira etapa que detalhou a montagem do reator eletroquímico; inicia-se a seguir, a segunda etapa, que destaca as características da solução.

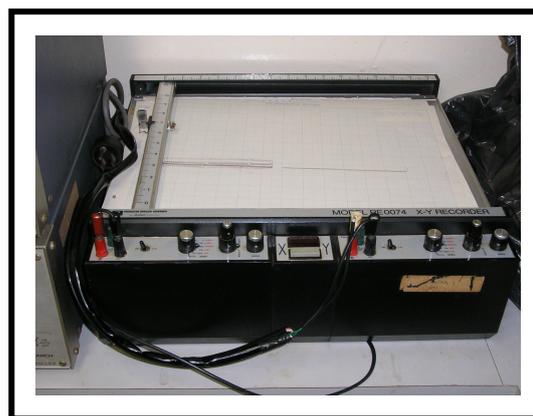
4.2 – Caracterização da Solução de Banhos Fotográficos

4.2.1 – Determinação Experimental do Potencial Eletroquímico Específico para Redução da Prata

A fim de definir o potencial onde a reação de redução da prata ocorre de forma seletiva, realizou-se medidas experimentais obtendo-se curvas $I \times E$. Para tal, tomaram-se 300 mL de uma solução de banho fotográfico e colocaram-se em uma célula eletroquímica adaptada ao polarógrafo mostrado na fotografia 11:



b)



a)

Fotografia 11 – a) Polarógrafo EG & G, PRINCETON APPLIED RESEARCH, MODEL 174A; b) Registrador MODEL RE 0074 X-Y RECORDER

Verifica-se que a montagem da célula eletroquímica é simples, consiste em um recipiente cilíndrico de 8,5 cm de diâmetro, 10 cm de altura onde é colocada a solução de banho fotográfico. Os eletrodos, catodo e anodo, são bastões de grafita onde são adaptados os contatos elétricos com o polarógrafo. O eletrodo de referência utilizado foi o Eletrodo de Calomelano Saturado, ECS. O polarógrafo utilizado para a obtenção das curvas $I \times E$ bem como o registrador XY são mostrados na fotografia 11.

O polarógrafo permite a obtenção de curvas I x E. Assim, a curva I x E da solução fotográfica foi obtida sendo que os ajustes experimentais foram: velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} , a varredura inicial foi de -1500 mV a 0 mV/ECS . Verificou-se a formação de 3 picos. Adicionou-se $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à solução inicial e verifica-se que um dos picos aumentou, acusando-se este, como sendo o pico correspondente à reação da prata. Repetiram-se este procedimento com tiosulfato e com sulfito e identificaram-se os outros dois picos mencionados. Posteriormente, a curva I x E foi utilizada, mediante a confecção de uma curva analítica, para a determinação das concentrações de tiosulfato, S_2O_3 e bissulfito, HSO_3^- na caracterização da solução de banho fotográfico. Na terceira e última etapa desta parte experimental é mostrado como foram feitas algumas medidas das soluções de banhos fotográficos tais como: concentração de prata, condutividade, densidade e também a superfície específica do eletrodo.

4.2.2 – Medidas da Concentração de Prata

A concentração de prata nas amostras foi medida por Espectrometria de Absorção Atômica. Durante a eletrólise, em intervalos de tempo definidos, coletaram-se 10 mL da solução que percola o reator. A fotografia 4.c mostrou o ponto onde a coleta de amostra é feita. As amostras são diluídas para ajustar a concentração de prata entre 0 e 6 ppm, faixa de linearidade do espectrômetro de absorção atômica para a quantificação de prata. A fotografia 12 mostra o espectrofotômetro de absorção atômica utilizado para as medidas da concentração de prata.



Fotografia 12 – Espectrômetro de Absorção Atômica Modelo PERKIN-ELMER 605

4.2.3 – Condutividade da Solução de Banho Fotográfico

A condutividade, κ , de uma solução pode ser calculada pela equação 4.2:

$$\kappa = C G \quad \text{equação 4.2}$$

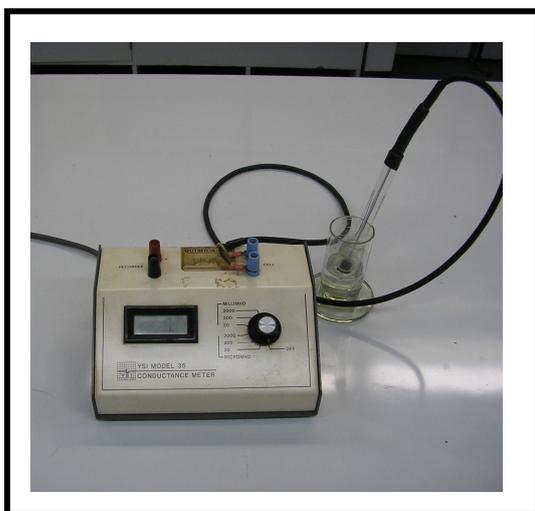
onde:

κ = condutividade, $\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$

C = constante da célula, m^{-1}

G = condutância, Ω^{-1}

Inicialmente calcula-se a constante da célula a partir de uma solução de concentração conhecida. Utilizou-se a solução de KCl 0,01 M, cuja condutividade é tabelada em $0,1411 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$. Com o auxílio da célula condutimétrica, vista na fotografia 13, mediu-se experimentalmente a condutância, cujo valor é $G = 0,01428 \Omega^{-1}$.



Fotografia 13 – Célula Condutimétrica

Aplicando-se a equação 4.2 e substituindo-se os valores de κ e G , obteve-se a constante da célula condutimétrica, igual a 10 m^{-1} . Após calcular a constante da célula, passa-se para a segunda etapa que consiste em mergulhar a célula condutimétrica na solução fotográfica e medir a condutância G . Com o valor da condutância, G , da solução de banho fotográfico determinado e considerando-se que a constante da célula, C , é igual a 10 m^{-1} , medido anteriormente, aplica-se

novamente a equação 4.2, calcula-se a condutividade, κ , da solução de banho fotográfico.

4.2.4 – Densidade da Solução de Banhos Fotográficos

A densidade da solução de banhos fotográficos, foi obtida mediante a aplicação da equação 4.3:

$$d = \frac{m}{V} \quad \text{Equação 4.3}$$

Onde:

d =densidade da solução, Kg m^{-3} ;

V =volume da solução, m^3 ;

m =massa da solução, Kg .

Tomaram-se exatamente 1000 mL da solução em estudo, medidos em um balão volumétrico e mediu-se a massa correspondente em uma balança semi-analítica. Após repetir este procedimento para 20 soluções de banhos fotográficos, coletados semanalmente junto ao laboratório de revelação fotográfica, verificou-se que a massa média de 1000,00 mL da solução, é de $1010,8 \pm 0,1$ g, ou seja, densidade de $1010,8 \text{ g dm}^{-3}$ ou $1010,8 \text{ Kg m}^{-3}$. Utilizou-se, então, este valor médio para cálculos posteriores.

4.2.5 – Superfície Específica, S_e , do Eletrodo Poroso

A superfície específica, S_e , do eletrodo tridimensional, é calculado pela equação 4.4:

$$S_e = S_p \Omega H \quad \text{equação 4.4}$$

Onde:

S_p =superfície volumétrica (considera a porosidade, ϵ), m^{-1} ;

Ω =secção transversal do reator, m^2 ;

H =altura do eletrodo poroso, m.

A superfície volumétrica, S_p , deve ser calculada para o posterior cálculo da superfície específica, S_e , do eletrodo tridimensional. A superfície total do eletrodo

poroso será a soma da superfície de todas as N partículas que o compõem. Considerando-se que as partículas são esféricas, temos a equação 4.5:

$$S = 4\pi r^2 \quad \text{Equação 4.5}$$

e a equação 4.6:

$$v = \frac{4}{3}\pi r^3 \quad \text{Equação 4.6}$$

Onde:

S= superfície de uma esfera, m²;

$\pi=3,14$

r=raio médio das partículas de carvão, m;

v=volume médio das partículas de carvão, m³.

Para N partículas temos que:

$$S = N4\pi r^2 \quad \text{Equação 4.7}$$

e

$$v = N \frac{4}{3}\pi r^3 \quad \text{Equação 4.8}$$

Considerando-se que: S_p =superfície total do leito / volume total, isto é:

$$S_p = \frac{N4\pi r^2}{\frac{N}{(1-\varepsilon)} \frac{4}{3}\pi r^3} \quad \text{Equação 4.9}$$

Onde:

ε =porosidade das partículas de carvão

desenvolvendo a equação 4.9 temos a equação 4.10:

$$S_p = \frac{3(1-\varepsilon)}{r} \quad \text{Equação 4.10}$$

Ou,

$$S_p = \frac{6(1-\varepsilon)}{d_p} \quad \text{Equação 4.11}$$

Considerando-se que para as partículas de carvão aqui consideradas, a porosidade média é $\varepsilon=0,4$, assim:

$$S_p = \frac{3,6}{d_p} \quad \text{Equação 4.12}$$

O diâmetro médio das partículas de carvão em estudo, foi determinado por peneiração e obteve-se o valor de $3,63 \times 10^{-3}$ m, assim, utilizando-se a equação 4.12 temos que $S_p = 990,94 \text{ m}^{-1}$. Considerando-se $\Omega = \pi r^2$ e que $r = 0,0045$ m então $\Omega = 0,00636 \text{ m}^2$. Sabendo-se que a altura do eletrodo poroso, $H = 0,04$ m, aplica-se a equação 4.4 e obtém-se a superfície específica, $S_e = 0,25 \text{ m}^2$.

Encerra-se aqui, a descrição da parte experimental composta por três etapas: 1) montagem e funcionamento do reator; 2) caracterização da solução de banhos fotográficos e 3) detalhamento das medidas experimentais, a seguir, apresenta-se os resultados obtidos, seguidos de sua discussão.

CAPÍTULO 5

5 – Resultados e Discussões

5.1 – Caracterização do Banho Fotográfico

Considerando-se que o banho fotográfico é a solução de estudo deste trabalho, foi feita uma análise detalhada de sua composição. As primeiras informações sobre a composição do banho fotográfico, vêm dos conhecimentos prévios dos compostos químicos utilizados no processo de revelação fotográfico que gera este resíduo. A seguir, coloca-se em termos gerais, o processo de revelação fotográfico.

5.1.1 – O Processo de Revelação Fotográfico

O filme fotográfico formado por haletos de prata é submetido à ação da luz. Nos pontos onde esta ação é mais intensa, ocorre a redução à prata metálica. A solução fixadora é empregada para fixar a prata metálica no suporte e remover o haleto de prata excedente e em seguida ocorre a revelação da imagem. É importante salientar que quanto maior for a exposição do filme fotográfico, maior será a quantidade de prata fixada no filme e conseqüentemente, menor a quantidade de prata no resíduo obtido.

5.1.2 – Estudo Qualitativo da Solução do Banho Fotográfico

A solução fixadora, como visto anteriormente, é utilizada para revelação fotográfica e está disponível comercialmente. A solução fixadora utilizada pelo laboratório onde os banhos fotográficos foram recolhidos, apresentou a seguinte composição conforme informações do fabricante:

Tiosulfato de amônio	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$	200g L ⁻¹
Sulfito de Sódio	Na_2SO_3	15g L ⁻¹
Ácido Acético	CH_3COOH	1,5 % (v/v)

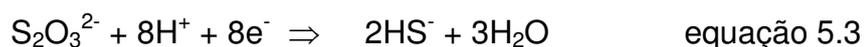
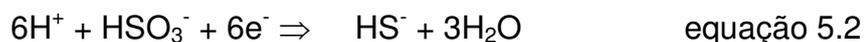
Após o processo de revelação fotográfico descrito, o resíduo formado, é a solução de banho fotográfico e a sua composição será semelhante à solução fixadora porém, com a presença da prata, removida do filme de fotografia. É sabido que em soluções de banhos fotográficos, a prata encontra-se em menor concentração na sua forma livre e em maior concentração complexada com tiosulfato¹⁶⁷:



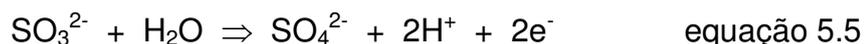
A reação de redução da prata em meio tiosulfato está representada¹⁶⁸ na equação 5.1:



Além da reação de redução da prata no catodo, podem ocorrer outras reações:



No anodo ocorre¹⁶⁹ a seguinte reação:



A fim de identificar, experimentalmente, os compostos que compõem a solução de banho fotográfico obteve-se uma curva I x E e se observou três picos, mostrados na figura 5.1:

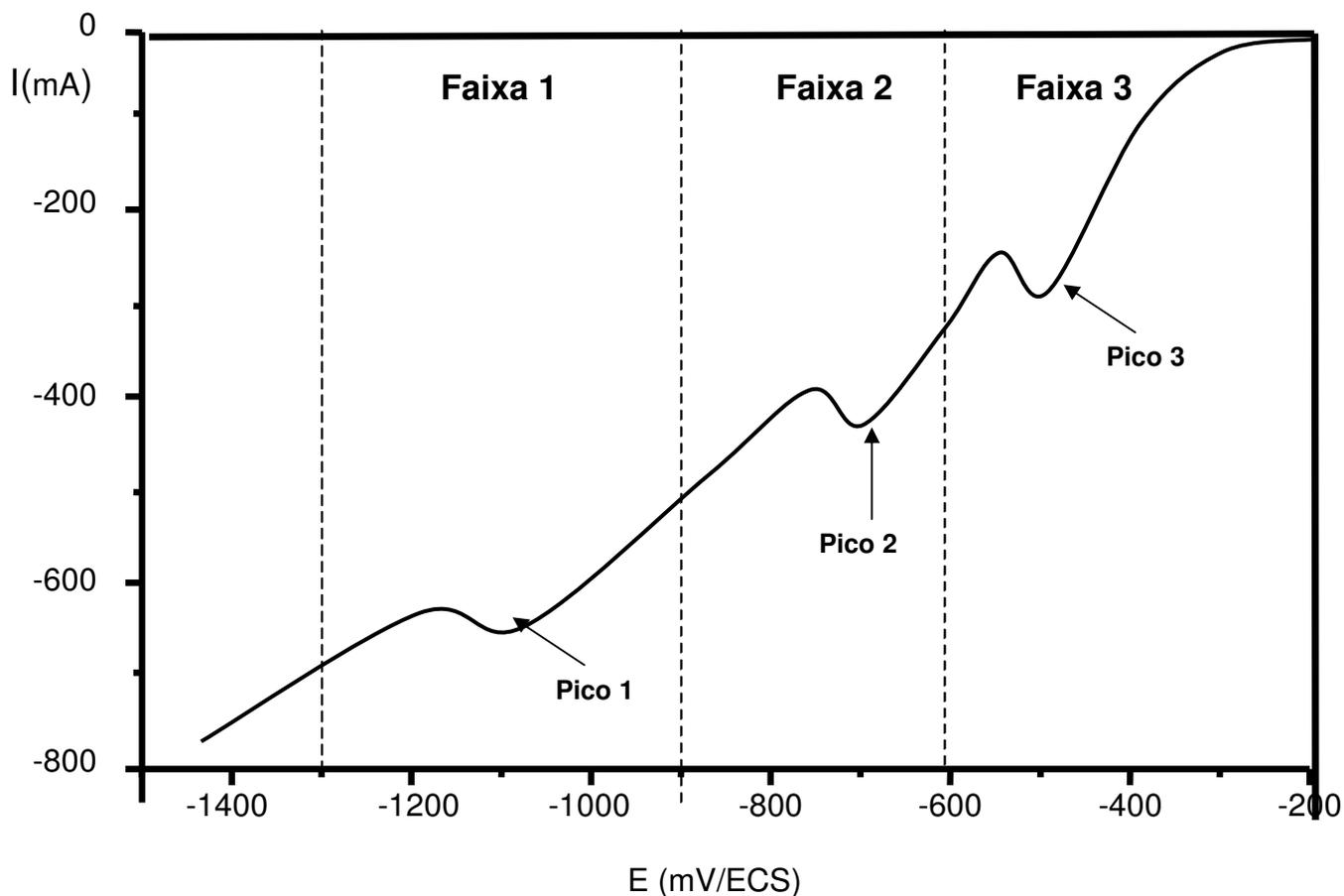


FIGURA 5.1 – Curva $I \times E$ da solução de banho fotográfico.
Intervalo de varredura: 0 a -1500 mV, Velocidade de Varredura: 20 mV s^{-1} .

A figura 5.1 mostra a curva: potencial versus corrente, para uma solução de banho fotográfico. Verifica-se a formação de três picos compreendidos respectivamente em três faixas de potencial:

$$\text{Faixa 1 : } -1300 \text{ mV} < \Delta E_1 < -900 \text{ mV/ECS}$$

$$\text{Faixa 2 : } -900 \text{ mV} < \Delta E_2 < -600 \text{ mV/ECS}$$

$$\text{Faixa 3 : } -600 \text{ mV} < \Delta E_3 < -200 \text{ mV/ECS}$$

A corrente limite, I_d , para o pico 1 corresponde ao potencial -1100 mV/ECS enquanto que para os picos 2 e 3 correspondem a -700 mV/ECS e -500 mV/ECS, respectivamente.

Com o objetivo de identificar os picos evidenciados na figura 5.1, repetiu-se o procedimento para a obtenção da curva I x E, inicialmente para a solução de banho fotográfico e em um segundo momento, adicionou-se à solução de banho fotográfico, uma solução de tiosulfato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, obtendo-se a curva I x E da figura 5.2.

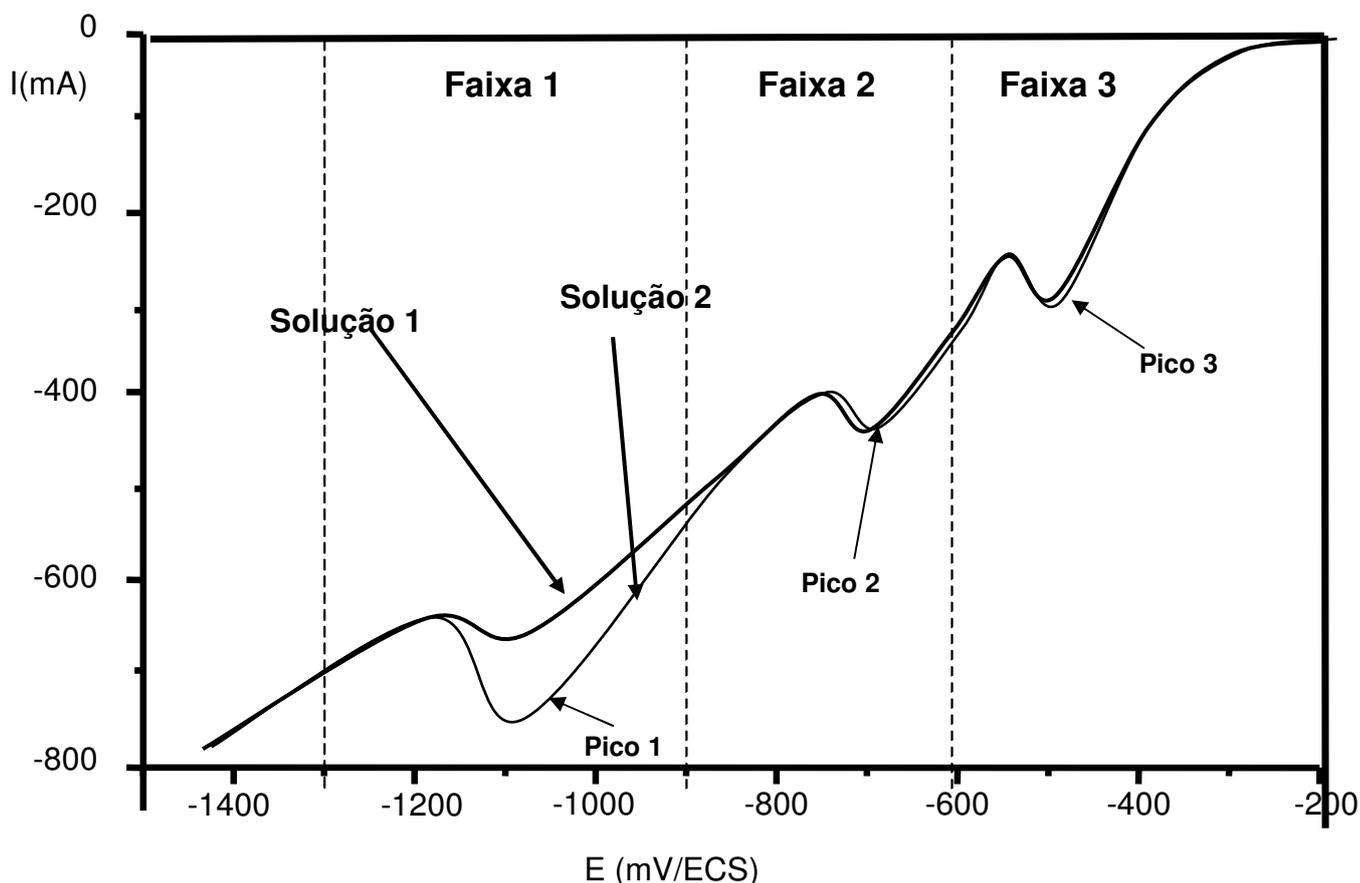


FIGURA 5.2 – Curva I x E: solução 1 - banho fotográfico
solução 2 – banho fotográfico + $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Verifica-se na figura 5.2 que o pico 1, no intervalo de potencial referente a $-1300 \text{ mV/ECS} < \Delta E_1 < -900 \text{ mV/ECS}$ (faixa 1), corresponde à reação de redução do $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ mostrada na equação 5.3.

A análise quantitativa de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, foi feita a partir de uma curva analítica relacionando-se a corrente elétrica para diferentes concentrações de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ na faixa de potencial entre -1300 mV/ECS e -900 mV/ECS , específica para redução de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$. As concentrações utilizadas para a confecção da curva analítica foram: 0 ppm; 100 ppm; 200 ppm; 300 ppm; 400 ppm e 500 ppm sendo as correntes medidas iguais a : 0 mA; 123 mA; 230 mA;

350 mA; 415 mA e 580 mA, respectivamente, originando a curva analítica da figura 5.3.

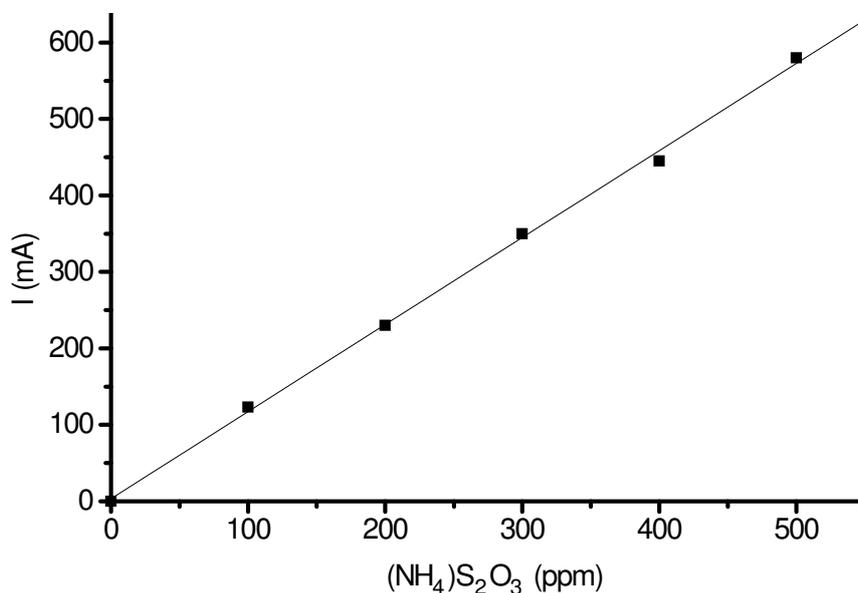


FIGURA 5.3 – Curva Analítica para Concentração de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$
Coeficiente de Correlação, $R=0,99931$, Número de pontos, $N=6$

Tomou-se uma amostra de solução de banho fotográfico e mediu-se a corrente na faixa de potencial em estudo, obtendo-se um valor de I , muito acima do intervalo tomado como padrão na curva analítica, então, efetuou-se diluições 1:10; 1:100 e 1:1000. Na diluição 1:1000 obteve-se uma corrente, I , de 170 mA, correspondendo, na curva analítica obtida, à concentração de 138,2 ppm; considerando-se a diluição de 1:1000, a concentração de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ na solução do banho fotográfico foi de 138200 ppm ou $138,2 \text{ g L}^{-1}$.

A fim de identificar a reação correspondente à outra faixa de potencial, obteve-se uma curva $I \times E$ da solução de banho fotográfico (solução 1) e também uma curva $I \times E$ de uma solução de banho fotográfico com tiosulfato de prata, $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]$ (solução 2), a figura 5.4 mostra os resultados:

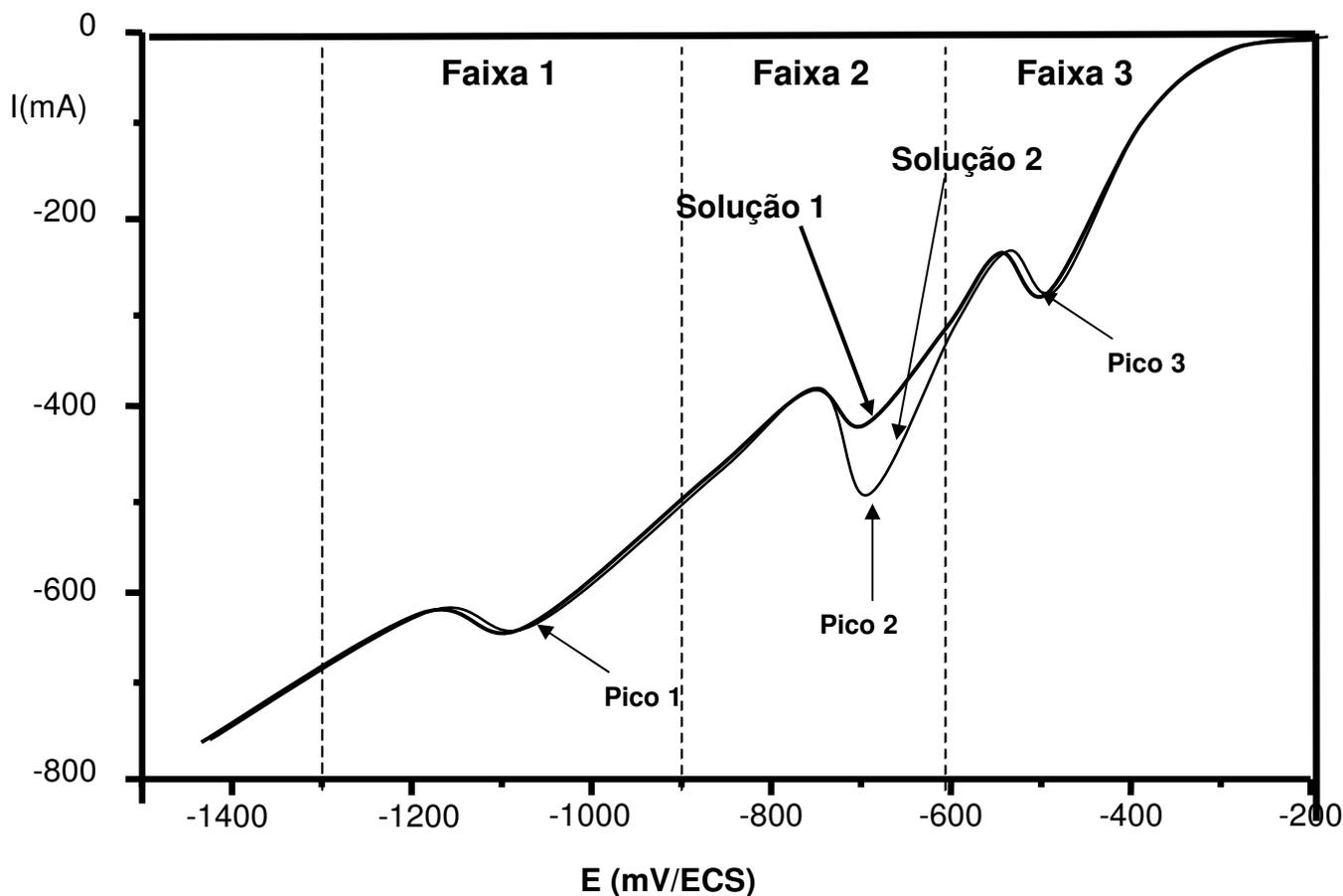


FIGURA 5.4 – Curva $I \times E$: solução 1 - banho fotográfico, solução 2 – banho fotográfico + $[Ag(S_2O_3)]$

Verificou-se na figura 5.4 que o pico 2, no intervalo de potencial referente a $-900 \text{ mV/ECS} < \Delta E_2 < -600 \text{ mV/ECS}$ (faixa 2), corresponde à reação de redução do $[Ag(S_2O_3)]$ mostrada na equação 5.1. Verifica-se que o pico 2, referente ao intervalo de potencial de $-900 \text{ mV/ECS} < \Delta E_2 < -600 \text{ mV/ECS}$ (faixa 2), corresponde à reação de redução da prata. A concentração de prata nas amostras foi determinada por espectroscopia de absorção atômica e o valor encontrado foi de 1010 ppm ou $1,01 \text{ g L}^{-1}$. A fim de identificar a reação responsável pelo pico 3, obteve-se uma curva $I \times E$ inicialmente da solução de banho fotográfico e em seguida, uma curva $I \times E$ da solução de banho fotográfico na qual adicionou-se uma solução de $NaHSO_3$ como se pode observar na figura 5.5. A concentração de $NaHSO_3$, foi medida mediante a confecção de uma curva analítica relacionando-se corrente elétrica, I , para diferentes concentrações na faixa de potencial entre -600 mV/ECS e -200 mV/ECS .

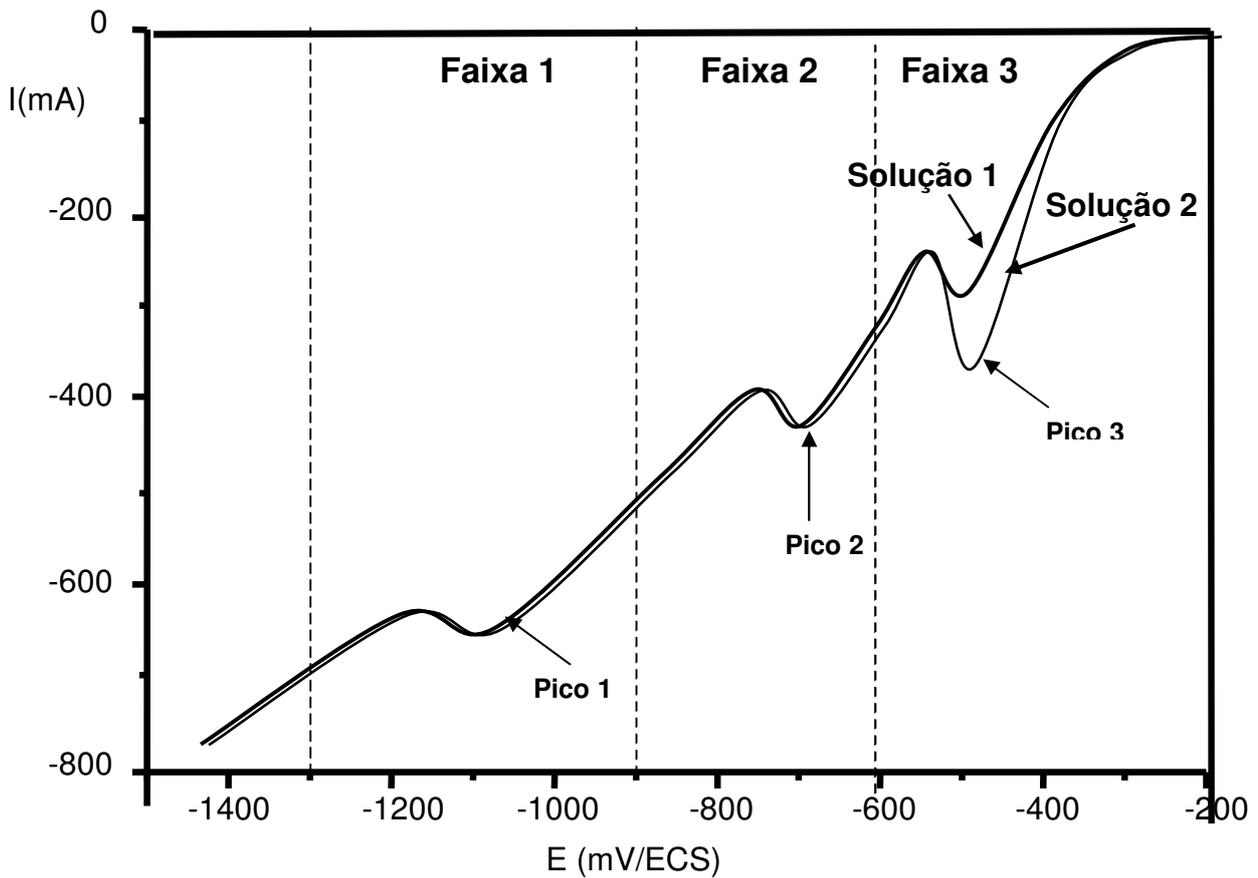


FIGURA 5.5 - Curva I x E: solução 1 - banho fotográfico
solução 2 – banho fotográfico + HSO_3^-

As concentrações utilizadas para a confecção da curva analítica foram: 0; 100; 200; 300; 400 e 500 ppm sendo as correntes medidas iguais a : 0; 170; 330; 470; 610 e 750 mA, respectivamente, originando a curva analítica da figura 5.6.

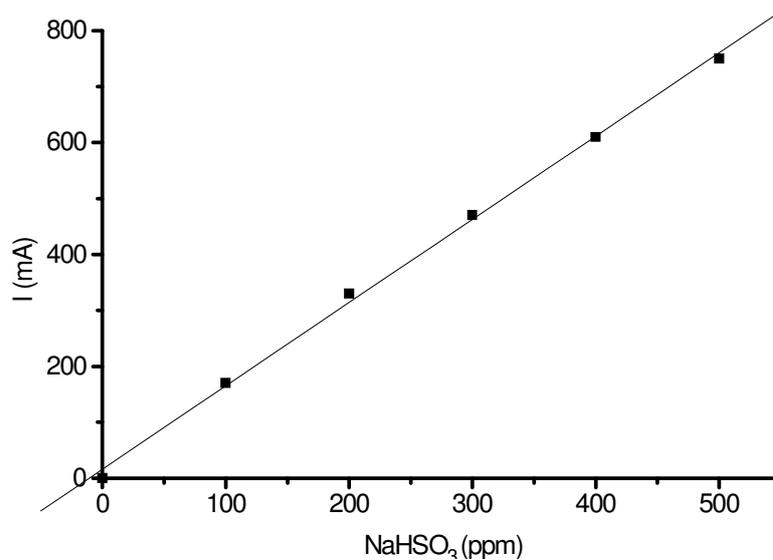


FIGURA 5.6 – Curva de Calibração para Concentração de NaHSO_3
Coeficiente de Correlação, $R=0,99909$, Número de pontos, $N=6$

Tomou-se uma amostra de solução de banho fotográfico e mediu-se a corrente na faixa de potencial em estudo, obtendo-se um valor de I , muito acima do intervalo tomado como padrão na curva analítica, então, efetuou-se diluições 1:10; 1:100 e 1:1000 sendo que na diluição 1:100 obteve-se uma corrente, I , de 158 mA, correspondendo, na curva analítica obtida, à concentração de 93 ppm; considerando-se a diluição de 1:100, a concentração de NaHSO₃ na solução do banho fotográfico foi de 9300 ppm ou 9,3 g L⁻¹.

Como visto anteriormente, na solução fixadora de fotografia, existe ácido acético, CH₃COOH, evidenciado também na solução de banho fotográfico pelo forte odor e também pelo pH ácido, 2. Determinou-se a concentração de ácido acético em soluções de banhos fotográficos por volumetria de neutralização através da titulação com NaOH, o valor encontrado foi de 1,13 % (v/v).

A tabela 5.1 apresenta um resumo dos resultados obtidos na caracterização da solução de banho fotográfico:

TABELA 5.1 - Resultados obtidos para a caracterização do banho fotográfico

Pico	Faixa	ΔE (mV/ECS)	Concentração	Reação
1	1	$-1300 < \Delta E_1 < -900$	138,2 g L ⁻¹	$S_2O_3^{2-} + 8H^+ + 8e^- \Rightarrow 2HS^- + 3H_2O$
2	2	$-900 < \Delta E_2 < -600$	1,01 g L ⁻¹	$[AgS_2O_3]^- + e^- \Rightarrow Ag + S_2O_3^{2-}$
3	3	$-600 < \Delta E_3 < -200$	9,3 g L ⁻¹	$6H^+ + HSO_3^- + 6e^- \Rightarrow HS^- + 3H_2O$

5.1.3 – Estudo Quantitativo da Solução do Banho Fotográfico

As soluções de banhos fotográficos foram coletadas no laboratório de revelação fotográfica, CINE FOTO UnB, localizado na Universidade de Brasília, UnB.

O volume semanal médio era de 60 L. A caracterização da solução recolhida consiste na determinação da viscosidade cinemática, μ , condutividade iônica, κ , concentração de ácido acético, CH₃COOH, concentração de bissulfito, HSO₃⁻² e concentração de tiosulfato, S₂O₃⁻². O objetivo da caracterização semanal da solução de banho fotográfico era verificar possíveis variações em suas características principalmente a concentração de prata, para posterior

cálculo do rendimento do reator, a viscosidade cinemática, μ , utilizada para o cálculo do Número de Reynolds e a condutividade iônica, κ , utilizada para o estudo da variação de potencial eletroquímico no leito do eletrodo poroso, estudos estes tratados mais adiante.

As metodologias seguidas nas determinações citadas, foram anteriormente detalhadas. Verificou-se que a concentração de prata nas soluções de banhos fotográficos variou de 1000 a 1300 ppm. A caracterização das soluções foi realizada para diferentes concentrações de prata: 1000; 1100; 1200 e 1300 ppm. Considerou-se uma solução cuja concentração de prata é de 1000 ppm, verificou-se que a viscosidade média, após análise de 10 repetições da mesma amostra era de $1,20 \times 10^{-6} \pm 5,367 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ sendo que o desvio máximo da média foi de 4,5 %. Outra característica analisada foi a condutividade iônica, κ , cuja média das 10 repetições foi $5,001 \pm 0,044 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ e desvio máximo da média de 0,9 %. Ainda na amostra de banho fotográfico, cuja, concentração de prata era de 1000 ppm, determinou-se as concentrações de CH_3COOH , HSO_3^{-2} e $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ cujos valores médios após 10 repetições foram $1,11 \pm 0,2 \text{ \% (v/v)}$; $9,333 \pm 0,060 \text{ g L}^{-1}$ e $138,163 \pm 0,343 \text{ g L}^{-1}$ respectivamente. Os desvios relativos da média para os valores obtidos para CH_3COOH , HSO_3^{-2} e $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ foram 2,1 %; 0,6 % e 0,2 % respectivamente.

Dando continuidade à caracterização das soluções de banhos fotográficos utilizados neste trabalho, têm-se os resultados obtidos na análise de uma amostra cuja concentração de prata era 1100 ppm; efetuaram-se 10 repetições e verificou-se que a viscosidade média (anexo C) da solução era de $1,22 \times 10^{-6} \pm 6,625 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ sendo o desvio máximo da média é de 5,4 %. Outra característica analisada foi a condutividade iônica, κ , cuja média das 10 repetições foi $5,009 \pm 0,066 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ e desvio máximo da média de 1,3 %. Ainda na amostra de banho fotográfico, cuja, concentração de prata era de 1100 ppm, determinou-se às concentrações de CH_3COOH , HSO_3^{-2} e $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ cujos valores médios após 10 repetições foram $1,12 \pm 0,3 \text{ \% (v/v)}$; $9,331 \pm 0,053 \text{ g L}^{-1}$ e $138,097 \pm 0,216 \text{ g L}^{-1}$ respectivamente. Os desvios relativos da média para os valores obtidos para CH_3COOH , HSO_3^{-2} e $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ foram 2,8 %; 0,6 % e 0,2 % respectivamente.

Os resultados obtidos na análise de uma amostra de solução de banho fotográfico cuja concentração de prata era 1200 ppm; após 10 repetições

apresentam a viscosidade média (anexo C) da solução era de $1,22 \times 10^{-6} \pm 5,87 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ sendo o desvio máximo da média é de 4,8 %. Outra característica analisada foi a condutividade iônica, κ , cuja média das 10 repetições foi $5,018 \pm 0,093 \text{ } \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ e desvio máximo da média de 1,9 %. Ainda na amostra de banho fotográfico, cuja, concentração de prata era de 1200 ppm, determinou-se as concentrações de CH_3COOH , HSO_3^{-2} e $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ cujos valores médios após 10 repetições foram $1,13 \pm 0,3 \text{ } \%(v/v)$; $9,340 \pm 0,034 \text{ g L}^{-1}$ e $138,048 \pm 0,146 \text{ g L}^{-1}$ respectivamente. Os desvios relativos da média para os valores obtidos para CH_3COOH , HSO_3^{-2} e $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ foram 2,8 %; 0,4 % e 0,1 % respectivamente.

Finalmente, os resultados obtidos na análise de uma amostra de solução de banho fotográfico cuja concentração de prata era 1300 ppm foram: viscosidade média da solução (anexo C) de $1,24 \times 10^{-6} \pm 9,01 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ sendo que o desvio máximo da média é de 7,3 %. Outra característica analisada foi a condutividade iônica, κ , cuja média das 10 repetições foi $5,019 \pm 0,030 \text{ } \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ e desvio máximo da média de 0,6 %. Ainda na amostra de banho fotográfico, cuja, concentração de prata era de 1300 ppm, determinou-se as concentrações de CH_3COOH , HSO_3^{-2} e $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ cujos valores médios foram $1,12 \pm 0,2 \text{ } \%(v/v)$; $9,346 \pm 0,033 \text{ g L}^{-1}$ e $137,998 \pm 0,123 \text{ g L}^{-1}$ respectivamente. Os desvios relativos da média para os valores obtidos para CH_3COOH , HSO_3^{-2} e $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ foram 2,0 %; 0,4 % e 0,1 % respectivamente.

Como mencionado anteriormente, a caracterização das soluções de banhos fotográficos obtidos em cada coleta realizada, foi feita com o objetivo de se verificar as variações e sua influência nas características entre soluções de banhos fotográficos coletados em momentos diferentes cujas concentrações de prata variaram de 1000 a 1300 ppm. A tabela 5.2 mostra os valores médios da viscosidade cinemática, μ , condutividade iônica, κ , concentração de ácido acético, CH_3COOH , concentração de bissulfito, HSO_3^{-2} e concentração de tiosulfato, $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ obtidos anteriormente.

TABELA 5.2 – Comparação entre soluções de banhos fotográficos obtidos em momentos diferentes para diferentes concentrações de prata.

Concentração de prata (ppm)	μ ($\times 10^{-6}$) ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	κ ($\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$)	CH_3COOH (% v/v)	HSO_3^{-2} (g L^{-1})	$\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ (g L^{-1})
1000	1,20	5,001	1,12	9,333	138,163
1100	1,22	5,009	1,12	9,331	138,097
1200	1,22	5,018	1,13	9,340	138,048
1300	1,24	5,019	1,12	9,346	137,998
X	$1,22 \times 10^{-6}$	5,012	1,12	9,338	138,077
S	$1,633 \times 10^{-8}$	0,008	0,050	0,007	0,070
C.V (%)	1,34	0,17	0,45	0,07	0,05

Ao se observar a tabela 5.2, fica claro que os valores médios dos parâmetros considerados nas soluções de banhos fotográficos coletados em momentos diferentes, são muito próximos, a estimativa do desvio padrão, s , da viscosidade cinemática, μ , por exemplo, é $1,633 \times 10^{-8}$ significando que o desvio relativo entre as médias de diferentes amostras é de 1,34 %. Pode-se também pôr em evidência, o desvio relativo entre as médias obtidas para a condutividade iônica, κ ; que foi igual a 0,17 %. A viscosidade cinemática, μ , e a condutividade iônica, κ , são influenciados diretamente pelas concentrações do ácido acético, CH_3COOH , bissulfito, HSO_3^{-2} e tiosulfato, $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$. As pequenas variações observadas, tanto para a viscosidade cinemática, μ , quanto para a condutividade iônica, κ , podem ser explicadas ao citar que as variações das concentrações de ácido acético, CH_3COOH , bissulfito, HSO_3^{-2} e tiosulfato, $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ para as diferentes soluções consideradas, foram muito pequenas: 0,45 %; 0,07 % e 0,05 % respectivamente. Estatisticamente, evidenciou-se a partir do teste F , que não há significância na diferença entre as precisões das soluções analisadas ao nível de 1 %. Sendo assim, tomou-se os valores médios obtidos na tabela 5.2 como representativos das soluções de banhos fotográficos em estudos posteriores.

5.2 – Agitação da Solução de Banho Fotográfico

5.2.1 – Eletrodo Agitado x Eletrodo não Agitado

Verificou-se anteriormente, no capítulo 3, que a agitação da solução que percola o eletrodo poroso apresenta as seguintes vantagens:

- evita que as partículas que compõem o eletrodo grudem uma nas outras (colmatação) devido ao depósito de metal a ser recuperado;
- possibilita o movimento natural das partículas mais pesadas (saturadas com o depósito do metal) para o fundo do eletrodo poroso renovando as partículas na região mais ativa (altura útil) do eletrodo aumentando assim o tempo de saturação total do eletrodo poroso;
- aumenta a transferência de massa na eletrólise.

Verificam-se então, bons motivos para implantar um sistema de agitação. O sistema de agitação adotado foi descrito no capítulo 4, item 4.1.8, onde um pistão sofre pulsação e as amplitudes e frequências foram previamente definidas.

5.2.2 – Determinação dos Valores dos Parâmetros de Pulsação: amplitude, a , frequência, f e Velocidade de Percolação, V .

Mostrou-se anteriormente, que o sistema de pulsação é semi-automático e é responsável pelo ajuste das frequências de pulsação da solução que percola o reator. Na fotografia 10, verificou-se o painel onde se encontra um dispositivo responsável pelo controle da frequência de pulsação. O valor exato da frequência de pulsação, porém, é obtido mediante a determinação experimental do número de pulsações que ocorrem em um determinado intervalo de tempo e em seguida, aplica-se a equação 4.1, onde é efetuada a relação entre o número de pulsos e o tempo, em segundos, transcorridos. A tabela 5.3 mostra as frequências, f , para diferentes regulagens do sistema de pulsação.

TABELA 5.3 – Determinação da frequência, f , para diferentes regulagens do sistema de pulsação.

t (min.)	Regulagem 1		Regulagem 2		Regulagem 3		Regulagem 4		Regulagem 5	
	Pulsos	f (Hz)								
1	12	0,20	30	0,50	61	1,02	91	1,52	120	2,00
2	25	0,21	61	0,51	121	1,01	183	1,53	241	2,01
4	49	0,20	122	0,51	241	1,00	358	1,49	478	1,99
6	70	0,19	179	0,50	361	1,00	540	1,50	720	2,00
8	100	0,21	243	0,51	482	1,00	722	1,50	964	2,01
10	120	0,20	300	0,50	596	0,99	892	1,49	1190	1,98
Média		0,20		0,50		1,00		1,50		2,00

A tabela 5.3 mostra o número de pulsos obtidos após 1; 2; 4; 6; 8 e 10 minutos de pulsação para 5 regulagens diferentes, sendo a regulagem 5 a máxima permitida pelo aparelho. Verificou-se que a regulagem 1 corresponde a uma frequência média de 0,2 Hz (0,2 pulsos s^{-1}). Da mesma forma, para as regulagens 2, 3, 4 e 5 na tabela 5.3, as frequências médias obtidas foram 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 Hz respectivamente. Estas frequências médias obtidas nas regulagens de 1 a 5 foram adotados como referência nas medidas da agitação da solução.

Outro parâmetro estudado foi a velocidade de percolação, V . A fim de determinar o valor máximo da velocidade de percolação e então definir o intervalo de variação deste parâmetro, efetuou-se a regulagem da válvula de controle de vazão, localizada logo após a bomba hidráulica. Verificou-se que para velocidades de percolação acima de $4,72 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$, inicia-se a formação de bolhas de ar, fato este que prejudica a medida correta da vazão da solução. Então, definiu-se $4,72 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ como sendo o valor máximo possível para a velocidade de percolação.

Além da frequência de pulsação, f , e da velocidade de percolação, V , outro parâmetro considerado para o estudo do grau de agitação da solução é a amplitude de pulsação, a . Na fotografia 9, mostrou-se um dispositivo onde é realizada a regulagem da amplitude de pulsação; esse dispositivo, porém, somente aumenta ou diminui a amplitude de pulsação sendo que o valor exato é medido manualmente com uma régua. Após fixar a frequência de pulsação em 2

Hz (regulagem máxima do aparelho) e a velocidade de percolação em $4,72 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$, definiu-se as regulagens das amplitudes de pulsação em 0,003; 0,008; 0,010; 0,013 e 0,015 m, sendo esta última regulagem a máxima possível antes que as partículas de carvão que compõem o eletrodo poroso, percam o contato entre si, devido à alta agitação, momento este, identificado por uma total instabilidade nos valores da corrente de difusão medidos na fonte de corrente mostrada na fotografia 8.b. Então, os valores máximos permitidos para a frequência de pulsação, amplitude de pulsação e velocidade de percolação, são: 2 Hz, 0,015 m e $4,72 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$, respectivamente, sem que a agitação imposta à solução resulte na perda do contato entre as partículas de carvão, o que descaracterizaria o eletrodo estudado.

5.2.3 - Agitação da Solução e Número de Reynolds, R_e

O Número de Reynolds é um número adimensional, experimental, usado no fluxo de fluidos para estimar a velocidade de fluxo em que a turbulência ocorrerá. O sentido físico do Número de Reynolds, relaciona as forças de inércia e a forças viscosas, equação 5.6:

$$R_e = \frac{\text{Forças de Inércia}}{\text{Forças Viscosas}} \quad \text{Equação 5.6}$$

A tabela 5.4 relaciona o valor do Número de Reynolds com o regime de escoamento de um fluido:

TABELA 5.4 – Número de Reynolds, R_e , e o Regime de Escoamento

Regime de Escoamento	Número de Reynolds, R_e
Laminar	$R_e < 2000$
Transição	$2000 < R_e < 4000$
Turbulento	$R_e > 4000$

Os valores para o Número de Reynolds, são calculados mediante a equação 5.7:

$$R_e = \frac{\rho d v_{\max}}{\mu} \quad \text{Equação 5.7}$$

Onde:

ρ =densidade do fluido, Kg m⁻³;

d =diâmetro do tubo, m;

v =velocidade do fluxo, m s⁻¹;

μ =viscosidade, m² s⁻¹;

Apesar de existirem várias formas para medir a agitação de uma solução, em eletroquímica, especificamente em eletrodos tridimensionais de fluxo pulsado, a forma amplamente utilizada, conforme visto na literatura, é o emprego do Número de Reynolds. A expressão utilizada para o cálculo do Número de Reynolds, vista na equação 5.7, pode ser adaptada para sistemas pulsados, como se pode ver a seguir:

$d = d_p =$ diâmetro médio das partículas

$v_{max} = v_0 + a\omega (\text{sen}\omega t)$, como $\omega = 2\pi f$ e $\text{sen}\omega t = 1$, então, para v_{max} :

$$v_{max} = 2a\pi f \quad \text{equação 5.8}$$

onde:

v_0 =velocidade inicial, m s⁻¹;

v_{max} =velocidade máxima, m s⁻¹

a =amplitude de pulsação, m;

f =freqüência de pulsação, Hz;

$\pi=3,14$

Relacionando-se as equações 5.7 e 5.8 obtém-se a equação 5.9:

$$R_e = \frac{\rho d_p (v_0 + 2a\pi f)}{\mu} \quad \text{Equação 5.9}$$

A equação 5.9, permite relacionar a amplitude, a , e a freqüência, f , de pulsação, bem como a velocidade de percolação, v , com a agitação da solução que percola o eletrodo tridimensional. Então, a fim de possíveis análises

comparativas com a literatura, utilizou-se o Número de Reynolds para monitorar o grau de agitação da solução que percola o eletrodo poroso, então, afirmar que o grau de agitação aumentou, é afirmar que o Número de Reynolds aumentou.

5.2.4 – Influência dos Parâmetros de Pulsação na Agitação da Solução

Mostrou-se anteriormente que o reator eletroquímico possui um sistema de pulsação responsável pela agitação da solução que percola o eletrodo poroso. Este sistema de pulsação apresenta a possibilidade de diferentes ajustes, tanto nas freqüências de pulsação, f , como nas amplitudes de pulsação, a . Será analisado em seguida, como as amplitudes e freqüências de pulsação influenciam no grau de agitação da solução representado pelo Número de Reynolds, R_e .

A tabela 5.5 mostra a variação do Número de Reynolds para diversos valores de freqüências e/ou amplitudes de pulsação. O Número de Reynolds é calculado pela expressão: $R_e = d_s d_p (V_0 + 2a \pi f) \mu^{-1}$, (equação 5.9), onde:

d_s =densidade da solução, Kg m^{-3} ;

d_p = diâmetro das partículas de carbono, m;

V_0 =velocidade de percolação da solução, m s^{-1} ;

a =amplitude de pulsação, m;

f =freqüência de pulsação, Hz;

μ =viscosidade cinemática, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$;

$\pi=3,14$

Como visto anteriormente, no capítulo 4, $d_s=1010,8 \text{ Kg m}^{-3}$, $d_p= 3,6 \times 10^{-3} \text{ m}$, $\mu=1,2 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $V_0=1,31 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$. Aplicando-se estes valores fixos na equação 5.9 e variando-se, ora os valores de amplitude, mantendo-se um valor fixo de freqüência de pulsação, ora os valores de freqüência, mantendo-se um valor fixo de amplitude de pulsação, avaliou-se o comportamento do grau de agitação da solução, tendo como ferramenta para tal, o Número de Reynolds, R_e .

TABELA 5.5 – Variação do Número de Reynolds, R_e , para diversas freqüências, f , e amplitudes, a , de pulsação.

Número de Reynolds, R_e ($\times 10^3$)						
$R_e = d_s d_p (V + 2a\pi f) \mu^{-1}$						
$d_s = 1010,8 \text{ Kg m}^{-3}$, $d_p = 3,6 \times 10^{-3} \text{ m}$, $\mu = 1,2 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $V = 1,31 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$						
f (Hz)	$a = 3 \times 10^{-3}$	$a = 5 \times 10^{-3}$	$a = 8 \times 10^{-3}$	$a = 10 \times 10^{-3}$	$a = 13 \times 10^{-3}$	$a = 15 \times 10^{-3}$
0	4	4	4	4	4	4
0,2	15	23	34	42	54	61
0,5	32	52	80	100	129	148
1	61	100	158	196	254	292
1,5	90	148	235	292	379	437
2	119	196	312	389	504	581

Analisando-se a tabela 5.5, verifica-se que se mantendo a amplitude de pulsação constante em, $a = 3 \times 10^{-3} \text{ m}$, por exemplo, e variando-se a freqüência de 0,2 Hz para 2,0 Hz, o Número de Reynolds aumenta de $15,5 \times 10^3$ para 119×10^3 , respectivamente, ou seja, houve um aumento de 7,7 vezes na agitação da solução. Então, o aumento da freqüência, para uma amplitude fixa, aumenta a agitação da solução.

Da mesma forma se mantendo a freqüência de pulsação constante, $f = 0,2 \text{ Hz}$, por exemplo, e variando-se a amplitude de 3×10^{-3} para 15×10^{-3} , o Número de Reynolds aumenta de $15,5 \times 10^3$ para $61,7 \times 10^3$, respectivamente, ou seja, houve um aumento de 4 vezes na agitação da solução. Então, o aumento da amplitude, para uma freqüência constante, aumenta a agitação da solução.

Se forem aumentados simultaneamente, a amplitude de pulsação de $3 \times 10^{-3} \text{ m}$ para $15 \times 10^{-3} \text{ m}$ e a freqüência de pulsação de 0,2 Hz para 2,0 Hz, verifica-se que o Número de Reynolds aumenta de $15,5 \times 10^3$ para 581×10^3 , respectivamente, ou seja, a agitação da solução aumentou 37 vezes.

Verifica-se então, que o aumento simultâneo das amplitudes e freqüências de pulsação, implica em um aumento no Número de Reynolds maior que no caso de variar-se apenas a amplitude ou a freqüência, ou seja, as contribuições da freqüência e da amplitude de pulsação se somam. A figura 5.7 mostra a variação no Número de Reynolds em função da freqüência de pulsação para diferentes amplitudes de pulsação. Verifica-se que os valores de freqüência de pulsação

considerados foram 0,2; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 Hz, enquanto que os valores das amplitudes de pulsação estudados foram 0,003; 0,005; 0,008; 0,010; 0,013 e 0,015 m.

A figura 5.7 facilita a visualização dos resultados discutidos na tabela 5.9. O Número de Reynolds aumenta quando se varia a frequência no intervalo estudado, de 0,2 a 2,0 Hz. O aumento das amplitudes no intervalo estudado, de 0,003 a 0,015 m, acentua ainda mais o aumento na agitação da solução.

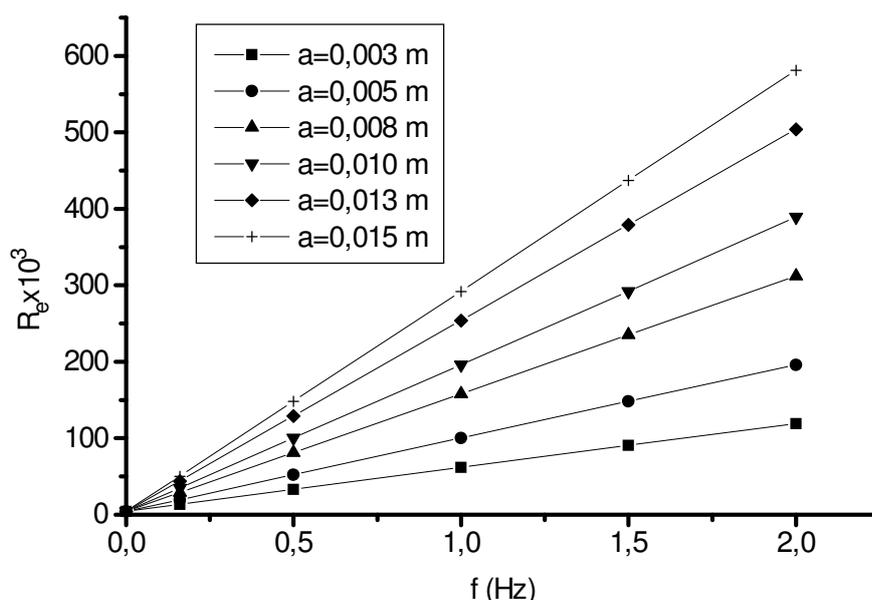


FIGURA 5.7 – Influência dos parâmetros de pulsação, f , e a na variação do R_e
 $d_s=1010,8 \text{ Kg m}^{-3}$; $d_p=3,6 \times 10^{-3} \text{ m}$; $\mu=1,2 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; $V=4,7 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$; $C_0=9,276 \text{ mol m}^{-3}$ (1000 ppm); $E=-700 \text{ mV/ECS}$; $H=0,04 \text{ m}$; $\pi=3,14$; $R_e=d_s d_p (2\pi f a) \mu^{-1}$

5.2.5 – Influência da Velocidade de Percolação, V , na Agitação da Solução

Como visto anteriormente, a solução circula no reator com o auxílio de uma bomba hidráulica. A velocidade que a solução percola é controlada por uma válvula e medida por um rotâmetro, como se pode verificar nas figuras 4.4.a e 4.4.b, respectivamente. A tabela 5.6 apresenta o comportamento do Número de Reynolds para diversos valores de velocidades de percolação, V , da solução.

Verifica-se que o único termo que não foi previamente fixado no cálculo do Número de Reynolds, foi a velocidade de percolação, V , da solução, então,

variou-se os valores deste termo no intervalo de $1,31 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ a $4,72 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ e pôde-se avaliar sua influência no grau de agitação da solução.

TABELA 5.6 – Variação do Número de Reynolds, R_e , para diversas freqüências, f , e amplitudes, a , de pulsação.

Número de Reynolds, R_e ($\times 10^3$)					
$R_e = d_s d_p (V + 2a\pi f) \mu^{-1}$					
$d_s = 1010,8 \text{ Kg m}^{-3}$, $d_p = 3,6 \times 10^{-3} \text{ m}$, $\mu = 1,2 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $f = 2 \text{ Hz}$					
V_0 (m s^{-1}) $\times 10^{-3}$	$a=0,003\text{m}$	$a=0,008\text{m}$	$a=0,01\text{m}$	$a=0,013\text{m}$	$a=0,015\text{m}$
1,31	119	312	389	504	581
2,10	122	314	391	506	583
2,62	123	316	393	508	585
3,93	127	320	397	512	589
4,72	130	322	399	514	591

Analisando-se a tabela 5.6, verifica-se que se mantendo a amplitude de pulsação constante em, $a=3 \times 10^{-3} \text{ m}$ e a freqüência em, $f=2,0 \text{ Hz}$, por exemplo, e variando-se a velocidade de percolação, V , de $1,31 \times 10^{-3}$ para $4,72 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$, o Número de Reynolds aumenta de 119×10^3 para 130×10^3 respectivamente, ou seja, houve um aumento de 0,1 vezes na agitação da solução. Então, o aumento da velocidade de percolação, V , para amplitude e freqüência de pulsação fixas, apresenta uma contribuição pequena (0,1 vezes) quando comparada com as contribuições da amplitude (7,7 vezes) e da freqüência de pulsação (4 vezes), ou quando comparada com as contribuições simultâneas da amplitude e freqüência de pulsação (37 vezes). Assim, a variação da agitação dada por diferentes velocidades de percolação é pequena, então, considerou-se que entre as velocidades de percolação estudadas, a velocidade referente a $1,31 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ é a mais indicada pois possibilita à solução maior tempo de permanência dentro do reator, aumentando assim o tempo de contato com o eletrodo.

5.2.6 – Agitação Máxima Permitida para a Solução – Valor Máximo para o Número de Reynolds, R_e

Como visto na fotografia 6, o eletrodo poroso é formado pelo empilhamento de partículas de carvão sobre uma grade de aço inoxidável que atua como contato elétrico. A pulsação é responsável pelo aumento da agitação da solução que percola estas partículas. Porém, se a agitação for exagerada, pode causar a perda momentânea do contato entre as partículas porosas e um conseqüente descontrole do processo eletroquímico. Verificou-se que os parâmetros responsáveis pela agitação da solução que percola o reator são: a amplitude de pulsação, a , a frequência de pulsação, f , e a velocidade de percolação, V , cujos valores máximos são: $1,5 \times 10^{-3} \text{ m}$; $2,0 \text{ Hz}$ e $4,72 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$, respectivamente, conforme visto no item 5.2.2. Considerando-se os valores máximos dos parâmetros responsáveis pela agitação da solução, verifica-se que o valor do Número de Reynolds para esta situação limite, é igual a 580×10^3 , valor calculado mediante a aplicação da equação 5.9.

5.3 – Influência da Agitação da Solução na Corrente de Difusão, I_d e no Coeficiente Médio de Transferência de Massa, k_m

Pode-se verificar, em termos gerais, no anexo A, que a corrente medida em um sistema eletroquímico depende do fluxo de íons que chegam até a superfície do eletrodo. Os íons se deslocam até a superfície do eletrodo pela soma de três fatores¹⁷⁰: (1) a migração, (2) a convecção e (3) a difusão. O primeiro fator, a migração, é o componente que conduz os íons até a superfície do eletrodo devido à atração exercida pelo campo elétrico existente no espaço intereletrodos. Quando a concentração da espécie eletroativa for desprezível em relação aos demais íons presentes na solução, do eletrólito suporte, por exemplo, então a contribuição da migração, no transporte de íons até a superfície do eletrodo pode ser desprezada. O segundo fator, a convecção, é o componente de transporte de íons associado à agitação da solução. O terceiro e último fator importante no transporte de íons até a superfície do eletrodo, é a difusão, que ocorre devido ao gradiente de concentração entre a superfície do eletrodo, onde a concentração de íons é considerada nula e o seio da solução onde a concentração é considerada

constante. A figura 5.8 mostra o perfil da concentração da espécie eletroativa desde a superfície do eletrodo, $x=0$, até o seio da solução, $x>\delta'$.

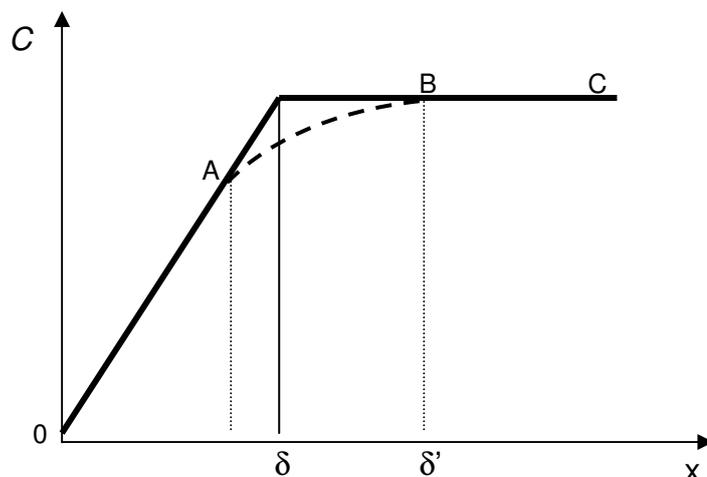


FIGURA 5.8 – Perfil da Concentração, C , da Espécie Eletroativa com a Distância, x , do Eletrodo Poroso

A figura 5.8 mostra que na superfície do eletrodo, $x=0$, a concentração da espécie eletroativa é zero, isso ocorre por que os íons que chegam à superfície do eletrodo são imediatamente reduzidos, pela transferência de elétrons fornecidos pelo eletrodo, neste caso o catodo. Verifica-se ainda que no intervalo de $x=0$ até $x=\delta$, a concentração da espécie eletroativa varia de zero (na superfície do eletrodo) até a concentração da espécie eletroativa, C , no seio da solução. Neste intervalo, existe um gradiente de concentração da espécie eletroativa e o transporte de íons ocorre por difusão e é chamado de camada de difusão. Para o intervalo, $x \geq \delta$, o transporte de íons ocorre por convecção, ou seja, devido à agitação da solução. Na realidade, não existe uma fronteira definida entre o espaço onde ocorre o transporte de íons por difusão e por convecção, existe sim, um espaço de transição entre estes dois tipos de transportes sendo que os íons, neste espaço, se deslocam como resultado da soma dos dois componentes. Isso pode ser evidenciado no intervalo de A até B referente à curva pontilhada da figura 5.8. Assim, a camada de difusão real, corresponde à distância de zero a δ' . Pode-se afirmar ainda, que no intervalo de 0 a A, o transporte ocorre exclusivamente por difusão, uma vez que neste intervalo não existe agitação. Por outro lado, no intervalo acima de C, ou seja, no seio da solução, o transporte de

íons ocorre exclusivamente por convecção, em vista que neste intervalo a concentração, C , é constante.

Verifica-se então, que em sistemas agitados, o espaço correspondente à convecção aumenta e conseqüentemente ocorre uma diminuição no valor real da camada de difusão, δ' . Considerando-se a expressão¹⁷¹ 5.10, verifica-se que quanto menor for a largura da camada de difusão, maior será o coeficiente de transferência de massa, K_m .

$$k_m = \frac{D}{\delta'} \quad \text{equação 5.10}$$

onde:

k_m =coeficiente de transferência de massa, $m\ s^{-1}$;

D =coeficiente de difusão; $m\ s^{-1}$;

δ' =largura da camada de difusão, m.

O aumento no coeficiente de transferência de massa, K_m , implica no aumento da corrente de difusão, I_d , como se pode evidenciar na equação 5.11:

$$I_d = k_m S_e n F C \quad \text{equação 5.11}$$

Onde:

I_d =corrente de difusão, A;

k_m =coeficiente de transferência de massa, $m\ s^{-1}$;

A =área do eletrodo, m^2 ;

F =constante de Faraday, $96487\ C\ mol^{-1}$;

C =concentração da espécie eletroativa, $mol\ m^{-3}$.

S_e =Superfície específica do eletrodo, m^2

Assim, o aumento da agitação, conforme visto nas equações 5.10 e 5.11, implica no aumento da corrente de difusão, I_d .

As considerações realizadas aqui, explicam os resultados obtidos na figura 5.9, onde é apresentado o comportamento da corrente de difusão, I_d , de uma solução de banho fotográfico quando o sistema é alterado de um regime não pulsado para um regime pulsado.

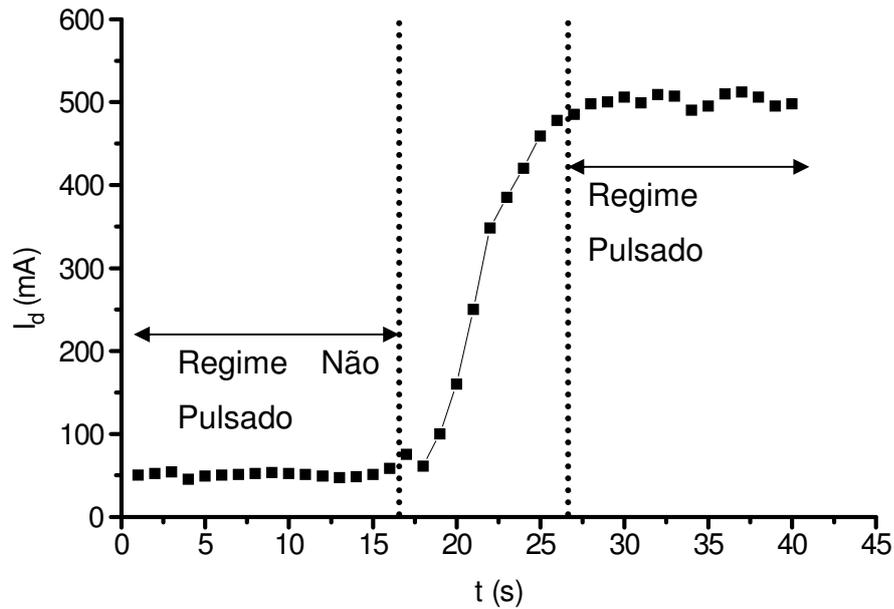


FIGURA 5.9 - Corrente de Difusão, I_d , para Regime Pulsado e não Pulsado $d_s=1010,8 \text{ Kg m}^{-3}$; $d_p=3,6 \times 10^{-3} \text{ m}$; $\mu=1,2 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; $V=1,31 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$; $\pi=3,14$; $E= -700 \text{ V/ECS}$; $a=3 \times 10^{-3} \text{ m}$; $f=2 \text{ Hz}$; $R_e=d_s d_p (V_0+2\pi a f)\mu^{-1}$

A figura 5.9 foi obtida mediante as medidas da corrente de difusão em uma solução de banho fotográfico em intervalos de um em um segundo aplicando-se um potencial de -700V/ECS . Verifica-se que até o tempo de 18 s o regime imposto ao sistema é o não pulsado, nestas condições o Número de Reynolds, R_e , é de 4×10^3 e a corrente de difusão, I_d , é igual a 50 mV/ECS. Em seguida, impõe-se ao sistema uma pulsação de amplitude igual a $3 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ e frequência igual a 1 Hz, nestas condições o Número de Reynolds, R_e , é de $61,7 \times 10^3$ e no tempo igual a 27 s a corrente de difusão, I_d , estabiliza em 500 mV/ECS. Então, ao comparar um sistema não pulsado, $R_e=4 \times 10^3$ a um sistema pulsado, $R_e=61,7 \times 10^3$ verifica-se que a corrente de difusão aumenta de 50 mV/ECS para 500 mV/ECS, respectivamente. Estas evidências podem ser reforçadas ao se analisar a corrente de difusão para crescentes graus de agitação da solução como se pode verificar na figura 5.10.

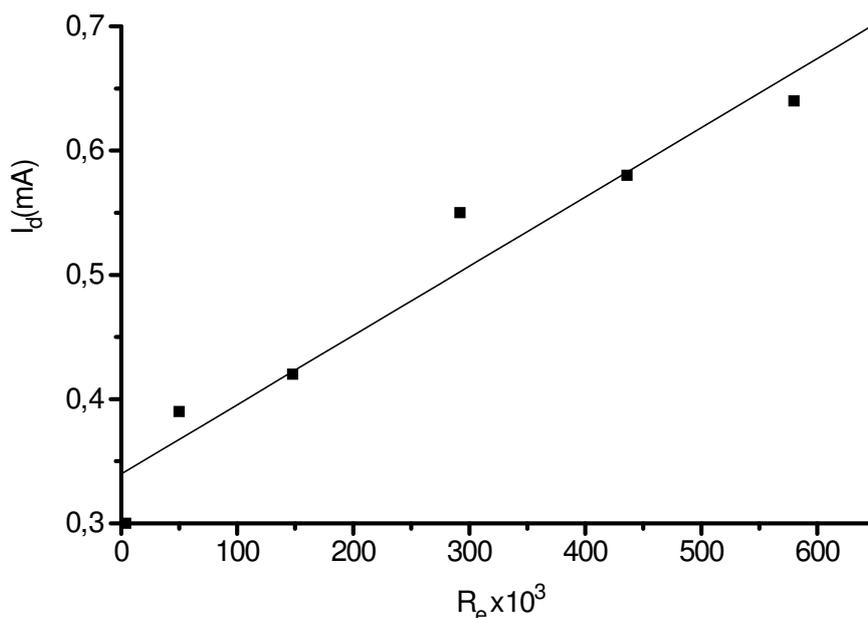


FIGURA 5.10 – Influência do Número de Reynolds, R_e , na Corrente de Difusão, I_d
 $d_s=1010,8 \text{ Kg m}^{-3}$; $d_p=3,6 \times 10^{-3} \text{ m}$; $\mu=1,2 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; $V=1,31 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$; $\pi=3,14$;
 $E=-700 \text{ mV/ECS}$; $a=3 \times 10^{-3} \text{ m}$; $R_e=d_s d_p (V_0 + 2\pi a f) \mu^{-1}$

Na figura 5.10 verifica-se o comportamento da corrente de difusão, I_d , quando o sistema é submetido a crescentes graus de agitação e um potencial de -700 mV/ECS . A figura 5.10 foi obtida ao fixar o valor da amplitude de pulsação, a , em $3 \times 10^{-3} \text{ m}$ e variar a freqüência de pulsação, f , em 0,0; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 Hz obtendo-se os valores para o Número de Reynolds ($\times 10^3$) equivalentes a 4; 50; 148; 292; 436 e 580, respectivamente. Este comportamento da corrente de difusão com o aumento da agitação da solução, pode ser atribuído à redução da camada de difusão e conseqüente aumento do fluxo de íons na superfície do eletrodo, porém, para agitações correspondentes ao Número de Reynolds superior a 580×10^3 , ocorre a perda do contato entre as partículas que formam o eletrodo poroso descaracterizando o reator de eletrodo pulsado.

A figura 5.11 apresenta a relação entre a agitação da solução, representada pelo Número de Reynolds e o coeficiente de transferência de massa, k_m .

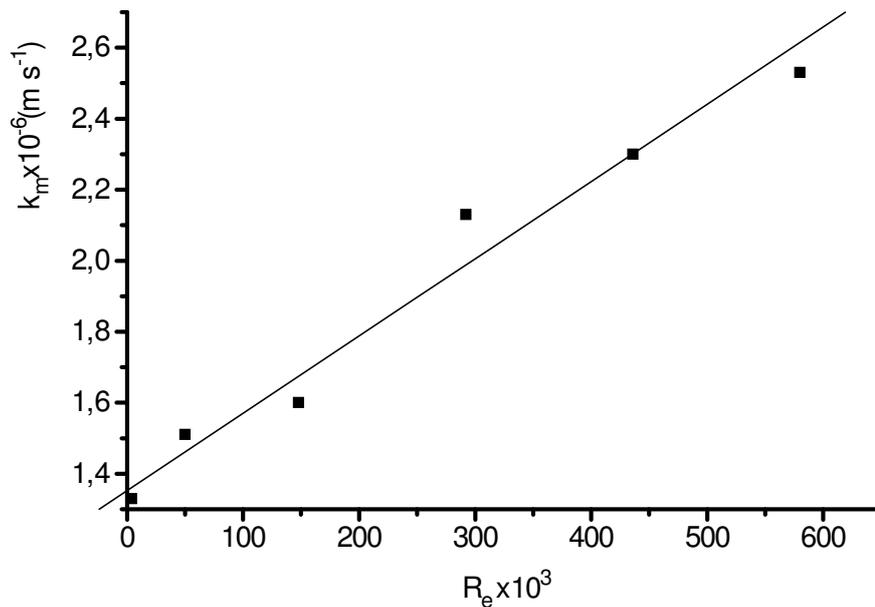


FIGURA 5.11 – Influência do R_e , no Coeficiente de Transferência de Massa, k_m , $d_s=1010,8 \text{ Kg m}^{-3}$, $d_p=3,6 \times 10^{-3} \text{ m}$, $\mu=1,2 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $V=1,31 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$, $\pi=3,14$, $a=15 \times 10^{-3} \text{ m}$, $S_e=0,252 \text{ m}^2$, $C=9,27 \text{ mol m}^{-3}$; $R_e=d_s d_p (v+2\pi a f) \mu^{-1}$, $k_m=I_d/nFS_e C$

A figura 5.11 foi obtida mediante a determinação do Número de Reynolds, R_e e os valores correspondentes para o coeficiente de transferência de massa, k_m . O Número de Reynolds foi obtido mediante a utilização da expressão: $R_e=d_s d_p (V_0+2\pi a f) \mu^{-1}$, onde as características observadas foram, densidade da solução, $d_s=1010,8 \text{ Kg m}^{-3}$; diâmetro das partículas de carvão que formam o eletrodo poroso, $d_p=3,6 \times 10^{-3} \text{ m}$; viscosidade cinemática, $\mu=1,2 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; e as características hidrodinâmicas impostas ao sistema foram, velocidade de percolação da solução através do reator, $V=1,31 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$; amplitude de pulsação, $a=3 \times 10^{-3} \text{ m}$; e as frequências de pulsação ao qual variou-se os valores de $f=0,0; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5$ e $2,0 \text{ Hz}$; sendo que o Número de Reynolds ($\times 10^3$) observados foram equivalentes a 4; 50; 148; 292; 436 e 580, respectivamente.

Os valores do coeficiente de transferência de massa correspondentes, foram calculados mediante a aplicação da equação 5.12, obtida a partir da equação 5.11:

$$k_m = \frac{I_d}{S_e n F C} \quad \text{equação 5.12}$$

Determinaram-se experimentalmente os valores de I_d e em seguida aplicou-se estes valores na equação 5.12. Os demais termos da equação 5.12 correspondem à superfície específica do eletrodo, $S_e=0,252 \text{ m}^2$, ao número de elétrons envolvidos na reação de oxi-redução, $n=1$, Constante de Faraday, $F=96487 \text{ C mol}^{-1}$ e a concentração de prata na solução de banho fotográfico, $C=9,27 \text{ mol m}^{-3}$. Assim os valores para o coeficiente de transferência de massa foram: $1,33 \times 10^{-6}$, $1,51 \times 10^{-6}$, $1,60 \times 10^{-6}$; $2,13 \times 10^{-6}$; $2,30 \times 10^{-6}$, e $2,53 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$.

Verifica-se a partir dos cálculos realizados e principalmente observando-se a figura 5.11 que o aumento da agitação, causa um aumento no coeficiente de transferência de massa devido ao aumento no fluxo de íons que chegam à superfície do eletrodo.

5.4 – Decaimento da Concentração de Prata para Diferentes Graus de Agitação

Foi demonstrado anteriormente que ao submeter uma solução de banho fotográfico a um reator eletroquímico munido de um eletrodo poroso percolado pulsado, na faixa de potencial correspondente a -900 mV a -600 mV/ECS , ocorre a deposição da prata de forma seletiva. Além do potencial ideal, outro fator importante no aumento da eficiência da deposição de prata na superfície do eletrodo é a agitação da solução (monitorada pelo Número de Reynolds, R_e). A figura 5.12 apresenta o decaimento da concentração de prata na solução de banhos fotográficos ao longo de 48 h de eletrólise, para diferentes graus de agitação, representados pelos valores do Número de Reynolds e seus respectivos coeficientes médios de transferência de massa, K_m .

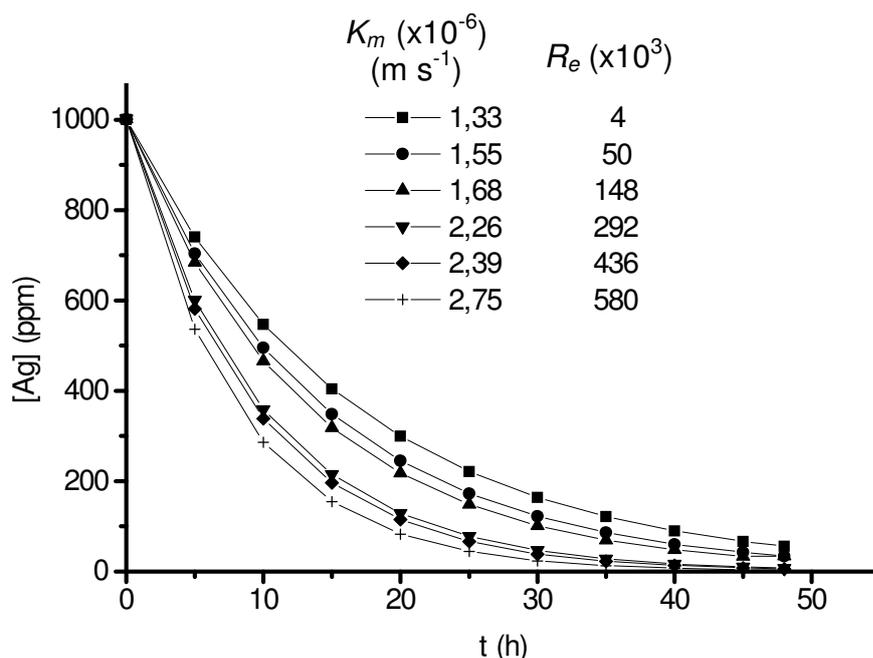


FIGURA 5.12 - Concentração de Prata ao Longo de 48 h de Eletrólise
 $d_s=1010,8 \text{ Kg m}^{-3}$, $d_p=3,6 \times 10^{-3} \text{ m}$, $\mu=1,2 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $V=1,31 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$, $\pi=3,14$,
 $a=15 \times 10^{-3} \text{ m}$, $S_e=0,252 \text{ m}^2$, $C=9,27 \text{ mol m}^{-3}$ (1000 ppm); $n=1$; $F=96487 \text{ C mol}^{-1}$;
 $Re= d_s d_p (v+2\pi a f) \mu^{-1}$, $k_m=l_d / n F S_e C$

A fim de obter a figura 5.12, tomou-se 20 L de uma solução de banho fotográfico de densidade, $d_s=1010,8 \text{ Kg m}^{-3}$, viscosidade cinemática, $\mu=1,2 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ e concentração de prata de 1000 ppm e fez-se circular no reator eletroquímico em estudo a uma velocidade, $V=1,33 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ e amplitude de pulsação, $a=15 \times 10^{-3} \text{ m}$. Antes de iniciar a eletrólise, bem como em intervalos de 1 h, foram retiradas amostras da solução de banho fotográfico, a fim de se determinar a concentração de prata ainda presente na solução em estudo. A amostra é retirada pelo ponto de coleta mostrado na figura 4.4.c. A concentração de prata é determinada no espectrofotômetro de absorção atômica.

O procedimento descrito foi repetido para diferentes graus de agitação tendo como Número de Reynolds ($\times 10^3$): 4; 50; 148; 292; 436 e 580, onde os coeficientes médios de transferência de massa, K_m , foram de $1,33 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$; $1,55 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$; $1,68 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$; $2,26 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$; $2,39 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ e $2,75 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$, respectivamente. Para cada grau de agitação citado, efetuaram-se 10 repetições cujo valor médio da concentração de prata, bem como a estimativa do desvio padrão, estão detalhados no anexo D.

A figura 5.12 evidencia o aumento da eficiência da deposição de prata com o aumento da agitação. A fim de demonstrar isto, toma-se como exemplo duas situações, o menor grau de agitação aqui estudado, correspondente a $Re=4 \times 10^3$, e o maior grau de agitação, $Re=580 \times 10^3$.

Partindo-se de soluções idênticas, cuja concentração de prata é de 1000 ppm, verifica-se que após 5 h de eletrólise, a prata presente na situação correspondente a $Re=4 \times 10^3$, era de $740,2 \pm 0,9$ ppm, ou seja, já havia depositado $259,8 \pm 0,9$ ppm, enquanto que para $Re=580 \times 10^3$, a concentração de prata presente era de $536,2 \pm 0,7$ ppm, ou seja, já havia depositado $463,8 \pm 0,7$ ppm, registrando assim, um incremento de 204 ppm na deposição de prata quando a agitação aumenta de 4×10^3 para 580×10^3 . Reforçando ainda mais estas conclusões, verifica-se que após 15 h de eletrólise, considerando-se a mesma solução de banho fotográfico, já havia depositado no sistema menos agitado, $Re=4 \times 10^3$, $595,7 \pm 0,8$ ppm de prata enquanto que para o sistema mais agitado, $Re=580 \times 10^3$, a concentração de prata depositada era de $845,2 \pm 0,7$ ppm. Este comportamento, foi observado durante toda a eletrólise, sendo mais pronunciado nas primeiras 15 h de eletrólise devido ao perfil exponencial do decaimento da concentração de prata ao longo da eletrólise, como citado aqui anteriormente.

Verifica-se que após 48 h de eletrólise, o maior rendimento obtido foi de 99,8 % para o sistema agitado correspondente a $Re=580 \times 10^3$, onde se partiu de uma solução cuja concentração de prata era de 1000 ppm e após 48 h de eletrólise a concentração caiu para 2,4 ppm, ou seja, para cada litro de solução foram recuperados 997,6 mg (ou 0,9976 g), considerando-se que o volume total utilizado foi de 20 L, recuperou-se então 19,952 g de prata. O comportamento do perfil da concentração de prata para diferentes graus de agitação, obtidos experimentalmente, pode ser reproduzido teoricamente, com ótima precisão, ao se aplicar a equação 5.13¹⁷³:

$$C_t = C_0 \exp \left[-k_m S_e \left(\frac{t}{V_T} \right) \right] \quad \text{Equação 5.13}$$

Onde:

C_t =concentração no tempo t, mol m⁻³;

C_0 =concentração no tempo zero, mol m⁻³;

K_m =coeficiente médio de transferência de massa, m s⁻¹;

S_e =superfície do eletrodo, m²;

t =tempo transcorrido de eletrólise, s;

V_T =volume total da solução no reservatório, m³;

Aplica-se a equação 5.13 e define-se de forma teórica, os valores da concentração de prata ao longo da eletrólise mostrados na figura 5.13

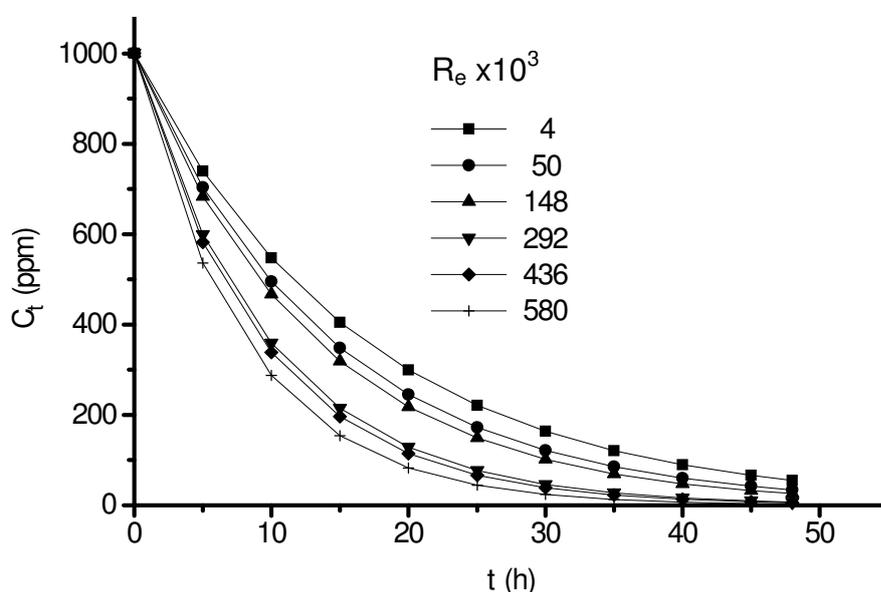


FIGURA 5.13 - Concentração de Prata em 48 h de Eletrólise - Valores Teóricos
 $d_s=1010,8 \text{ Kg m}^{-3}$, $d_p=3,6 \times 10^{-3} \text{ m}$, $\mu=1,2 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $V=1,31 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, $\pi=3,14$,
 $a=15 \times 10^{-3} \text{ m}$, $S_e= 0,252 \text{ m}^2$, $C=9,27 \text{ mol m}^{-3}$ (1000 ppm); $n=1$; $F=96487 \text{ C mol}^{-1}$;
 $R_e=d_s d_p (v+2\pi a f) \mu^{-1}$, $C_t=C_0 \exp[-k_m S_e (t/V_T)]$

A fim de comprovar a concordância entre valores da concentração de prata medida experimentalmente e valores calculados teoricamente pela equação 5.13, determinou-se o coeficiente de correlação. A figura 5.14 apresenta a concentração de prata, medida experimentalmente em um espectrofotômetro de absorção atômica em relação aos valores de prata calculados mediante a aplicação da equação 5.13.

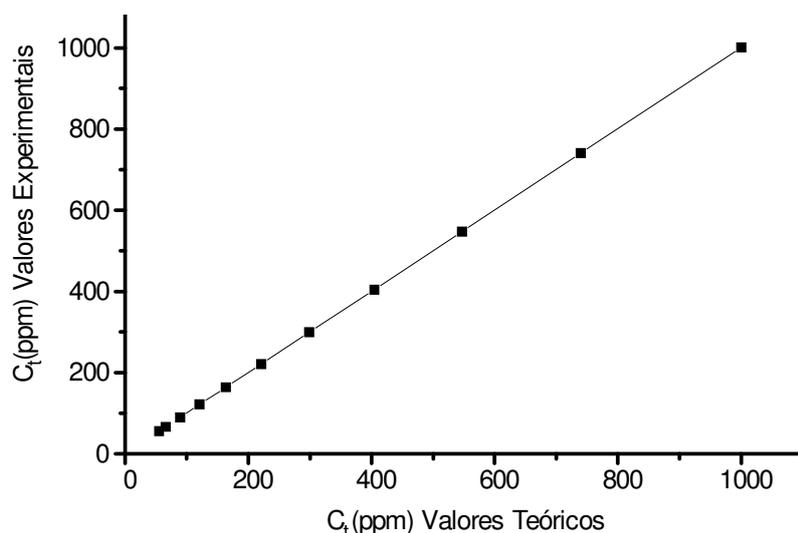


FIGURA 5.14 – Coeficiente de Correlação, R, entre Valores Teóricos e Valores Experimentais da Concentração de prata. $R_e=4 \times 10^3$

Verifica-se a concordância entre valores da concentração de prata medidas experimentalmente e valores calculados, pode ser visto pelo coeficiente de correlação, $R=0,99854$, significando o acerto na escolha do modelo matemático adotado para explicar os dados experimentais, bem como a confirmação da precisão nas operações experimentais realizadas. A figura 5.15 apresenta o coeficiente de correlação entre valores da concentração de prata medidos experimentalmente e calculados pela equação teórica.

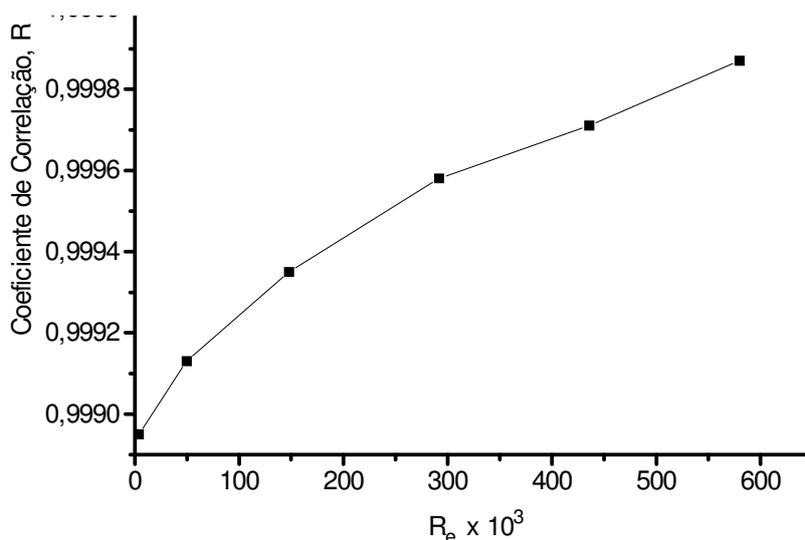


FIGURA 5.15 –Correlação entre Valores Teóricos e Experimentais $R_e \times 10^3 = 4; 50; 148; 292; 436$ e 580 e valores de $R=0,99854; 0,99913; 0,99945; 0,99971$ e $0,99987$, respectivamente.

Verifica-se na figura 5.15, que o aumento da agitação proporciona maior concordância entre valores experimentais e valores teóricos de concentração de prata, assim para $R_e=4 \times 10^3$ verificou-se que $R=0,99854$ enquanto que para $R_e=580 \times 10^3$ o coeficiente de correlação, $R=0,99987$. Pode-se explicar este comportamento considerando-se que na prática, quando o potencial eletroquímico é imposto e a agitação da solução inicia, a camada de difusão é formada levando um tempo para estabilizar. Assim, quanto mais agitado for o sistema, mais rapidamente a camada de difusão irá se estabilizar e portanto, se aproximar mais dos valores teóricos, aumentando o coeficiente de correlação, R .

5.5 – Rendimento do Reator, R_r , para Diferentes Graus de Agitação da Solução de Banho Fotográfico

A partir dos dados obtidos na figura 5.13 e detalhados no anexo D, pode-se calcular o rendimento do reator, R_r , ou seja, a taxa de deposição com o tempo pela expressão $R_r=[C_0-C_t/C_0] \times 100$, sendo C_0 =concentração inicial de prata na solução de banho fotográfico, 1000 ppm e C_t =concentração de prata no instante t da eletrólise. Na figura 5.16 é apresentado o rendimento do reator ao longo da eletrólise para diversos graus de agitação.

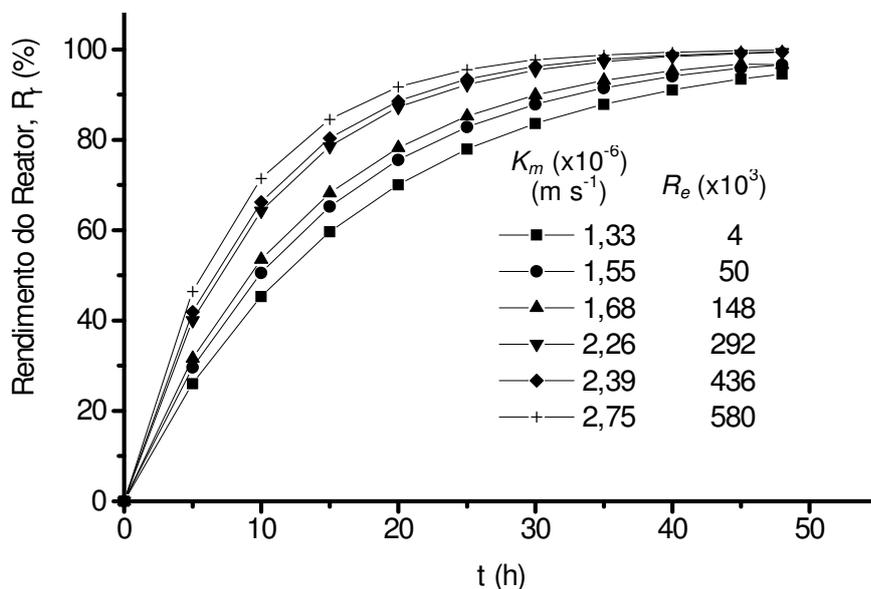


FIGURA 5.16 - Rendimento do Reator Eletroquímico ao Longo da Eletrólise $d_s=1010,8\ Kg\ m^{-3}$, $d_p=3,6 \times 10^{-3}\ m$, $\mu=1,2 \times 10^{-6}\ m^2\ s^{-1}$, $V=1,31 \times 10^{-3}\ m^3\ s^{-1}$, $\pi=3,14$, $a=15 \times 10^{-3}\ m$, $S_e=0,252\ m^2$, $C_0=9,27\ mol\ m^{-3}$ (1000 ppm); $n=1$; $F=96487\ C\ mol^{-1}$; $R_e=d_s d_p (v+2\pi a t) \mu^{-1}$, $k_m=l_d/nFS_e C$; $R_r=[(C_0-C)/C_0] \times 100$

Verifica-se que o rendimento do reator, R_r , aumenta para crescentes graus de agitação. Assim, os tempos de eletrólise necessários para depositar 80%, $t_{80\%}$, 90%, $t_{90\%}$ e 95%, $t_{95\%}$ da massa de prata na solução para diferentes graus de agitação (de $R_e=4 \times 10^3$ até $R_e=581 \times 10^3$) estão na tabela 5.7.

Tabela 5.7 - Valores dos tempos de eletrólise necessários para depositar 80% da prata, $t_{80\%}$, 90% da prata, $t_{90\%}$ e 95% da prata, $t_{95\%}$ para $R_e=4 \times 10^3$ até $R_e=581 \times 10^3$

$R_e \times 10^3$	$t_{80\%}$ (h)	$t_{90\%}$ (h)	$t_{95\%}$ (h)
4	27	37	48
50	23	32	45
148	21	30	40
292	16	21	30
436	15	21	26
580	12	19	24

A tabela 5.7 mostra que ao aumentar a agitação de $R_e=4 \times 10^3$ para $R_e=580 \times 10^3$, o tempo de eletrólise para a deposição de 80% da massa de prata, $t_{80\%}$, diminui de 27 h para 12 h. Da mesma forma, com o mesmo aumento na agitação verifica-se que o tempo de eletrólise para a deposição de 90% da massa de prata, $t_{90\%}$, diminui de 37 h para 19 h e ainda, para a deposição de 95% da massa de prata, o tempo de eletrólise, $t_{95\%}$, diminui de 48 h para 24 h. Esta redução no tempo necessário para depositar um determinado percentual de prata, implica também em um menor gasto de energia elétrica, refletindo na relação custo/benefício da recuperação de prata.

Verificou-se então, que o aumento da agitação da solução que percola o reator eletroquímico diminui o tempo de deposição de prata. Outra constatação realizada é que a deposição de prata ocorre de forma exponencial, ou seja, a concentração depositada no início da eletrólise é maior que no restante do tempo de deposição como se pode verificar na tabela 5.8:

Tabela 5.8 – Rendimento do Reator, R_r , ao Longo de 45 h de Eletrólise

t(h)	Concentração de	
	prata (ppm)	R_r (%)
0	1000,0	0,00
5	536,2	46,40
10	286,4	71,37
15	154,8	84,52
20	82,5	91,75
25	44,5	95,55
30	23,4	97,66
35	12,6	98,74
40	6,9	99,31
45	3,5	99,65

A tabela 5.8 mostra o decaimento da concentração de prata bem como o rendimento do reator correspondente ao longo de 45 h de eletrólise. Ao se analisar os tempos zero, 15h; 30 h e 45 h de eletrólise, pode-se obter algumas informações importantes.

Considerando-se o intervalo de zero a 15 h de eletrólise, verifica-se que o rendimento do reator é de 84,5 % sendo que a concentração de prata depositada foi de 845,2 ppm (1000 ppm-154,8 ppm). Dando continuidade a esta análise, verificou-se que no intervalo de 15 h a 30 h de eletrólise, o incremento no rendimento do reator foi de 13,2 % correspondendo ao depósito de 131,4 ppm (154,8 ppm-23,4 ppm) e por último, ao analisar o intervalo de 30 h a 45 h de eletrólise, verifica-se que o incremento no rendimento do reator foi de 2 % correspondendo ao depósito de 19,9 ppm de prata.

Mediante estes dados, do ponto de vista econômico verifica-se que enquanto nas primeiras 15 h de eletrólise é recuperado 84,5 % da prata, nas 15 h finais de eletrólise, ou seja, mesmo intervalo de tempo com o mesmo gasto de energia elétrica, recupera-se apenas 2% de prata, sendo assim, é conveniente interromper a eletrólise após 30 h.

A solução resultante após 30 h onde ainda restam 2,3 % de prata, porém de eletrólise ainda apresenta 2,3 % de prata correspondente a 23,4 ppm, e somente após 65 h a concentração de prata na solução de banho fotográfico é inferior a 0,1 ppm, concentração esta permitida por lei.

Do ponto de vista econômico e operacional é aconselhável executar a eletrólise até o tempo de 30 h onde ainda restam 23,4 ppm de prata, porém, do ponto de vista ambiental, a eletrólise deve ser processada até 65 h, reduzindo assim a concentração de prata a valores abaixo de 0,1 ppm, podendo então, a solução ser descartada.

5.6 - Estudo da Distribuição do Potencial Eletroquímico ao Longo do Eletrodo Poroso

A faixa de potencial aplicada aos eletrodos define as reações eletroquímicas que ocorrem. Como foi visto anteriormente, na solução de banho fotográfico encontram-se tiosulfato de sódio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, sulfato de sódio, Na_2SO_4 , bisulfito de sódio, Na_2HSO_3 , ácido acético, CH_3COOH , e tiosulfato de prata, $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, espécies que podem sofrer redução no catodo e/ou oxidação no anodo dependendo do potencial eletroquímico aplicado entre os eletrodos. Foi visto também que o depósito de prata ocorre de forma seletiva na faixa de potencial de -900 mV a -600 mV/ECS sendo que a corrente de difusão atinge seu valor máximo no potencial de -700 mV/ECS, então, este potencial deve ser cuidadosamente monitorado para evitar a ocorrência de reações secundárias indesejadas, ao qual afetariam o rendimento do reator. É sabido também que o potencial aplicado entre os eletrodos pode sofrer alterações ao longo do leito poroso, em função da queda ôhmica. Ao longo do eletrodo poroso percolado foram realizadas medidas do potencial eletroquímico desde a superfície do eletrodo, $x=H$, até a base do eletrodo, $x=0$. Utilizou-se para tais medidas experimentais uma sonda, mostrada na figura 4.1. O perfil do potencial do eletrodo, E_s , ao longo do eletrodo, x , medido experimentalmente pode ser visto na figura 5.17.

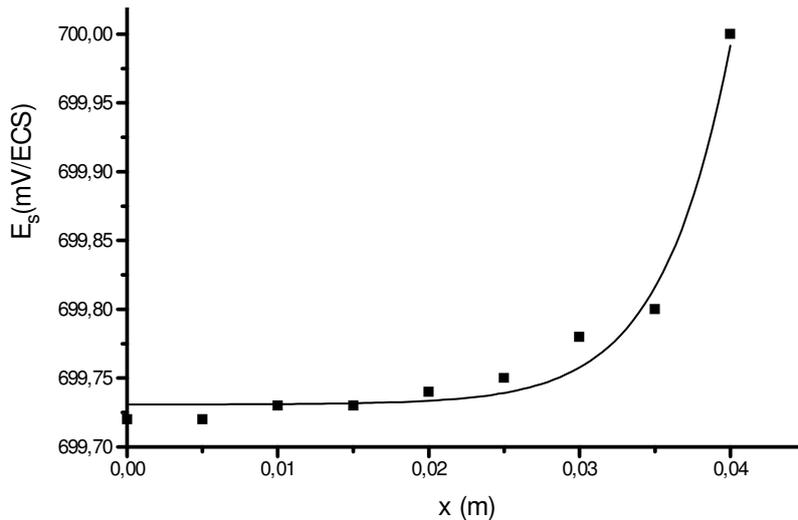


FIGURA 5.17 – Distribuição do Potencial Eletroquímico, E_s , (Valores Experimentais) ao Longo do Eletrodo $C=9,27 \text{ mol m}^{-3}$; $V=1,33 \times 10^{-3}$, $R_e=5,8 \times 10^5$

A figura 5.17 mostra a variação do potencial eletroquímico ao longo do eletrodo poroso. Verifica-se que na superfície do eletrodo o potencial medido corresponde ao potencial imposto ao eletrodo, ou seja, -700 mV/ECS , valor este que corresponde à máxima corrente de difusão e conseqüentemente, máxima velocidade de deposição. Verifica-se também que para $x \rightarrow 0$, fundo do eletrodo poroso, o potencial eletroquímico sofre uma pequena variação, de -700 para $-699,3 \text{ mV/ECS}$, não comprometendo a seletividade da reação de redução da prata. Assim, em qualquer ponto do eletrodo poroso, o potencial medido, encontra-se dentro da faixa de potencial ideal. Estes resultados experimentais podem ser comprovados a partir do balanço de massa e de cargas, resultando em um modelo matemático capaz de traçar o perfil do potencial eletroquímico ao longo do eletrodo poroso percolado.

A variação do potencial ao longo do eletrodo poroso ocorre devido à queda ôhmica, e portanto, é representada pela Lei de Ohm mostrada na equação 5.14.

$$i_s = -\sigma_s \partial E_s \quad \text{Equação 5.14}$$

Onde:

i_s =densidade de corrente, A m^{-2} ;

σ_s = condutividade da solução, $\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$;

E_s =potencial eletroquímico da solução, V.

Considerando a variação do potencial em função de da altura x do eletrodo poroso percolado pulsado, tem-se:

$$i_s = \frac{-\sigma_s \partial E_s}{\partial x} \quad \text{equação 5.15}$$

desenvolvendo esta expressão, tem-se a equação 5.16.

$$i_{s(x)} = \frac{-\sigma_s dE_s}{dx} \quad \text{equação 5.16}$$

rearranjando a equação 5.16 e efetuando-se a integração de x até H , obtém-se a equação 5.17:

$$E_{s(x)} = \frac{i_{s(x)}}{\sigma_s} \left(\frac{H^2 - x^2}{2} \right) + E_{s(H)} \quad \text{equação 5.17}$$

sabendo-se que $i_{s(x)} = -nF k_m C$ e $1/\sigma_s = \rho_s$; então se chega a equação 5.18:

$$E_{s(x)} = \rho_s n F k_m C \left(\frac{H^2 - x^2}{2} \right) + E_{s(H)} \quad \text{equação 5.18}$$

onde:

$E_{s(x)}$ = potencial eletroquímico na altura x , mV;

$E_{s(H)}$ = potencial eletroquímico na altura H (superfície do eletrodo), mV;

$\rho_{(s)}$ = resistividade da solução de banho fotográfico, $\Omega^{-1}m^{-1}$;

n = número de elétrons envolvidos na reação de redução;

F = constante de Faraday, $C \text{ mol}^{-1}$;

K_m = coeficiente de transferência de massa, $m \text{ s}^{-1}$;

C = concentração de prata, mol m^{-3} ;

H = altura do eletrodo poroso, m;

x = altura x , m;

A equação 5.18 permite o estudo do comportamento do potencial ao longo do leito poroso pulsado bem como a influência da pulsação no rendimento do reator. O modelo matemático da equação 5.18, foi utilizado para efetuarem-se os

cálculos dos valores teóricos do potencial eletroquímico ao longo do eletrodo poroso. A partir desses valores teóricos obteve-se o gráfico da figura 5.18.

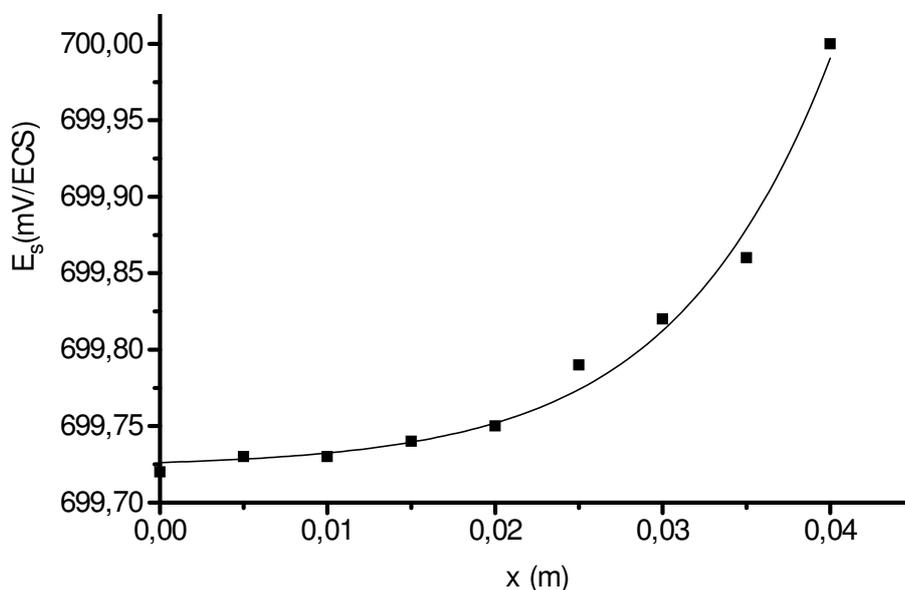


FIGURA 5.18 – Distribuição do Potencial Eletroquímico, E_s , (Valores Teóricos) ao Longo do Eletrodo $\rho=598 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$; $S_e=0,2521 \text{ m}^2$; $C=9,27 \text{ mol m}^{-3}$; $H=0,04 \text{ m}$

Verifica-se a concordância entre os valores experimentais e teóricos da distribuição do potencial eletroquímico, como se pode verificar na figura 5.19.

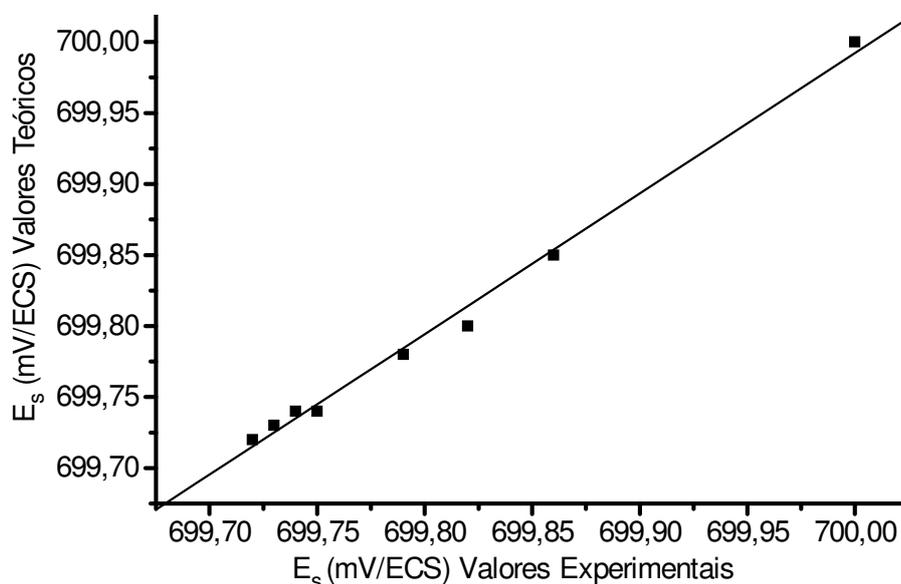


FIGURA 5.19 – Correlação entre Valores Teóricos e Experimentais da Distribuição do Potencial Eletroquímico ao Longo do Eletrodo Poroso Percolado Pulsado. $R_e=5,8 \times 10^5$; Coeficiente de Correlação, $R=0,98889$.

A figura 5.19, mostra a concordância entre os potenciais eletroquímicos obtidos experimentalmente e teóricos obtidos a partir da equação 5.18. Verifica-se também que para $R_e=2,92 \times 10^5$ e $R_e=4 \times 10^3$ os coeficientes de correlação são: $R=0,99676$ e $R=0,96104$, respectivamente. Isso indica que ao diminuir a agitação, a concordância entre os valores experimentais analisados e os valores teóricos calculados também diminuem; isso pode ser explicado quando se considera que $C_x=C_H$, porém, esta igualdade pode não existir quando a agitação da solução não for suficiente. Mediante estes resultados, pode-se afirmar que o modelo matemático adotado é válido principalmente para graus de agitação elevados, e, portanto, pode ser utilizado para posteriores simulações a fim de estimar a variação de potencial eletroquímico ao longo do eletrodo poroso. Estudou-se também a influência da agitação da solução na distribuição do potencial eletroquímico ao longo do eletrodo poroso.

A figura 5.20 apresenta o perfil do potencial eletroquímico ao longo do eletrodo poroso para três graus de agitação, $R_e=5,8 \times 10^5$; $2,92 \times 10^5$ e 4×10^3 , respectivamente.

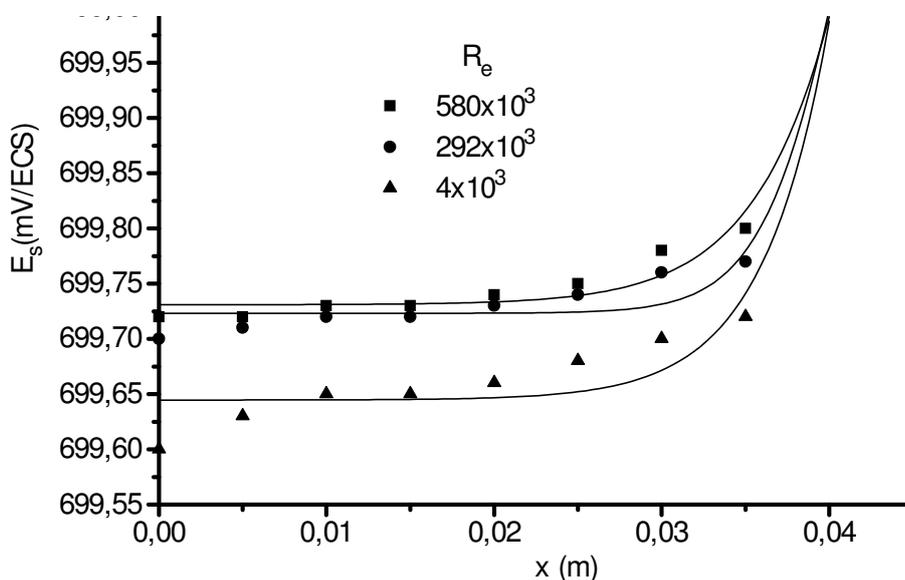


FIGURA 5.20 – Perfil do Potencial Eletroquímico ao Longo do Eletrodo Poroso para Diferentes Graus de Agitação, $R_e=5,8 \times 10^5$; $2,92 \times 10^5$ e 4×10^3

Verifica-se que para a solução fotográfica cuja agitação corresponde a $R_e=5,8 \times 10^5$, o valor de potencial que mais se afastou do potencial onde a corrente de difusão, I_d , é máxima (-700 mV/ECS), foi de 699,72 mV/ECS, enquanto que

para $R_e=2,92 \times 10^5$ este valor caiu para 699,70 mV/ECS e finalmente, quando o valor do Número de Reynolds, $R_e=4 \times 10^3$, o potencial mais afastado do potencial considerado ideal foi de 699,60 mV/ECS. Então, podemos afirmar que o aumento da agitação diminui a queda de potencial ao longo do eletrodo poroso percolado. De modo geral, pode-se concluir, a partir dos resultados obtidos anteriormente, que a queda de potencial ao longo do eletrodo poroso percolado pulsado, não é suficiente para causar a ocorrência de reações secundárias indesejadas e assim, manter um bom rendimento do reator.

5.6 – Estimativa da Relação Custo/Benefício na Recuperação de Prata de Banhos Fotográficos

A fim de estimar o consumo de energia elétrica para a recuperação de prata em banhos fotográficos, calculou-se o valor teórico de energia ao longo de 48 h de eletrólise. Inicialmente calculou-se a potência, P, da fonte de corrente elétrica aplicando-se a equação 5.19:

$$P = V I \quad \text{equação 5.19}$$

Onde:

P=potência, W

V=tensão, V

I=corrente, A

Considerando-se que a tensão da fonte de corrente foi de 220 V e que a corrente média aplicada nos eletrodos foi de 1,5 A, verificou-se, então, que a potência era de 330 W. Ao longo de 48 h de eletrólise, o consumo de energia elétrica é de 15840 W h ou 15,84 K W h. Verifica-se que para recuperar 19,952 g de prata, massa obtida após 48 h de eletrólise para o reator otimizado, a energia necessária é de 15,84 K W h equivalente a R\$ 5,66 (1 K W h = R\$ 0,3577; fonte: Companhia Energética de Brasília, CEB, maio/2006). Assim, para a recuperação de 1 Kg de prata são gastos R\$ 283,6. Este gasto aqui calculado pode ser considerado bastante baixo quando comparado com o valor de 1 Kg de prata,

aproximadamente R\$ 15.000,00 (estimado em 1/3 do valor de 1 Kg de ouro). É importante salientar que no estudo aqui apresentado, a prata se encontra-se com alto grau de pureza, porém, está depositada nas partículas de carbono.

Para uma posterior aplicação industrial, acrescenta-se ainda aos custos da recuperação de prata gastos como: aquisição do reator, instalações, pagamento de mão de obra técnica e/ou especializada para operação do reator, transporte, demanda de resíduos de banhos fotográficos da referida indústria e, portanto, a relação custo/benefício será particular para cada situação.

Neste capítulo, mostrou-se os resultados obtidos nesta tese de doutorado. Verificou-se a composição da solução de banho fotográfico bem como a faixa de potencial ideal, para a deposição seletiva da prata. Efetuaram-se também estudos da transferência de massa e da transferência de cargas: distribuição de potencial ao longo do eletrodo poroso percolado pulsado. Também foram apresentados resultados referentes ao rendimento do reator e o tempo necessário de eletrólise e consumo de corrente elétrica, preocupando-se com os aspectos técnicos, econômicos e ambientais na recuperação de prata.

No próximo capítulo, são apresentadas as conclusões deste trabalho, bem como as recomendações para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 6

Conclusões

➔ Os estudos aqui apresentados evidenciam a viabilidade técnica e econômica da recuperação de prata em banhos fotográficos, mediante a utilização de um reator eletroquímico munido de um eletrodo poroso percolado pulsado;

➔ A solução de banho fotográfico estudada possui a seguinte composição: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $138,077 \pm 0,07 \text{ g L}^{-1}$; NaHSO_3 , $9,338 \pm 0,007 \text{ g L}^{-1}$, CHCOOH $1,12 \pm 0,05 \text{ \% (v/v)}$. Esta solução possui condutividade iônica, $\kappa=5,012 \pm 0,008 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$, viscosidade cinemática, $\mu=1,22 \times 10^{-6} \pm 1,633 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ e a concentração de prata variou de 1000 ppm a 1300 ppm.

➔ Constatou-se que a prata na solução em estudo, sofre redução de forma seletiva na faixa de potencial compreendida entre -900 mV a -600 mV/ECS , condição necessária para a obtenção de prata com bom grau de pureza;

➔ A seguir, são apresentadas as conclusões obtidas em relação ao estudo da transferência de massa, quando a agitação da solução é aumentada de $Re=4 \times 10^3$ para $Re=580 \times 10^3$:

- a corrente de difusão, I_d , aumenta de 0,3 para 0,64 A, refletindo o aumento do fluxo de íons na superfície do eletrodo e conseqüente aumento da velocidade e rendimento da reação;

- o coeficiente médio de transferência de massa, k_m , aumentou de $1,33 \times 10^{-6}$ para $2,75 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$;

- o coeficiente de correlação, R, entre valores teóricos e valores experimentais da concentração de prata, aumentou de 0,99854 para 0,99987. Isso indica que o modelo matemático proposto atinge maior eficiência para soluções com maior grau de agitação, pois a concentração de prata no reator se aproxima da condição teórica, ou seja, a concentração de prata é constante para as diferentes posições do eletrodo poroso percolado pulsado;

- o tempo de eletrólise necessário para depositar 95% da massa de prata presente na solução de banho fotográfico reduz de 48 h para 24 h;

- considerando-se 30 h de eletrólise, o rendimento do reator aumenta de 83,6% para 97,7%;

➡ Foi constatado que a concentração de prata na solução de banho fotográfico, após a otimização, diminuiu de 1000 ppm para 23,4 ppm, ou seja, um rendimento de 97,7% em 30 h de eletrólise.

➡ Constatou-se que o tempo necessário para a concentração de prata na solução em estudo reduzir para valores inferiores a 0,1 ppm, é de 65 h. Do ponto de vista econômico e operacional, é aconselhável executar a eletrólise até o tempo de 30 h onde 97,7% da prata já foi recuperada e em seguida misturar o resíduo a uma solução mais concentrada para reiniciar a eletrólise ou utilizar outra tecnologia capaz de diminuir a concentração de prata a níveis permitidos.

➡ Estima-se que o gasto de energia elétrica para a obtenção de 1 Kg de prata, via eletroquímica, é de R\$ 283,6 e o valor comercial da prata oscila em torno de 1/3 do valor do ouro (R\$15.000,00), portanto, um bom motivo para tal prática;

O método eletroquímico, aqui estudado, apresentou-se eficiente na recuperação de prata presente na solução de banho fotográfico, atingindo índices superiores a 99% de eficiência. Outra significativa vantagem da metodologia aqui proposta é a relativa simplicidade operacional, em vista que não há a necessidade da utilização de outros compostos químicos no processo, o que tornaria a solução final ainda mais complexa, usa-se para tal a corrente elétrica propiciando a obtenção de prata com ótimo grau de pureza, podendo assim, ser comercializada por valores atrativos. O método também apresenta uma alternativa de obtenção de um resíduo cuja concentração de prata está dentro dos patamares permitidos pela legislação vigente. Como acontece na maioria das investigações experimentais, muitos questionamentos são deixados de lado pela necessidade de se limitar o assunto, porém, pode-se retomar estes questionamentos em um momento futuro. Assim, a seguir, apresentam-se algumas recomendações de trabalhos futuros.

Recomendações de Trabalhos Futuros

No transcorrer da realização deste trabalho, surgiram idéias e perspectivas que poderão orientar trabalhos futuros. A primeira dessas idéias é desenvolver uma metodologia para a retirada da prata depositada nas partículas de carvão e assim obter este metal isolado, na forma metálica e com alto grau de pureza. Para isso sugere-se a calcinação do leito poroso saturado com a prata depositada. Outra forma possível seria a redissolução eletroquímica, obtendo-se a prata na forma iônica com elevado grau de pureza para posterior recristalização e/ou precipitação como um sal de interesse comercial.

Outra idéia para a continuidade deste trabalho iniciado nesta tese de doutorado é o estudo da recuperação dos demais compostos presentes no resíduo de banhos fotográficos e a constatação de seu interesse econômico.

Ainda como sugestão para estudos futuros, é a adaptação do sistema aqui estudado, para a recuperação de outros metais de interesse econômico e/ou ambiental como ouro, cobre, mercúrio, cádmio, chumbo e outros.

Com o objetivo de aplicar os conhecimentos obtidos, sugere-se também, adaptar o sistema eletroquímico estudado em uma indústria interessada e assim possibilitar o estudo detalhado da relação custo/benefício em vista que o reator eletroquímico estaria funcionando em uma situação real e seus problemas.

Por fim, porém não menos importante, utilizar o sistema eletroquímico estudado como material didático para o ensino de química, a fim de trabalhar com os estudantes, conceitos diversos como: eletrólise, reações de oxi-redução, Lei de Faraday, fundamentos do transporte de matéria, sustentabilidade ambiental entre outros conceitos.

Bibliografia

1. http://www.abetre.org.br/noticia_completa.asp?NOT, acessado em Nov.2005.
2. Mirbagheri, S. A.; Hosseini, S. N.; *Desalination* **2004**, 171, 85-93.
3. Cardoso, R. J. C.; Guimarães, T. C. de F.; de Araújo, A. C. B.; Carvalho, J. R. M. *Revista Matéria* **2005**, 10, 490 – 496.
4. Afonso, J. C.; De Lima, T. S.; Campos, P. C.; Pinheiro, A. A. S.; *Quim. Nova* **2003**, 26, 924-930.
5. Cara, D. V. C.; Sobral, L. G. S.; Resumos da *XIII Jornada de Iniciação Científica – CETEM*, **2005**.
6. Matlock, M. M.; Howerton, B. S.; Henke, K. R.; Atwood, D. A.; *Journal of Hazardous Materials* **2001**, B82, 55-63.
7. Lim, T-T.; Chui, P-C.; Goh, K. H.; *Chemosfere* **2005**, 58, 1031-1040.
8. Matlock, M. M.; Howerton, B. S.; Atwood, D. A.; *Water Research* **2002**, 36, 4757-4764.
9. Monteagudo, J. M.; Durán, A.; Martín, I. S.; Schwab, R. G.; *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **2006**, 81, 262-267.
10. Sengupta, B.; Sengupta, R.; Subrahmanyam, N.; *Hydrometallurgy* **2006**, 81, 67–73.
11. Mellah, A.; Benachour, D.; *Hydrometallurgy* **2006**, 81, 100–103.
12. Melamed, R.; Da Luz, A. B.; *Science of the Total Environment* **2005**.
13. Navarro, R. R.; Navarro, R. C.; Alfafara, C. G.; Demafelis, R. B.; Tatsumi, K, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **2005**, 80, 1125-1130.
14. Aklil, A.; Mouflih, M.; Sebti, S.; *Journal of Hazardous Materials* **2004**, A112, 183–190.
15. Machado, S. S. R.; Correia, M. J. N.; Carvalho, J. R.; *Minerals Engineering* **2004**, 17, 225–232.
16. Lee, S. E.; Lee, J. U.; Lee, J. S.; Chon, H. T.; *Journal of Geochemical Exploration*, **2006**, 88, 41–44.
17. Shibi, I. G.; Anirudhan, T. S.; *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **2006**, 81, 433-444.
18. Konishi, Y.; Tsukiyama, T.; Ohno, K.; Saitoh, N.; Nomura, T.; Nagamine, S.; *Hydrometallurgy* **2006**, 81, 24–29.
19. Kim, In S.; Lee, J. U.; Jang, A.; *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **2005**, 80, 1339-1348.
20. Kamal, M.; Ghaly, A. E.; Mahmoud, N.; Côte´.; *Environment International* **2004**, 29, 1029–1039.
21. Managing Hazardous Waste with Electricity, *Chemtech* **1996**, 26.
22. Lima, T. S.; Campos, P. C.; Afonso, J. C.; *Hydrometallurgy* **2005**, 80, 211–219.
23. Xu, Y.; Xie, Y.; Yan, L.; Yang, R.; *Hydrometallurgy* **2005**, 80, 280–285.
24. Xie, Y.; Xu, Y.; Yan, L.; Yang, R.; *Hydrometallurgy* **2005**, 80, 54– 58.
25. Pigaga, A.; Selskis, A.; Paksitas, V.; Butkiene, R.; Jusike, R.; *Hydrometallurgy* **2005**, 79, 89–96.
26. Shin, S. M.; Kim, N. H.; Sohn, J. S.; Yang, D. H.; Kim, Y. H.; *Hydrometallurgy* , **2005**, 79, 172–181.
27. Kalin, M.; Harris, B.; *Hydrometallurgy* **2005**, 78, 209–225.
28. Nyström, G. M.; Ottosen, L. M.; Villumsen, A.; *Engineering Geology* **2005**, 77, 349–357.

29. Pivin, J. C.; Avasthi, D. K.; Singh, F.; Kumar, A.; Pippel, E.; Sagon, G.; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **2005**, B 236, 73–80.
30. Alves, L.C.; Henrique, H.M.; Henrique, A.M.F.; Cammarota, H.M.C.; *Bioresource Technology* **2005**, 96, 1650–1657.
31. Tavares, G. A.; Bendassolli, J. A.; *Quim. Nova* **2005**, 28, 732-738.
32. Crespilho, F. N.; Santana, C. G.; Rezende, M. O. O.; *Quim. Nova*, **2004**, 27, 387-392.
33. Demaman, A. S.; Funk, S.; Hepp, L. U.; Adário, A. M. S.; Berenice, S. C. P.; *Quim. Nova* **2004**, 27, 674-677.
34. Peng, C.; Song, S.; Lu, S.; Valdivieso, A. L.; *European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection* **2004**, 4.
35. Swinkels, P. L. J.; Weijden, R. D. van der.; Ajah, A. N.; Ari, Y.; Loe, H. L.; Manik, M.H.; Siriski, I.; Reuter, M.A.; *Minerals Engineering* **2004**, 17, 205–215.
36. Umeda, N.; Bandourko, V.V.; Vasilets, V.N.; Kishimoto, N.; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **2003** B 206, 657–662.
37. Okubo, N.; Umeda, N.; Takeda, Y.; Kishimoto, N.; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **2003**, B 206, 610–614.
38. Sugiyama, S.; Ichii, T.; Fujisawa, M.; Kawashiro, K.; Tomida, T.; Shigemoto, N.; Hayashi, H.; *Journal of Colloid and Interface Science* **2003**, 259, 408–410.
39. Afonso, J. C.; Barandas, A. P. M. G.; da Silva, G. A. P.; da Fonseca, S. G.; *Quim. Nova* **2003** 26, 573-577.
40. Matlock, M. M.; Henke, K. R.; Atwood, D. A.; *Journal of Hazardous Materials* **2002**, B92, 129–142.
41. Bendassolli, J. A.; Mortatti, J.; Trivelin, P. C. O.; Ignoto, R.de F.; Bonassi, J.A.; Tavares, G. A.; *Quim. Nova* **2002**, 25, 312-315.
42. Arienzo, M.; Chiarenzelli, J.; Scudato, R.; *Journal of Hazardous Materials* **2001**, B87, 187–198.
43. Saxena, S.; D'Souza, S. F.; *Environment International* **2006**, 32, 199 – 202.
44. Seggiani, M.; Vitolo, S.; D'Antone, S.; *Hydrometallurgy* **2006**, 81, 9–14.
45. Erol, M.; Kuc, S.; U.; Boyu, A. E-M.; Ulubas, T.; *Energy Conversion and Management* **2005**, 46, 1319–1331.
46. Veit, M. T.; Tavares, C. R. G.; da Costa, S. M. G.; Guedes, T. A.; *Process Biochemistry* **2005**, 40, 3303–3308.
47. Navarro, R.R.; Wada, S.; Tatsumi, K.; *Journal of Hazardous Materials* **2005**, B123, 203–209.
48. Lima, I. M.; Marshall, W. E.; *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **2005**, 80, 1054-1061.
49. Rao, S.; Dash, K.; Sarangi, P. K.; Chaudhury, D. R.; Misra, G. V. N.; *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **2005**, 80, 892-898.
50. Kaya, A.; Oren, A. H.; *Journal of Hazardous Materials* **2005**, B125, 183–189.
51. Halim, C. E.; Short, S. A.; Scott, J. A.; Amal, R.; Low, G.; *Journal of Hazardous Materials* **2005**, A125, 45–61.
52. Orhan, G.; *Hydrometallurgy* **2005**, 78, 236– 245.
53. Dhakal, R. P.; Ghimire, K. N.; Inoue, K.; *Hydrometallurgy* **2005**, 79, 182– 190.
54. Milanez, K. W.; Kniess, C. T.; Bernarnin, A. M.; Riella, H. G.; Kulinen, N. C.; *Cerâmica* **2005**, 51, 107-110.
55. Rodríguez, A. M.; Gómez-Límón, D.; Alguacil, F. J.; *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **2005**, 80, 967-972.

56. Premaratne, W. A. P. J.; Rowson, N. A.; *European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection* **2004**, 4, 3.
57. Zhang, Z. P. L.; Somasundaran, P.; *European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*. **2004**, 4.
58. Gherbi, N.; Meniai, A.-H.; Bencheikh-Lehocine, M.; Mansri, A.; Morcellet, M.; Bellir, K.; Bacquet, M.; Martel, B.; *Desalination* **2004**, 166, 363-369.
59. Pan, S-C.; Lin, C-C.; Tseng, D-H.; *Resources, Conservation and Recycling* **2003**, 39, 79-90.
60. Inglezakis, V. J.; Zorpas, A.; Loizidou, M. D.; Grigoropoulou, H. P.; *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, 61, 167-171.
61. Erses, A. S.; Onay, T. T.; *Journal of Hazardous Materials* **2003**, B99, 159
62. Kim, J. S.; Keane, M. A.; *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **2002**, 77, 633-640.
63. El-Shafey, E. I.; Cox, M.; Pichugin, A. A.; *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **2002**, 77, 429-436.
64. Dimitrova, S. V.; *Water Research* **2002**, 36, 4001-4008.
65. de Aguiar, M. R. M. P.; Novaes, A. C.; *Quim. Nova* **2002**, 25, 1145-1154.
66. Valentini, A.; Laranjeira, M. C. M.; Fiori, S.; de Fávere, V.; *Quím. Nova* **2000**, 23, 12-15.
67. Hawari, A. H.; Mulligan, C. N.; *Process Biochemistry* **2006**, 41, 187-198.
68. Youxian, W.; Deng, B.; Xu, H.; Kornishi, H.; *Geomicrobiology Journal* **2005**, 22, 161-170.
69. Pagnanelli, F.; Mainelli, S.; Toro, L.; *Hydrometallurgy* **2005**, 80, 107-125.
70. Mantis, I.; Voutsas, D.; Sâmara, C.; *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2005**, 62, 397-407.
71. Chang, W. C.; Hsu, G. S.; Chiang, S. M.; Su, M. C.; *Bioresource Technology* **2005**, 3, 1-5.
72. Miretzky, P.; Saralegui, A.; Cirelli, A. F.; *Chemosphere* **2004**, 57, 997-1005.
73. Sivaci, E. R.; Sivaci, A.; Sokmen, M.; *Chemosphere* **2004**, 56, 1043-1048.
74. Machado, R.; Santos, C.; Correia, M. J. N.; Carvalho, J. R.; *European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection* **2003**, 3, 12-16.
75. Remoudaki, E.; Hatzikioseyan, A.; Kousi, P.; Tsezos, M.; *Water Research* **2003**, 37, 3843-3854.
76. Terry, P. A.; Stone, W.; *Chemosphere* **2002**, 47, 249-255.
77. Gin, K. Y-H.; Tanga, Y-Z.; Aziz, M. A.; *Water Research* **2002**, 36, 1313-1323.
78. Gyliene, O.; Rekertas, R.; Salkauskas, M.; *Water Research* **2002**, 36, 4128.
79. Zouboulis, A. I.; Lazaridis, N. K.; Matis, K. A.; *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **2002**, 77, 958-964.
80. Machado R.; Carvalho J.R.; Correia, J.N.M.; *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **2002**, 77, 1340-1348.
81. Mabbett A.N.; Macaskie L.E.; *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **2002**, 77, 1169-1175.
82. Chen J. P.; Lie D.; Wang L.; Wu S.; Zhang B.; *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **2002**, 77, 657-662.
83. Hille, R. P. V.; Boshoff, G. A.; Rose, P. D.; Duncan, J. R.; *Resources, Conservation and Recycling* **1999**, 27, 157-167.
84. Galli, U.; Schuepp, H.; Brunold, C.; *Planta* **1996**, 198, 139-143.
85. Oliveira, D.; Uchinei, F. Y.; Bezerra, S.; Métodos de recuperação e reciclagem de prata de rejeitos de laboratório, S N: São Paulo, **1983**.

86. Ping, Z; Qionghua, L; Pangsheng, L.; *Huagong Xueyuan* **1993**, 19, 538-543.
87. Ivanova, L. S.; Krichevskaya, G. V.; Aleksan-Drovick, G.V.; Danilenko, V.G.; *Tekh. Kino Telev.* **1993**, 14, 33-39.
88. Michiels, E; Michiels, F; Topchiev, D. A; Kardash, G.G.; *Eur.Pat.Appl.EP 619,272* **1994**. (Cl.C02F1/52)
89. <http://www.cib.org.br>, acessado em novembro de 2005.
90. http://www.cib.org.br/em_dia.phd?id=478, acessado em nov de 2005.
91. Marconi, P. F.; Meunier, V.; Vatistas, N.; *J. Appl. Electrochem.* **1996**, 26, 693.
92. Kalu, E. E.; White, R. E.; Hobbs, D. T.; *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, 3094.
93. Prasad, M. N. V.; *Environmental and Experimental Botany*, **1995**, 35, 525-545.
94. Rajeshwar, K.; Ibañez, J. G. *Environmental electrochemistry* **1997**, Londres: Academic Press.
95. Sobral, L. G. S.; Granato, M.; *Série Tecnologia Mineral* **1984**, Brasília.
96. Ayata, S.; Yildiran, H.; *J. Chem.* **2001**, 25, 187.
97. Martins, E. A. J.; Abrão, A.; Resumos do 1º Encontro Nacional de Segurança em Química, **2000**.
98. Danuta, K. P.; Kazimiez, B. K.; *Pol. PL 146,473* **1990**. (Cl.C22B11/04)
99. Wilms, D.; Vercaemst, K.; Van, D. J. C.; *Water res.*, **1992**, 26, 235-239.
100. Tsuneoka, K.; Takahashi, K.; *Jpn. Kokai Tokkyokoho Jp. 05 85,726* **1993**. [9385,726] (cl. C01G5/00)
101. Wasyl, K; Thomas, H. E. *Can.Pat.Appl. CA 2,033,788* **1992**. (Cl.C02F1/52)
102. Szembrot, A. Richard, S. A. IS & T's Annu. Conf, Final Program Adv. Print.
103. Schickler, H.; Caspi, H.; *Physiologia Plantarum*, **1999**, 105, 39-44.
104. http://www.cib.org.br/em_dia.phd?id=479, acessado em outubro de 2005.
105. Francesca, B.; Francesca, P.; Luigi, T.; Francesco, V.; *Hydrometallurgy* **2005**, 73, 23-31.
106. Russell, R. A.; Holden, P. J.; Wilde, K. L.; Neilan, B. A.; *Hydrometallurgy* **2003**, 71, 227-234.
107. Diels, L.; Spaans, P. H.; Van, R. S.; Hooyberghs, L.; Ryngaert, A.; Wouters, H.; Walter, E.; Winters, J.; Macaskie, L.; Finlay, J.; *Hydrometallurgy* **2003**, 71, 235.
108. Miller, H. C.; Knipe, W. In *Electrochemical Treatment of Municipal Waste Water*; Dept. of Health, Education and Welfare; Washington, **1965**; 59.
109. Brito, S.; *Imprensa Nacional* **1943**, 2, 305.
110. Rajeshwar, K.; Ibanez, J. G.; Swain, G. M.; *J. Appl. Electrochem.* **1994**, 24, 1077.
111. Comninellis, C.; *Electrochim. Acta* **1994**, 39, 857.
112. Genders, J.D.; Hartsough, D.; Hobbs, D.T.; *J. Appl. Electrochem.* **1996**, 26, 1.
113. Tennakoon, C.L.K.; Bhardwaj, R.C.; Bockris, J.O'M.; *J. Appl. Electrochem.* **1996**, 26, 18.
114. Genders, J.D; Hartsough, D.; Hobbs, D. T.; *J. Appl. Electrochem.* **1996**, 26, 1.
115. Marson, H. W.; *The Engineer* **1965**, 2, 591.
116. Wiendl, W. G.; *Revista DAE* **1985**, 45, 50.
117. CETESB; *Diagnóstico da Situação Atual das Estações Eletrolíticas de Tratamento de Esgotos*; Diretoria de Controle da Poluição e Gerência do Setor de Controle de Bacias Hidrográficas; São Paulo, **1989**.
118. Bockris, J. O'M. (Ed.); *Electrochemistry of Cleaner Environments*; Plenum; Nova Iorque, **1972**.
119. Brooman, E. W.; Fenton, J. M.; Hamel, C(Eds.); *Electrochemical Technology Applied to Environmental Problems*; Electrochemical Society; Pennington, **1995**.

120. Ross, N. C.; Spackman, R. A.; Hitchman, M. L.; White, P. C.; *J. Appl. Electrochem.* **1997**, *27*.
121. Jüttner, K.; Galla, U.; Schmieder, H.; *Electrochimica Acta* **2000**, *45*, 2575.
122. Scott, K. In *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge; **1995**.
123. Janssen, L. J. J.; Koene, L.; *Chemical Engineering Journal* **2002**, *85*, 137.
124. Scott, K.; *Journal of Applied Electrochemistry* **1981**, *11*, 339-346.
125. Sarfarazi, F.; Ghoroghchian.; *J. Electrochemical* **1994**, *50*, 33-43.
126. Silva, A. P. In *Eletrodeposição de cobre em eletrodo de leito fluidizado*; Dissertação Mestrado, UFSCar, São Carlos, **1996**.
127. Zhou, P.; *Water Research* **1999**, *33*, 1918-1924.
128. Bertazzoli, R.; *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **1998**, *15*, 396-405.
129. Koene, L.; Janssen, L. J. J.; *Electrochimica Acta* **2001**, *47*, 695-703.
130. Kaminari, N. M. S. In *Estudo de parâmetros de um projeto de reator de leito particulado para a recuperação de chumbo de efluentes industriais*; Dissertação Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, **2002**.
131. Schwab, D. R.; In *Otimização de reator de leito particulado na remoção de íons cobre de soluções aquosas*; Dissertação Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, **2003**.
132. Monhemius, A. J.; Costa, P. L.; *N. Hydrometallurgy* **1975**, *1*, 83-203.
133. Olive, H.; Lacoste, G. *Electrochimica Acta* **1979**, *24*, 1109-1114.
134. Olive, H.; Lacoste, G.; *Electrochimica Acta* **1980**, *25*, 1303-1308.
135. Marracino, J. M.; Coeuret, F.; Langlois, S.; *Electrochimica Acta* **1987**, *32*, 1303-1309.
136. Vilar, E. O.; Coeuret, F.; *Electrochimica Acta* **1995**, *40*, 585-590.
137. Ragnini, C. A. R.; *Water Research* **2000**, *34*, 3269-3276.
138. Ruotolo, L. A. M.; Gubulin, J. C.; *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **2002**, *19*, 105-118.
139. Storck, A.; Enriquez-Granados, M. A.; Roger, M.; *Electrochimica Acta* **1982**, *27*, 303-311.
140. Germain, S.; Goodridge, F.; *Electrochimica Acta* **1976**, *21*, 545-550.
141. Goodridge, F.; Lister, K.; Scott, K.; *Journal of Applied Electrochemistry* **1981**, *11*, 723-725.
142. Ponte, M. J. J. S. In Tese-Doutorado, *Estudo da remoção do íon cobre de solução aquosa diluída em eletrodos de leito particulado*; UFSCar, São Carlos, **1998**.
143. Silva, A. P.; In Dissertação Mestrado, *Eletrodeposição de cobre em eletrodo de leito fluidizado*; UFSCar, São Carlos, **1996**.
144. Soltan, E. A.; *Chemical Engineering Journal* **2002**, *4041*, 1-12.
145. Pletcher, D.; Walsh, F. C.; In *Industrial electrochemistry*; 2. ed. Londres: Chapman and Hall, **1990**.
146. Njau, K. N.; *Chemical Engineering Journal* **2000**, *79*, 187-195.
147. Dutra, A. J. B.; Espínola, A.; Borges, P. P.; *Minerals Engineering* **2000**, *13*, 1139-1148.
148. Ragnini, C. A. R.; *Water Research* **2000**, *34*, 3269-3276.
149. Orhan, G.; *Hydrometallurgy* **2002**, *65*, 1-8.
150. Ruotolo, L. A. M.; Gubulin, J. C.; *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **2002**, *19*, 105-118.
151. Hutin, D.; Coeuret, F.; *Journal of Applied Electrochemistry* **1977**, *7*, 463-471.

152. Ponte, M. J. J. S.; Gubulin, J. C.; In *Anais do XX encontro sobre escoamento em meios porosos*; UFSCar, São Carlos, **1992**, 669-678.
153. Fleischmann, M.; Oldfield, J. W.; *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1971**, 29, 211-230.
154. Koene, L.; Janssen, L. J. J.; *Electrochimica Acta* **2001**, 47, 695-703.
155. Coeuret, F.; *Journal of Applied Electrochemistry* **1980**, 10, 687-696.
156. Ponte, M. J. J. S.; Ponte, H. A.; Gubulin, J. C.; In *Anais do XXI encontro sobre escoamentos em meios porosos*, Ouro Preto, **1993**, 103-113.
157. Goodridge, F.; Vance, C.; *J. Electrochimica Acta* **1977**, 22, 1073-1076.
158. Ponte, H. A. In *Fundamentos da eletrodeposição: Introdução* Universidade Federal do Paraná, Curitiba, **1999**.
159. Hadžismajlovic, D. E.; Popov, K. I.; Pavlovic, M. G.; *Powder Technology* **1996**, 86, 145-148.
160. Kazdobin, K.; Shvab, N.; Tsapakh, S.; *Chemical Engineering Journal* **2000**, 79, 203-209.
161. Germain, S.; Goodridge, F.; *Electrochimica Acta* **1976**, 21, 545-550.
162. Walker, A. T. S.; Wragg, A. A.; *Electrochimica Acta* **1980**, 25, 323-330.
163. Argondizo, A.; In Dissertação Mestrado, *Eletrodeposição de cobre em eletrodo de leito vórtice* UFSCar, São Carlos, **1996**.
164. Rodrigues, C. A. In Dissertação Mestrado, *Eletrodeposição de cobre em eletrodo de vórtice: Estudos cinéticos e distribuição de sobrepotenciais*; UFSCar, São Carlos, **1997**.
165. Coeuret, F.; Paulin, M.; *Journal of Applied Electrochemistry* **1988**, 18, 162.
166. Cognet, P.; Berlan, J.; Lacoste, G.; *Journal of Applied Electrochemistry* **1995**, 25, 1105-1112.
167. Jordão, C. P.; Da Silva, A. C.; Pereira, J. L.; Brune, W.; *Química Nova*, **1999**, 22, 47-52.
168. Gimeno-Garcia, E.; Andreu, V.; Boluda, R.; *Environmental Pollution*, **1996**, 92, 19-25.
169. Chen, H. Y.; Liu, W. Y.; *Progress in Biochemistry and Biophysics* **1996**, 23, 408-413.
170. Walsh, F.; In *A first course in electrochemical engineering*; Romsey: The Electrochemical Consultancy, **1993**.
171. Li, D. Y.; Szpunar, J. A. A.; *Journal of Electronic Materials* **1993**, 22, 653-657.
172. Maar, J. H.; In *Fundamentos da eletroquímica* Edgar Blücher, SP, **1974**.
173. Langlois, S.; *J. Appl. Electrochem* **1989**, 19, 51.

ANEXO A

A - Bases Teóricas

A.1 – Princípios da Eletroquímica

O princípio da eletroquímica considera a oxidação de uma espécie química (doa elétrons) e a redução de outra (recebe elétrons) simultaneamente, mantendo o balanceamento de cargas.

Esse processo ocorre em uma célula eletroquímica, cuja montagem exige alguns componentes básicos: 1) eletrodos: o anodo, onde ocorrem as reações de oxidação e o catodo, onde ocorrem as reações de redução, pólos positivo e negativo, respectivamente; 2) contato elétrico entre os eletrodos através de um fio condutor (parte externa da célula) e 3) um eletrólito (contato interno). A Figura A.1 mostra o esquema básico de uma célula eletroquímica:

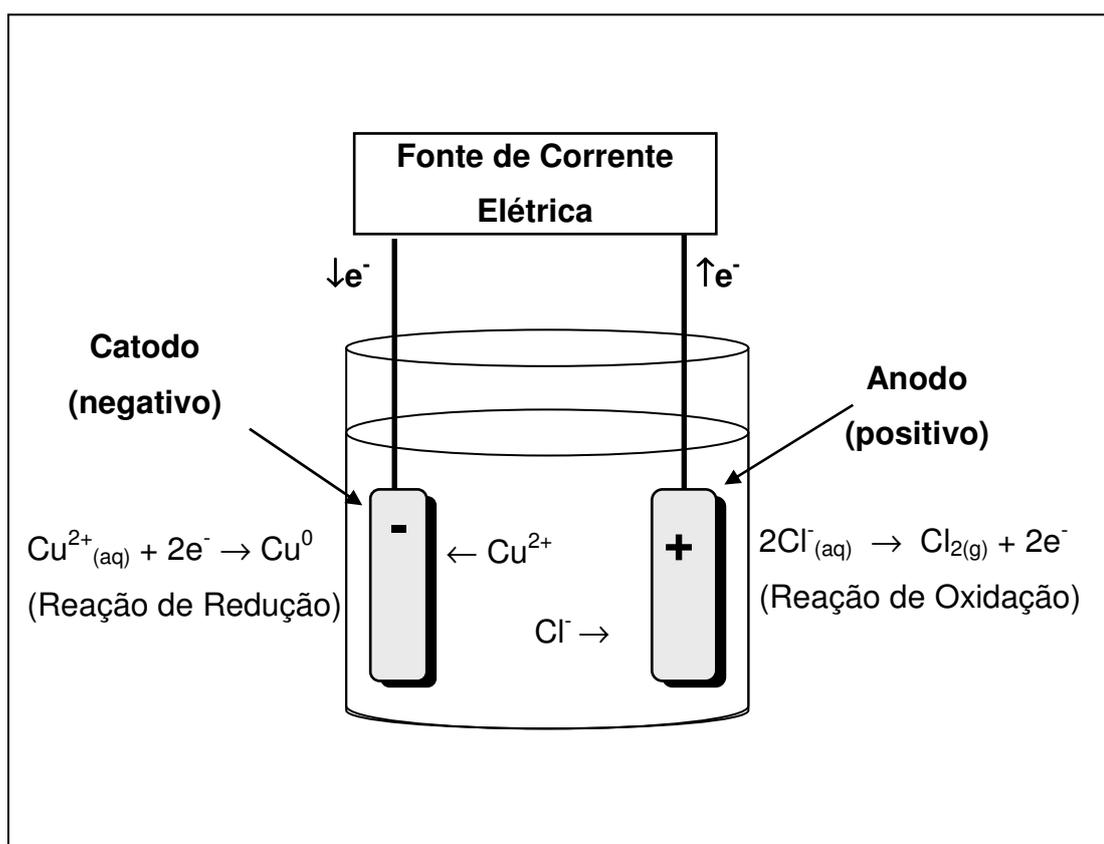


FIGURA A.1 – Esquema Básico de uma Célula Eletroquímica – Solução de CuCl_2 .

Os eletrodos devem ser bons condutores elétricos, normalmente metais sólidos, cerâmicas, grafita e polímeros.

O eletrólito deve ser um bom condutor iônico, normalmente soluções aquosas de sais, ácidos ou bases. Então, o circuito elétrico em uma célula eletroquímica é dividido em duas partes, a externa e a interna. No circuito elétrico externo, a corrente (I) flui do anodo para o catodo, como um fluxo de elétrons. No circuito elétrico interno, 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. Em uma célula eletroquímica existe um balanço de cargas onde a quantidade de cargas envolvida no processo de redução no catodo é a mesma que a envolvida no processo de oxidação no anodo^{158, 170}.

A.2 - Lei de Faraday e Eficiência de Corrente ou Rendimento Faradaico, R_f

Em uma célula eletroquímica, ocorre o transporte de íons até a superfície dos eletrodos onde ocorrem as reações. A corrente, I , gerada nesse processo, é proporcional à concentração da espécie que reagir, sendo então, a corrente uma forma de medir a taxa de reação na célula.

Este fenômeno foi explicado por Faraday, que chamou esse processo de eletrólise, e fez algumas considerações:

- A massa da substância eletrolisada, m , é diretamente proporcional à carga, Q , que atravessa a solução;
- Verifica-se que a carga correspondente a nF Coulomb (n =número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica, F =constante de Faraday, $96487C\ mol^{-1}$) é responsável pela oxidação ou redução de 1 mol da substância envolvida.

Abaixo temos a equação A.1 que possibilita o cálculo da massa máxima que pode eletrodepositar em uma determinada corrente e intervalo de tempo¹⁴²:

$$m = \frac{M_i I \Delta t}{F n_i} \quad \text{Equação A.1}$$

onde:

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

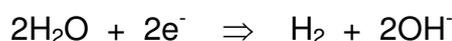
M_i =massa molar da espécie química i ($g \text{ mol}^{-1}$);

n_i = número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica;

I =corrente aplicada ao sistema (A);

Δt =intervalo de tempo (s).

Em um reator eletroquímico, além da reação desejada, também ocorrem reações secundárias que “roubam” corrente e isso reduz a eficiência de corrente, E.C. No depósito de metais, por exemplo, a principal reação secundária é a formação de gás hidrogênio:



A eficiência de corrente, ou rendimento faradaico, R_f , é o rendimento de um processo baseado na corrente circulante, é um dos principais critérios para a medida do desempenho dos sistemas eletroquímicos e pode ser calculado seguindo-se a equação A.2:

$$R_f = \frac{\text{Corrente Consumida na Formação do Produto}}{\text{Corrente total Consumida}} \quad \text{equação A.2}$$

Experimentalmente, a eficiência de corrente é obtida pela relação entre a quantidade de produto formada, ou reagente consumido, m_i , e a quantidade teórica, m , que é determinada pela equação A.3:

$$R_f = \frac{m_i}{m} \quad \text{Equação A.3}$$

Substituindo-se a equação A.2 na equação A.3, tem-se a equação A.4 para a eficiência de corrente em porcentagem¹⁴².

$$R_f = \frac{Fn_i m_i}{M_i I \Delta t} 100 \quad \text{Equação A.4}$$

onde:

R_f =eficiência de corrente (%);

m_f =reagente consumido (g).

O rendimento faradaico também pode ser calculado pela equação A.5:

$$R_f = \frac{R_f Q_v (C_0 - C)}{I \Delta t} \quad \text{Equação A.5}$$

Onde:

Q_v =Vazão da solução ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$);

C_0 =Concentração inicial (mol m^{-3});

C =Concentração final (mol m^{-3});

I =Corrente (A).

A.3 - Rendimento do Reator, R_r

O rendimento do reator nos informa da taxa de concentração de prata que está sendo recuperada. O rendimento do reator dado em porcentagem é calculado mediante a utilização da equação A.6:

$$R_r = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad \text{equação A.6}$$

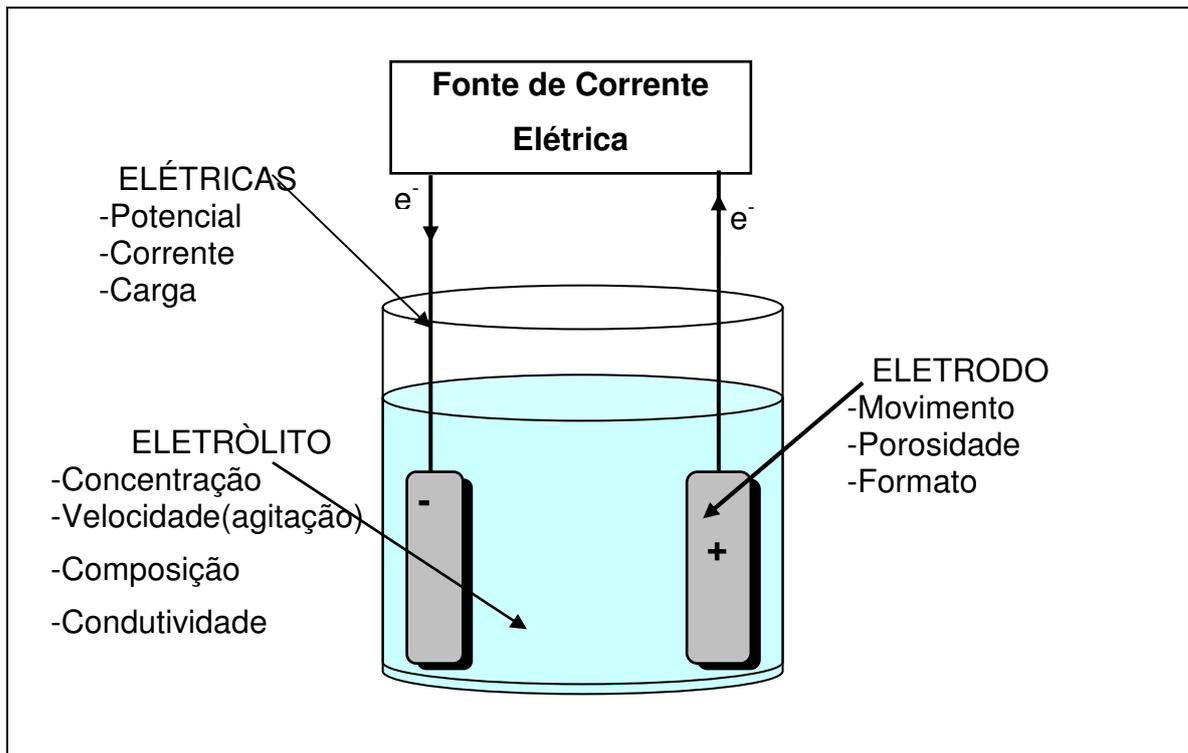
onde:

C_0 =Concentração inicial da solução, mol m^{-3} ;

C =Concentração da solução em diferentes tempos da eletrólise, mol m^{-3} .

A.4 - Fatores que Afetam a Reação Eletroquímica

O desempenho de uma célula eletroquímica será determinado por interações complexas entre diversas variáveis, tendo como principais: potencial do eletrodo, material do eletrodo, concentração das espécies eletroativas, eletrólito suporte, regime de transportes de massa e de carga. A seguir, na Figura A.2, serão discutidos com mais detalhes cada uma destas variáveis.



FONTE: WALSH, 1993 FIGURA

FIGURA A.2 – Esquema Básico de uma Célula Eletroquímica – Solução de CuCl_2 . Fatores que afetam o desempenho do Reator Eletroquímico

A.4.1 - Potencial do Eletrodo e Densidade de Corrente

O potencial do eletrodo determina quais reações ocorrem na interface eletrodo/solução. A densidade de corrente, i , fornece informações sobre a taxa de deposição. O conceito de densidade de corrente, i , é definido na equação A.7:

$$i = \frac{I}{A} \quad \text{Equação A.7}$$

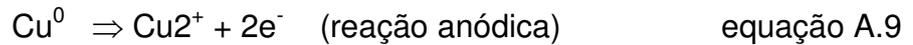
onde:

i = densidade de corrente (A cm^{-2});

I = corrente aplicada ao sistema (A);

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

A fim de se verificar o que ocorre na superfície do eletrodo, pode-se considerar um metal puro imerso em uma solução aquosa (eletrólito) como, por exemplo, cobre em sulfato de cobre. 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) será igual à taxa de oxidação (reação anódica). Neste momento, a interface eletrodo/solução, pode ser representada esquematicamente pela Figura A.3.

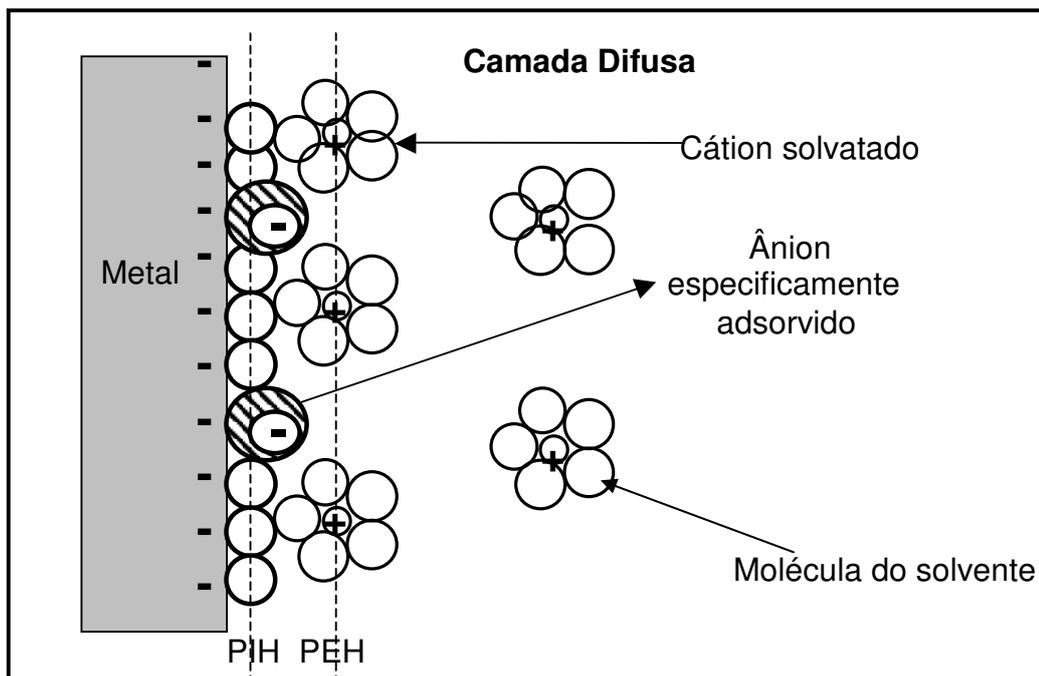


FIGURA A.3 –Dupla Camada Elétrica e Camada Difusa

Na Figura A.3 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 eletrodo¹⁷².

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, tracejada 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 tracejada 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 A.4.

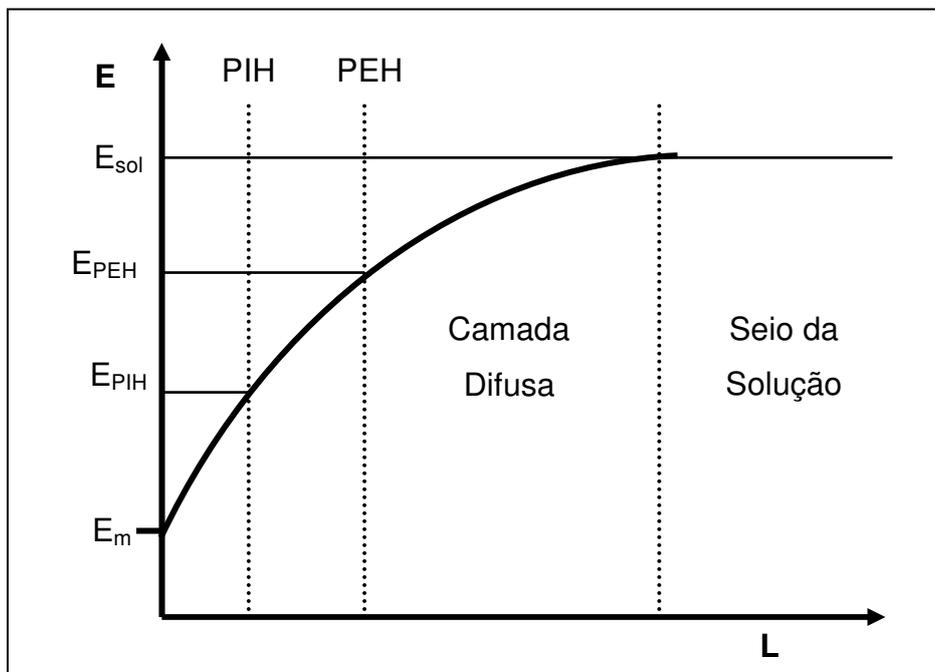


FIGURA A.4 – Representação da Variação do Potencial com a Distância da Superfície do Eletrodo Poroso

Neste gráfico, observa-se uma diferença entre o potencial do metal, E_m , e o da solução, E_s , que corresponde ao potencial da solução em que a concentração de cátions se torna constante. Esta diferença de potencial ($E_m - E_s$) é que corresponde ao potencial de equilíbrio do eletrodo (E_{eq}) ou potencial de corrente zero e é representado pela Equação de Nernst (Equação 3.10) quando o potencial é medido em relação a um eletrodo de referência por onde não passa corrente¹⁵⁸.

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}} \quad \text{Equação A.10}$$

sendo:

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

E^0 =potencial padrão (quando a concentração da solução é igual a 1M) (V);

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

T =temperatura da solução (K);

n =número de elétrons envolvidos na reação;

F =constante de Faraday (96487 C mol⁻¹);

C_{ox} =Concentração do estado oxidado da espécie eletrolítica;

C_{red} =Concentração do estado reduzido da espécie eletrolítica.

A Equação de Nernst pode ser apresentada conforme a equação A.11:

$$E_{eq} = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \log C \quad \text{Equação A.11}$$

Onde:

C =concentração dos cátions em solução (mol L⁻¹).

A.4.2 - Sobrepotencial do Eletrodo

Um eletrodo em seu potencial de equilíbrio não há passagem de corrente ($I=0$). Um eletrodo pode ser polarizado a um potencial específico, de forma a favorecer uma determinada reação que ocorrerá de forma seletiva. A diferença entre o potencial em que o eletrodo foi polarizado, E , e o potencial inicialmente em equilíbrio, E_{eq} , é chamado de sobrepotencial, η , conforme equação A.12:

$$\eta = E - E_{eq} \quad \text{Equação A.12}$$

onde:

η =sobrepotencial (V);

E =potencial metal/solução medido (V);

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

Em geral, mesmo a baixas correntes ocorre um deslocamento do potencial de equilíbrio, η , e sua magnitude depende das condições de trabalho e da natureza do processo de redução dos íons¹⁷⁰.

A.4.3 - Eletrólito

As propriedades do eletrólito são determinadas pela escolha do solvente, reagentes, pH e outros. 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 conseqüências¹⁷⁰. 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 carrega 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.

A.5 - 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

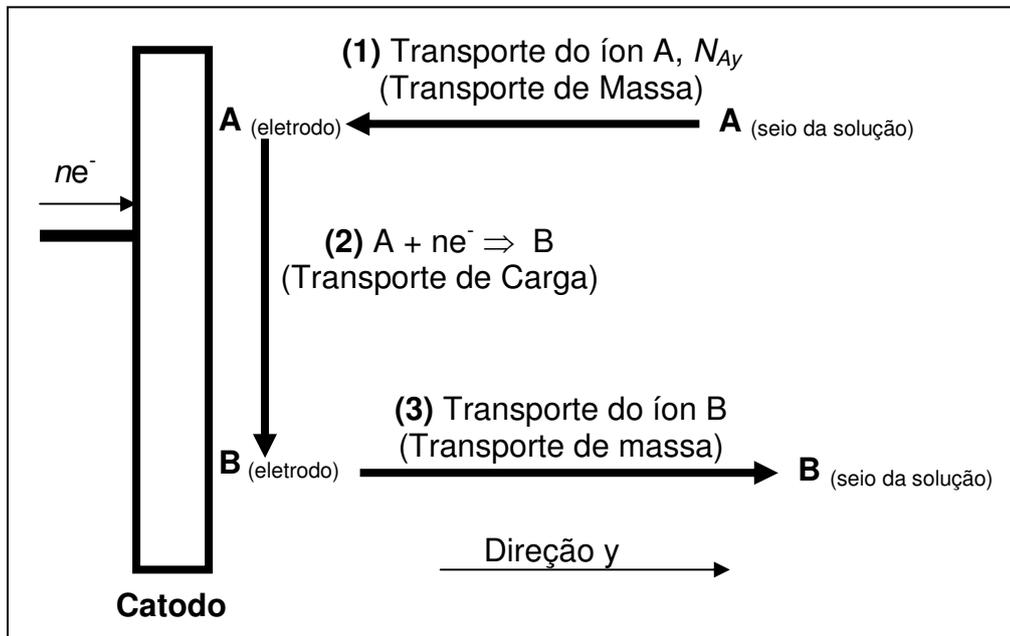
de reagente para a superfície do eletrodo e remoção do produto, além da transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito.

Todo o processo catódico no qual a espécie A é reduzida, pelo ganho de um ou mais elétrons, para a espécie B, tal como¹⁷⁰:



deve ter pelo menos as três etapas descritas a seguir na Figura A.5.

- 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.



FONTE: WALSH, 1993

FIGURA A.5 – Densidade de Fluxo de A, $(N_A)_y$, direção y , normal ao eletrodo.

Quaisquer que sejam as condições hidrodinâmicas estabelecidas no sistema, o transporte se dá por três maneiras: difusão, convecção e migração. O vetor densidade de fluxo, N_A , é dado pela contribuição desses três fatores. Considerando-se apenas a componente $(N_A)_y$ em direção normal ao eletrodo, y , por ser a única que interessa ao fenômeno de transporte.

A.5.1 - Transporte de matéria por Difusão

No transporte de matéria por difusão os íons se deslocam de um ponto de maior concentração, leito da solução, para um ponto de menor concentração, superfície do eletrodo, portanto, em um gradiente de concentração. Este fluxo de íons em direção ao eletrodo pode ser calculado utilizando-se a equação A.14:

$$(N_A)_y = D_A dC_{A(y)} / dy \quad \text{equação A.14}$$

$(N_A)_y$ =Vetor densidade de fluxo (direção y);

D_A =Coeficiente de difusão molecular;

$dC_{A(y)}$ =variação da concentração de A na direção y.

A.5.2 - Transporte de matéria por migração

Corresponde ao movimento associado à condução iônica da espécie eletroativa no campo elétrico existente no espaço intereletrodos. A contribuição do transporte por migração no fluxo de íons, na direção y, perpendicular ao eletrodo, pode ser calculada pela equação A.15:

$$(N_A)_y = (D_A C_{A(y)} / RT) \cdot Z_A F (dE_{s(y)} / dy) \quad \text{equação A.15}$$

onde:

$(N_A)_y$ =Vetor densidade de fluxo (direção y);

D_A =Coeficiente de difusão molecular;

$dC_{A(y)}$ =variação da concentração de A na direção y;

Z_A =valência de A;

F =constante de faraday, 96487 C mol^{-1} ;

$dE_{s(y)}$ =variação do potencial da solução ao longo da direção y;

dy =variação de y;

T =temperatura, K;

R =constante dos gases ideais;

A.5.3 - Transporte de Matéria por Convecção

Corresponde a contribuição da agitação da solução no seio do reator no fluxo de íons, é dado pela equação A.16:

$$(N_A)_y = [C_{A(y)} V_y] \quad \text{equação A.16}$$

onde:

V_y =velocidade da solução na direção y;

$(N_A)_y$ =Vetor densidade de fluxo (direção y);

$C_{A(y)}$ =concentração de A na direção y.

Então, o transporte de matéria é influenciado pelo gradiente de concentração entre o seio da solução e a superfície do eletrodo (Difusão), pela condução iônica dos íons submetidos a um campo elétrico existente no espaço intereletrodos (Migração) e também pelo grau de agitação da solução no seio do reator (Convecção). Considerando estes três fatores para o transporte de matéria chega-se a equação A.17:

$$(N_A)_y = D_A dC_{A(y)} / dy + [C_{A(y)} V_y] + (D_A C_{A(y)} / RT).Z_A F(dE_{s(y)} / dy) \quad \text{equação A.17}$$

Quando a concentração da espécie eletroativa A, $C_A = C_{A(y)}$, for muito baixa em relação a concentração dos demais íons presentes, o eletrólito suporte, por exemplo, a contribuição dos íons A, no fenômeno de migração para a densidade de fluxo, $(N_A)_y$, será desprezível e então o termo, $(D_A C_{A(y)} / RT).Z_A F(dE_{s(y)} / dy)$, pode ser desconsiderado na equação A.17. Em um sistema estacionário, ou seja, independente do tempo, a espessura da camada de difusão é constante, e a contribuição do fenômeno de convecção para a densidade de fluxo dos íons A, $(N_A)_y$ na camada de difusão é zero, então o termo $[C_{A(y)} V_y]$ pode ser desconsiderado. 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. Quanto maior for a agitação (convecção) da solução menor será a espessura da camada difusa, onde há variação da

concentração. Sendo assim, em um sistema agitado onde a concentração do eletrólito suporte é alta, a densidade de fluxo para os íons A, $(N_A)_y$, será influenciada apenas pelo gradiente de concentração na camada de difusão e a equação A.18 se reduz a:

$$(N_A)_y = D_A dC_{A(y)} / dy \quad \text{equação A.18}$$

A velocidade da reação é proporcional a densidade de corrente catódica e limitada pela etapa mais lenta. Deste modo, para entender as características da reação do eletrodo é necessário, ao observar a figura A.5, considerar tanto o transporte de massa (etapas 1 e 3) como o transporte de carga, transferência de elétrons na superfície do eletrodo (etapa 2), bem como a interação entre estes processos. A velocidade do processo de transferência de elétrons (transferência de cargas na superfície do eletrodo) pode ser descrita pela equação A.19, conhecida como equação de Butler-Volmer, que relaciona a densidade de corrente na célula com o sobrepotencial.

$$i = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{-\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta\right) \right\} \quad \text{Equação A.19}$$

α =coeficiente de transferência;

i_0 =densidade de corrente de troca.

Para sobrepotenciais maiores que 50mV, a reação reversa se passa numa taxa muito pequena ($\alpha \cong 1$), logo o segundo termo da equação A.19 pode ser desprezado e teremos a equação A.20:

$$i = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{-\alpha n F}{RT} \eta\right) \right\} \quad \text{Equação A.20}$$

Quanto maior for o sobrepotencial, η , maior será a velocidade da reação até que haja um esgotamento das espécies a serem reduzidas na superfície do eletrodo, de modo que a equação passa a ser controlada pela difusão dessas espécies através da camada limite. Nesse ponto, quando a concentração da

espécie a ser reduzida na superfície do catodo chega a zero, o processo atinge uma densidade de corrente limite, i_L , dada pela equação A.21:

$$i = nFD \left[\frac{C_0 - (C_0)_{x=0}}{\delta} \right] \quad \text{Equação A.21}$$

Verificou-se¹⁷¹ 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.

Além do transporte de cargas, outro fator que pode limitar a velocidade com que a reação ocorra é o transporte de massa, etapas 1 e 3 da figura A.5.

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 contaminantes deve ser baixo. 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 difusa 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 A.6A.

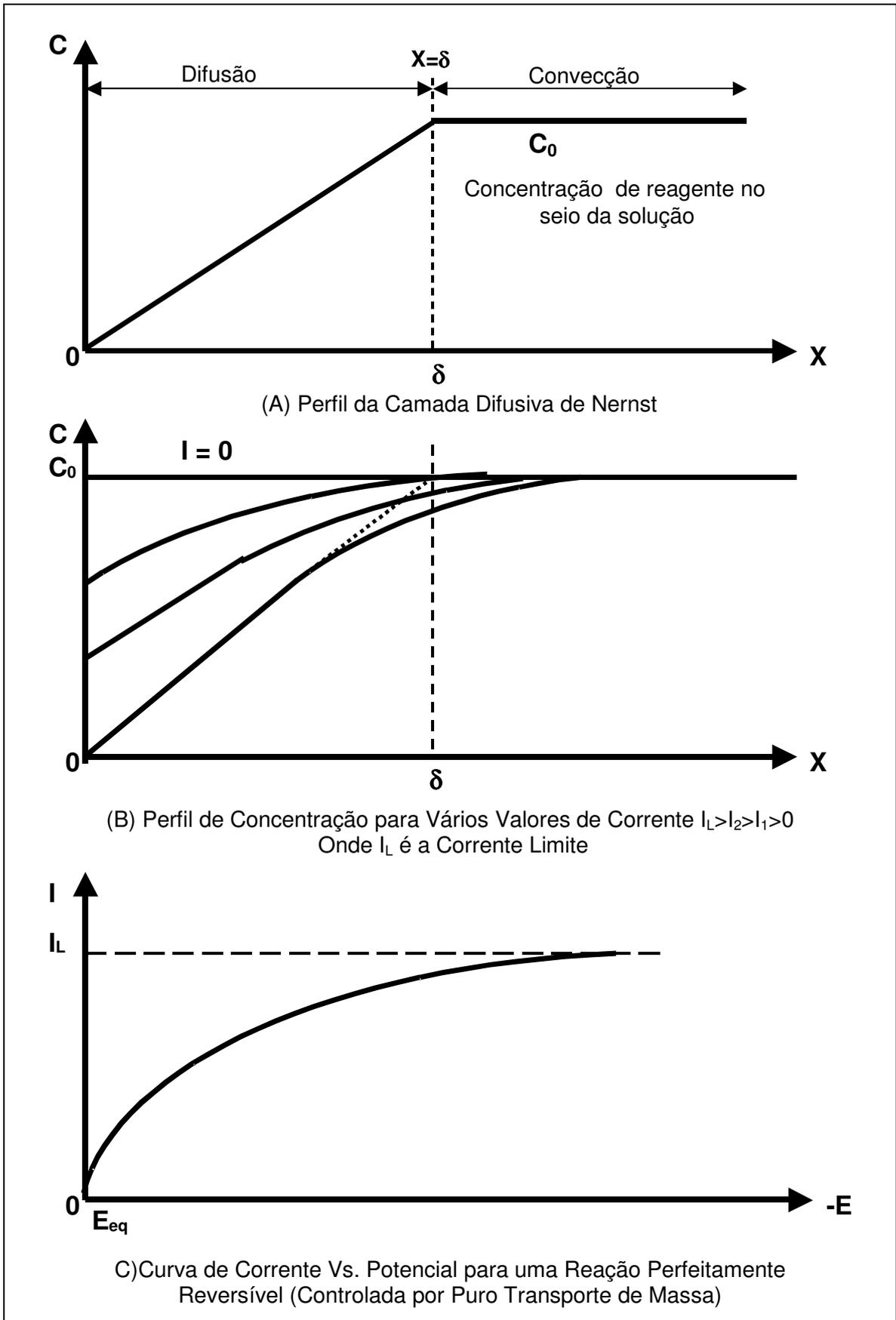


FIGURA A.6 – Perfil Idealizado de Concentração Vs. Distância (A) e (B), e a Relação Corrente-Potencial (C)

Referente a figura A.6, têm-se:

C_0 =Concentração inicial da espécie eletrolítica, mol L⁻¹;

C =concentração da espécie eletrolítica, mol L⁻¹;

X =distância até a superfície do eletrodo, m;

δ =espessura da camada difusiva de Nerst, m;

E_{eq} =Potencial de equilíbrio, mV;

E =Potencial eletroquímico.

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, uma transição gradual como mostra a Figura A.6B. 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 valor que represente a máxima taxa de reação ($I=I_L$) como mostra a Figura A.6C. 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 A para B ocorre. Se a corrente é aumentada para I_1 , A é convertido em B 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 A.6.C.

A densidade de corrente durante a difusão-convectiva pode ser obtida da Equação A.22:

$$i = nFD \left[\frac{C_0 - (C_0)_{x=0}}{\delta} \right] \quad \text{Equação A.22}$$

sendo:

i =densidade de corrente ($A\ m^{-2}$);

n =número de elétrons.

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

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

C_0 =concentração do íon no seio da solução ($mol\ m^{-3}$);

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

onde o gradiente de concentração é dado por:

$$\left(\frac{dC_0}{dx}\right)_{x=0} = \frac{C_0 - (C_0)_{x=0}}{\delta} \quad \text{equação A.23}$$

Na densidade de corrente limite, $(C_0)_{x=0} = 0$ e a Equação A.23 se torna:

$$i_L = \frac{nFDC_0}{\delta} \quad \text{Equação A.24}$$

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

$$I_L = i_L A \quad \text{Equação A.25}$$

Combinando as equações A.24 e A.25 chega-se à expressão da corrente limite:

$$I_L = \frac{AnFDC_0}{\delta} \quad \text{Equação A.26}$$

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 A.26 como:

$$I_L = AnFk_m C_0 \quad \text{Equação A.27}$$

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:

$$k_m = \frac{D}{\delta} \quad \text{equação A.28}$$

A.6 - 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 misto¹⁷⁰.

A Figura A.7 ajuda explicar melhor os fenômenos relacionados à corrente e ao sobrepotencial e seus efeitos sobre as reações que ocorrem no sistema.

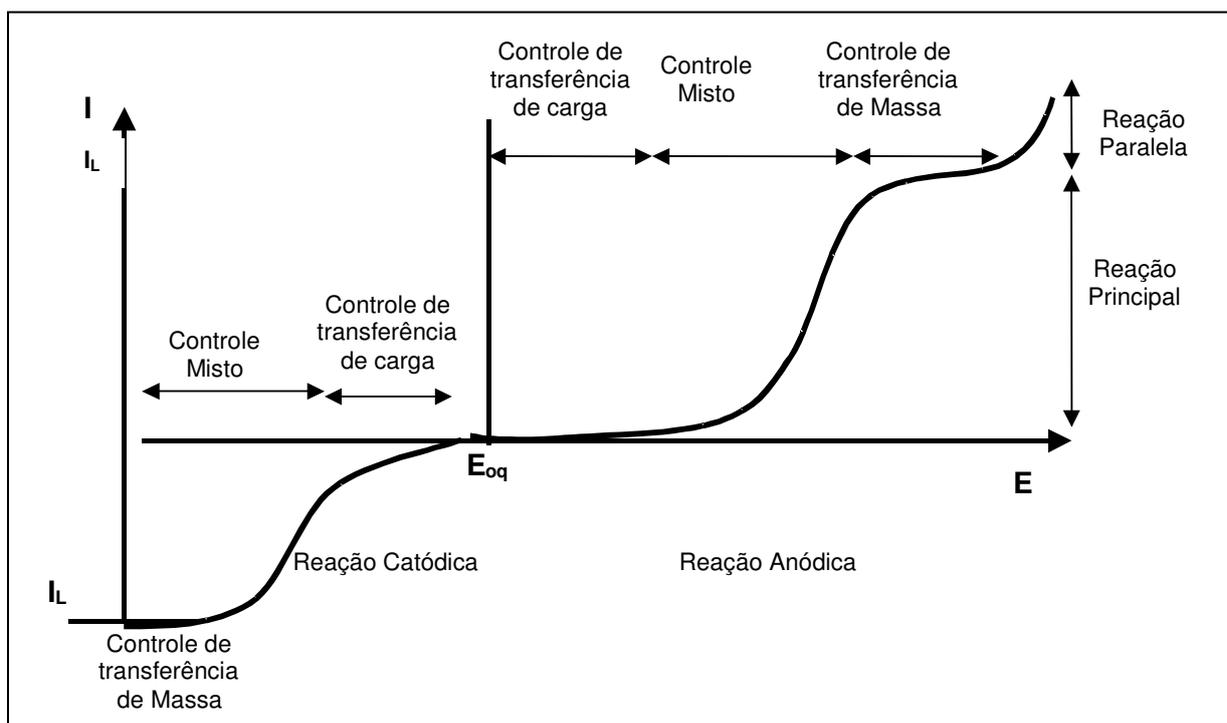


FIGURA A.7 – Curva de Corrente em Função do Potencial

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 A.7. Quando baixa corrente é aplicada, as reações ocorrem 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.

A.7 - Coeficiente de Transferência de Massa, k

O coeficiente de transferência de massa indica a velocidade com que os íons A^{+n} são reduzidos na superfície do eletrodo. A equação A.29 é empregada para o cálculo do k :

$$k = \frac{I}{nFS_e C_A} \quad \text{equação A.29}$$

onde:

K =coeficiente de transferência de massa, $m\ s^{-1}$;

n =número de elétrons envolvidos na reação;

F =constante de Faraday, $96487\ C\ mol^{-1}$;

S_e =superfície específica do eletrodo, m^2 ;

C_A =concentração da espécie A, $mol\ m^{-3}$.

Sendo para um eletrodo poroso percolado e pulsado:

$$S_e = S_p \Omega H \quad \text{Equação A.30}$$

S_p =área do eletrodo/volume do eletrodo, m^{-1} ;

Ω =seção do eletrodo poroso, m^2 ;

H =altura do leito poroso, m .

ANEXO B

Estudo dos Parâmetros que Influenciam no Grau de Agitação da Solução – Amplitude de Pulsação, a , Freqüência de Pulsação, f e Velocidade de Percolação, v .

Como foi visto anteriormente, o Número de Reynolds, R_e , dado pela expressão: $R_e = d_s d_p (V + 2\pi a f) \mu^{-1}$, representa o grau de agitação da solução que percola o reator eletroquímico. Considerando-se que a densidade da solução, d_s , o diâmetro médio das partículas que compõem o eletrodo poroso, d_p e a viscosidade cinemática, μ , são constantes, estudou-se a influência da velocidade de percolação da solução através do eletrodo poroso, V , a amplitude de percolação, a e a freqüência de pulsação, f no grau de agitação da solução representado aqui pelo Número de Reynolds, R_e . Assim, a fim de mensurar o efeito de cada um desses parâmetros de forma separada, foram fixados os valores dos demais.

As tabelas B.1 a B.5 mostram a variação do Número de Reynolds, onde o único parâmetro variável é a freqüência de pulsação, f .

TABELA B.1 – Número de Reynolds, R_e , para freqüências, f , variáveis, amplitudes de pulsação, a , constantes e velocidade de pulsação, $V=1,31 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$.

Número de Reynolds, R_e						
$R_e = d_s d_p (V + 2\pi a f) \mu^{-1} \text{ (x}10^3\text{)}$						
$d_s = 1010,8 \text{ Kg m}^{-3}$; $d_p = 3,6 \times 10^{-3} \text{ m}$, $\mu = 1,22 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; $V = 1,31 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$; $\pi = 3,14$						
f (Hz)	a=3x10⁻³	a=5x10⁻³	a=8x10⁻³	a=1x10⁻²	a=1,3x10⁻²	a=1,5x10⁻²
0,0	4	4	4	4	4	4
0,2	15	23	34	42	54	61
0,5	32	52	80	100	129	148
1,0	61	100	158	196	254	292
1,5	90	148	235	292	379	437
2,0	119	196	312	389	504	581

TABELA B.2 – Número de Reynolds, R_e , para freqüências, f , variáveis, amplitudes de pulsação, a , constantes e velocidade de pulsação, $V=2,1 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$.

Número de Reynolds, R_e						
$R_e = d_s d_p (V + 2\pi a f) \mu^{-1} \text{ (x10}^3\text{)}$						
$d_s = 1010,8 \text{ Kg m}^{-3}$; $d_p = 3,6 \times 10^{-3} \text{ m}$, $\mu = 1,22 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; $V = 2,1 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$; $\pi = 3,14$						
f (Hz)	a=3x10⁻³	a=5x10⁻³	a=8x10⁻³	a=1x10⁻²	a=1,3x10⁻²	a=1,5x10⁻²
0,0	6	6	6	6	6	6
0,2	18	25	37	44	56	64
0,5	35	54	83	103	131	151
1,0	64	103	160	199	256	295
1,5	92	151	237	295	381	439
2,0	122	199	314	391	506	583

TABELA B.3 – Número de Reynolds, R_e , para freqüências, f , variáveis, amplitudes de pulsação, a , constantes e velocidade de pulsação, $V=2,62 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$.

Número de Reynolds, R_e						
$R_e = d_s d_p (V + 2\pi a f) \mu^{-1} \text{ (x10}^3\text{)}$						
$d_s = 1010,8 \text{ Kg m}^{-3}$; $d_p = 3,6 \times 10^{-3} \text{ m}$, $\mu = 1,22 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; $V = 2,62 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$; $\pi = 3,14$						
f (Hz)	a=3x10⁻³	a=5x10⁻³	a=8x10⁻³	a=1x10⁻²	a=1,3x10⁻²	a=1,5x10⁻²
0,0	8	8	8	8	8	8
0,2	19	27	38	46	58	657
0,5	36	56	84	104	133	152
1,0	65	104	162	200	258	296
1,5	94	152	239	296	383	441
2,0	123	200	316	393	508	585

TABELA B.4 – Número de Reynolds, R_e , para freqüências, f , variáveis, amplitudes de pulsação, a , constantes e velocidade de pulsação, $V=3,9 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$.

Número de Reynolds, R_e						
$R_e = d_s d_p (V + 2\pi a f) \mu^{-1} \text{ (x10}^3\text{)}$						
$d_s = 1010,8 \text{ Kg m}^{-3}$; $d_p = 3,6 \times 10^{-3} \text{ m}$, $\mu = 1,22 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; $V = 3,9 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$; $\pi = 3,14$						
$f \text{ (Hz)}$	$a = 3 \times 10^{-3}$	$a = 5 \times 10^{-3}$	$a = 8 \times 10^{-3}$	$a = 1 \times 10^{-2}$	$a = 1,3 \times 10^{-2}$	$a = 1,5 \times 10^{-2}$
0,0	12	12	12	12	12	120
0,2	23	31	42	50	62	697
0,5	40	60	88	108	137	156
1,0	69	108	166	204	262	300
1,5	98	156	243	300	387	445
2,0	127	204	320	397	512	589

TABELA B.5 – Número de Reynolds, R_e , para freqüências, f , variáveis, amplitudes de pulsação, a , constantes e velocidade de pulsação, $V=4,72 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$.

Número de Reynolds, R_e						
$R_e = d_s d_p (V + 2\pi a f) \mu^{-1} \text{ (x10}^3\text{)}$						
$d_s = 1010,8 \text{ Kg m}^{-3}$; $d_p = 3,6 \times 10^{-3} \text{ m}$, $\mu = 1,22 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; $V = 4,72 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$; $\pi = 3,14$						
$f \text{ (Hz)}$	$a = 3 \times 10^{-3}$	$a = 5 \times 10^{-3}$	$a = 8 \times 10^{-3}$	$a = 1 \times 10^{-2}$	$a = 1,3 \times 10^{-2}$	$a = 1,5 \times 10^{-2}$
0,0	14	14	14	14	14	14
0,2	26	33	45	52	64	72
0,5	43	62	91	111	139	159
1,0	72	111	168	207	264	303
1,5	101	159	245	303	389	447
2,0	130	207	322	399	514	591

A seguir, apresentam-se as tabelas B.6 a B.11, as quais mostram a variação do Número de Reynolds, R_e , onde o único parâmetro variável é a velocidade de pulsação, V .

TABELA B.6 – Número de Reynolds, R_e , para velocidade de pulsação, V , variáveis, amplitudes de pulsação, a , constantes e, freqüência, $f = 0,0$ Hz.

Número de Reynolds, R_e					
$R_e = d_s d_p (V + 2\pi a f) \mu^{-1} (\times 10^3)$					
$d_s = 1010,8 \text{ Kg m}^{-3}; d_p = 3,6 \times 10^{-3} \text{ m}, \mu = 1,22 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}; f = 0,0 \text{ Hz}; \pi = 3,14$					
$V (\text{m s}^{-1})$	$a = 3 \times 10^{-3}$	$a = 8 \times 10^{-3}$	$a = 1 \times 10^{-2}$	$a = 1,3 \times 10^{-2}$	$a = 1,5 \times 10^{-2}$
$1,31 \times 10^{-3}$	4	4	4	4	4
$2,10 \times 10^{-3}$	6	6	6	6	6
$2,62 \times 10^{-3}$	8	8	8	8	8
$3,93 \times 10^{-3}$	12	12	12	12	12
$4,72 \times 10^{-3}$	14	14	14	14	14

TABELA B.7 – Número de Reynolds, R_e , para velocidade de pulsação, V , variáveis, amplitudes de pulsação, a , constantes e, freqüência, $f = 0,2$ Hz.

Número de Reynolds, R_e					
$R_e = d_s d_p (V + 2\pi a f) \mu^{-1} (\times 10^3)$					
$d_s = 1010,8 \text{ Kg m}^{-3}; d_p = 3,6 \times 10^{-3} \text{ m}, \mu = 1,22 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}; f = 0,2 \text{ Hz}; \pi = 3,14$					
$V (\text{m s}^{-1})$	$a = 3 \times 10^{-3}$	$a = 8 \times 10^{-3}$	$a = 1 \times 10^{-2}$	$a = 1,3 \times 10^{-2}$	$a = 1,5 \times 10^{-2}$
$1,31 \times 10^{-3}$	13	28	34	44	50
$2,10 \times 10^{-3}$	15	31	37	46	52
$2,62 \times 10^{-3}$	17	32	38	48	54
$3,93 \times 10^{-3}$	21	36	42	52	58
$4,72 \times 10^{-3}$	23	39	45	54	60

TABELA B.8 – Número de Reynolds, R_e , para velocidade de pulsação, V , variáveis, amplitudes de pulsação, a , constantes e, freqüência, $f = 0,5$ Hz.

Número de Reynolds, R_e					
$R_e = d_s d_p (V + 2\pi a f) \mu^{-1} (x10^3)$					
$d_s = 1010,8 \text{ Kg m}^{-3}; d_p = 3,6 \times 10^{-3} \text{ m}, \mu = 1,22 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}; f = 0,5 \text{ Hz}; \pi = 3,14$					
$V \text{ (m s}^{-1}\text{)}$	$a = 3 \times 10^{-3}$	$a = 8 \times 10^{-3}$	$a = 1 \times 10^{-2}$	$a = 1,3 \times 10^{-2}$	$a = 1,5 \times 10^{-2}$
$1,31 \times 10^{-3}$	32	80	100	129	148
$2,10 \times 10^{-3}$	35	83	103	131	151
$2,62 \times 10^{-3}$	36	84	104	133	152
$3,93 \times 10^{-3}$	40	88	108	137	156
$4,72 \times 10^{-3}$	43	91	111	139	159

TABELA B.9 – Número de Reynolds, R_e , para velocidade de pulsação, V , variáveis, amplitudes de pulsação, a , constantes e, freqüência, $f = 1,0$ Hz.

Número de Reynolds, R_e					
$R_e = d_s d_p (V + 2\pi a f) \mu^{-1} (x10^3)$					
$d_s = 1010,8 \text{ Kg m}^{-3}; d_p = 3,6 \times 10^{-3} \text{ m}, \mu = 1,22 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}; f = 1,0 \text{ Hz}; \pi = 3,14$					
$V \text{ (m s}^{-1}\text{)}$	$a = 3 \times 10^{-3}$	$a = 8 \times 10^{-3}$	$a = 1 \times 10^{-2}$	$a = 1,3 \times 10^{-2}$	$a = 1,5 \times 10^{-2}$
$1,31 \times 10^{-3}$	61	157	196	253	292
$2,10 \times 10^{-3}$	64	160	198	256	294
$2,62 \times 10^{-3}$	65	161	200	257	296
$3,93 \times 10^{-3}$	69	165	204	261	300
$4,72 \times 10^{-3}$	72	168	206	264	302

TABELA B.10 – Número de Reynolds, R_e , para velocidade de pulsação, V , variáveis, amplitudes de pulsação, a , constantes e, freqüência, $f = 1,5$ Hz.

Número de Reynolds, R_e					
$R_e = d_s d_p (V + 2\pi a f) \mu^{-1} (\times 10^3)$					
$d_s = 1010,8 \text{ Kg m}^{-3}; d_p = 3,6 \times 10^{-3} \text{ m}, \mu = 1,22 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}; f = 1,5 \text{ Hz}; \pi = 3,14$					
$V (\text{m s}^{-1})$	$a = 3 \times 10^{-3}$	$a = 8 \times 10^{-3}$	$a = 1 \times 10^{-2}$	$a = 1,3 \times 10^{-2}$	$a = 1,5 \times 10^{-2}$
$1,31 \times 10^{-3}$	90	235	292	379	437
$2,10 \times 10^{-3}$	92	237	295	381	439
$2,62 \times 10^{-3}$	94	239	296	383	441
$3,93 \times 10^{-3}$	98	243	300	387	445
$4,72 \times 10^{-3}$	101	245	303	389	447

TABELA B.11 – Número de Reynolds, R_e , para velocidade de pulsação, V , variáveis, amplitudes de pulsação, a , constantes e, freqüência, $f = 2,0$ Hz.

Número de Reynolds, R_e					
$R_e = d_s d_p (V + 2\pi a f) \mu^{-1} (\times 10^3)$					
$d_s = 1010,8 \text{ Kg m}^{-3}; d_p = 3,6 \times 10^{-3} \text{ m}, \mu = 1,22 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}; f = 2,0 \text{ Hz}; \pi = 3,14$					
$V (\text{m s}^{-1})$	$a = 3 \times 10^{-3}$	$a = 8 \times 10^{-3}$	$a = 1 \times 10^{-2}$	$a = 1,3 \times 10^{-2}$	$a = 1,5 \times 10^{-2}$
$1,31 \times 10^{-3}$	119	312	389	504	581
$2,10 \times 10^{-3}$	122	314	391	506	583
$2,62 \times 10^{-3}$	123	316	393	508	585
$3,93 \times 10^{-3}$	127	320	397	512	589
$4,72 \times 10^{-3}$	130	322	399	514	591

A seguir, apresentam-se as tabelas B.12 a B.16, as quais mostram a variação do Número de Reynolds, R_e , onde o único parâmetro variável é a amplitude de pulsação, a .

TABELA B.12 – Número de Reynolds, R_e , para amplitude de pulsação, a , variáveis, freqüências, f , constantes e velocidade $V=1,31 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$.

Número de Reynolds, R_e					
$R_e = d_s d_p (V + 2\pi a f) \mu^{-1} (\times 10^3)$					
$d_s = 1010,8 \text{ Kg m}^{-3}$; $d_p = 3,6 \times 10^{-3} \text{ m}$, $\mu = 1,22 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; $V = 1,31 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$; $\pi = 3,14$					
a (m)	f=0,2	f=0,5	f=1,0	f=1,5	f=2,0
0,0	4	4	4	4	4
$3,0 \times 10^{-3}$	13	32	61	90	119
$5,0 \times 10^{-3}$	19	52	100	148	196
$8,0 \times 10^{-3}$	28	80	157	234	311
$1,0 \times 10^{-2}$	34	100	196	292	388
$1,3 \times 10^{-2}$	44	128	253	378	503
$1,5 \times 10^{-2}$	50	148	292	436	580

TABELA B.13 – Número de Reynolds, R_e , para amplitude de pulsação, a , variáveis, freqüências, f , constantes e velocidade $V=2,1 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$.

Número de Reynolds, R_e					
$R_e = d_s d_p (V + 2\pi a f) \mu^{-1} (\times 10^3)$					
$d_s = 1010,8 \text{ Kg m}^{-3}$; $d_p = 3,6 \times 10^{-3} \text{ m}$, $\mu = 1,22 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; $V = 2,1 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$; $\pi = 3,14$					
a (m)	f=0,2	f=0,5	f=1,0	f=1,5	f=2,0
0,0	6	6	6	6	6
$3,0 \times 10^{-3}$	15	35	64	92	121
$5,0 \times 10^{-3}$	21	54	102	150	198
$8,0 \times 10^{-3}$	31	83	160	237	314
$1,0 \times 10^{-2}$	37	102	198	294	390
$1,3 \times 10^{-2}$	46	131	256	381	506
$1,5 \times 10^{-2}$	52	150	294	439	583

TABELA B.14 – Número de Reynolds, R_e , para amplitude de pulsação, a , variáveis, freqüências, f , constantes e velocidade $V=2,6 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$.

Número de Reynolds, R_e					
$R_e = d_s d_p (V + 2\pi a f) \mu^{-1} (\times 10^3)$					
$d_s = 1010,8 \text{ Kg m}^{-3}; d_p = 3,6 \times 10^{-3} \text{ m}, \mu = 1,22 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}; V = 2,6 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}; \pi = 3,14$					
a (m)	f=0,2	f=0,5	f=1,0	f=1,5	f=2,0
0,0	8	8	8	8	8
$3,0 \times 10^{-3}$	17	36	65	94	123
$5,0 \times 10^{-3}$	23	56	104	152	200
$8,0 \times 10^{-3}$	32	84	161	238	315
$1,0 \times 10^{-2}$	38	104	200	296	392
$1,3 \times 10^{-2}$	48	132	257	382	507
$1,5 \times 10^{-2}$	54	152	296	440	584

TABELA B.15 – Número de Reynolds, R_e , para amplitude de pulsação, a , variáveis, freqüências, f , constantes e velocidade $V=3,9 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$.

Número de Reynolds, R_e					
$R_e = d_s d_p (V + 2\pi a f) \mu^{-1} (\times 10^3)$					
$d_s = 1010,8 \text{ Kg m}^{-3}; d_p = 3,6 \times 10^{-3} \text{ m}, \mu = 1,22 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}; V = 3,9 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}; \pi = 3,14$					
a (m)	f=0,2	f=0,5	f=1,0	f=1,5	f=2,0
0,0	12	12	12	12	12
$3,0 \times 10^{-3}$	21	40	69	98	127
$5,0 \times 10^{-3}$	27	60	108	156	204
$8,0 \times 10^{-3}$	36	88	165	242	319
$1,0 \times 10^{-2}$	42	108	204	300	396
$1,3 \times 10^{-2}$	52	137	261	386	511
$1,5 \times 10^{-2}$	58	156	300	444	588

TABELA B.16 – Número de Reynolds, R_e , para amplitude de pulsação, a , variáveis, frequências, f , constantes e velocidade $V=4,72 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$.

Número de Reynolds, R_e					
$R_e = d_s d_p (V + 2\pi a f) \mu^{-1} (\times 10^3)$					
$d_s = 1010,8 \text{ Kg m}^{-3}$; $d_p = 3,6 \times 10^{-3} \text{ m}$, $\mu = 1,22 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; $V = 4,72 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$; $\pi = 3,14$					
a (m)	f=0,2	f=0,5	f=1,0	f=1,5	f=2,0
0,0	14	14	14	14	14
$3,0 \times 10^{-3}$	23	43	72	101	130
$5,0 \times 10^{-3}$	29	62	111	159	207
$8,0 \times 10^{-3}$	39	91	168	245	322
$1,0 \times 10^{-2}$	45	111	207	303	399
$1,3 \times 10^{-2}$	54	139	264	389	514
$1,5 \times 10^{-2}$	60	159	303	447	591

ANEXO C

Estudo Quantitativo da Solução do Banho Fotográfico

As soluções de banhos fotográficos foram coletadas no laboratório de revelação fotográfica e submetidas à caracterização onde se efetuou a determinação de valores médios, bem como a estimativa do desvio padrão para a viscosidade cinemática, μ , condutividade iônica, κ , concentração de ácido acético, CH_3COOH , concentração de bissulfito, HSO_3^{-2} e concentração de tiosulfato, $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$. As metodologias seguidas nas determinações citadas, foram anteriormente detalhadas. As tabelas C.1 a C.4 apresentam os resultados da caracterização das soluções mediante a realização de 10 repetições para diferentes concentrações de prata: 1000; 1100; 1200 e 1300 ppm.

TABELA C.1 – Caracterização da Solução de Banho Fotográfico – $[\text{Ag}]=1000$ ppm

Nº	μ ($\times 10^{-6}$) ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	κ ($\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$)	CH_3COOH % (v/v)	HSO_3^{-2} (g L^{-1})	$\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ (g L^{-1})
1	1,20	5,012	1,13	9,335	138,22
2	1,15	5,020	1,11	9,291	137,95
3	1,23	4,992	1,08	9,212	138,15
4	1,26	5,003	1,15	9,442	138,07
5	1,10	4,998	1,15	9,328	139,14
6	1,29	4,989	1,09	9,351	138,08
7	1,21	4,985	1,10	9,333	138,11
8	1,20	5,101	1,11	9,301	137,85
9	1,14	4,912	1,09	9,411	137,93
10	1,19	4,995	1,12	9,324	138,13
x	$1,20 \times 10^{-6}$	5,001	1,11	9,333	138,163
s	$5,367 \times 10^{-8}$	0,044	0,2	0,060	0,343
CV%	4,5	0,9	2,1	0,6	0,2

TABELA C.2 – Caracterização da Solução de Banho Fotográfico – [Ag]=1100 ppm

Nº	μ ($\times 10^{-6}$) ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	κ ($\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$)	CH_3COOH % (v/v)	HSO_3^{-2} (g L^{-1})	$\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ (g L^{-1})
1	1,10	5,012	1,11	9,355	138,22
2	1,17	5,010	1,14	9,270	137,75
3	1,27	4,892	1,07	9,282	138,25
4	1,29	5,047	1,13	9,402	138,17
5	1,20	4,998	1,18	9,318	138,55
6	1,35	5,089	1,08	9,351	137,88
7	1,19	4,975	1,11	9,233	138,19
8	1,20	5,111	1,13	9,341	137,95
9	1,19	5,042	1,08	9,405	137,98
10	1,23	4,915	1,13	9,355	138,03
x	$1,22 \times 10^{-6}$	5,009	1,12	9,331	138,097
s	$6,625 \times 10^{-8}$	0,066	0,3	0,053	0,216
CV₁%	5,4	1,3	2,8	0,6	0,2

TABELA C.3 – Caracterização da Solução de Banho Fotográfico – [Ag]=1200 ppm

Nº	μ ($\times 10^{-6}$) ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	κ ($\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$)	CH_3COOH % (v/v)	HSO_3^{-2} (g L^{-1})	$\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ (g L^{-1})
1	1,38	5,102	1,17	9,355	138,28
2	1,25	5,009	1,15	9,297	137,97
3	1,19	4,980	1,09	9,282	138,05
4	1,16	5,013	1,13	9,402	138,07
5	1,25	4,898	1,17	9,328	138,05
6	1,21	4,989	1,08	9,359	138,28
7	1,21	4,975	1,14	9,323	138,03
8	1,22	5,111	1,13	9,331	137,85
9	1,18	5,210	1,09	9,378	137,81
10	1,19	4,895	1,15	9,341	138,09
x	$1,22 \times 10^{-6}$	5,018	1,13	9,340	138,048
s	$5,87 \times 10^{-8}$	0,093	0,3	0,034	0,146
CV₁%	4,8	1,9	2,8	0,4	0,1

TABELA C.4 – Caracterização da Solução de Banho Fotográfico – [Ag]=1300 ppm

Nº	μ ($\times 10^{-6}$) ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	κ ($\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$)	CH_3COOH % (v/v)	HSO_3^{-2} (g L^{-1})	$\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ (g L^{-1})
1	1,50	5,019	1,14	9,335	138,02
2	1,19	5,012	1,12	9,298	137,85
3	1,23	4,992	1,09	9,312	138,15
4	1,24	5,017	1,13	9,402	138,07
5	1,25	4,998	1,14	9,338	138,13
6	1,25	5,079	1,09	9,359	138,08
7	1,17	4,995	1,13	9,363	138,11
8	1,21	5,011	1,12	9,321	137,85
9	1,19	5,072	1,08	9,401	137,81
10	1,19	4,995	1,14	9,334	137,91
x	$1,24 \times 10^{-6}$	5,019	1,12	9,346	137,998
s	$9,01 \times 10^{-8}$	0,030	0,2	0,033	0,123
CV₁%	7,3	0,6	2,0	0,4	0,1

ANEXO D

Perfil da Concentração de Prata na Eletrólise da Solução de Banho Fotográfico para Diferentes Graus de Agitação

No capítulo 5 foram discutidos os efeitos do aumento da agitação da solução na deposição de prata da solução de banho fotográfico que percola no reator eletroquímico. Na ocasião, relatou-se que a partir da mesma solução, iniciou-se a eletrólise e em intervalos de 1 h eram retiradas amostras as quais eram divididas em 10 alíquotas de volume suficiente para se efetuar a determinação da concentração de prata em espectrofotômetro de absorção atômica. Após este procedimento, foram determinados os valores médios da concentração de prata em cada intervalo, bem como as respectivas estimativas do desvio padrão, s , e o rendimento do reator, R_e .

O procedimento descrito, foi repetido para diferentes graus de agitação representados pelos valores do Número de Reynolds de 4×10^3 ; 50×10^3 ; 148×10^3 ; 292×10^3 ; 436×10^3 e 580×10^3 cujos resultados estão demonstrados da tabela D.1 até a tabela D.6, respectivamente.

TABELA D.1 – Diminuição da Concentração de Prata e Rendimento do Reator ao longo de 48 h de eletrólise onde o grau de agitação corresponde ao Número de Reynolds, $R_e=4 \times 10^3$

t (h)	Concentração de Prata (ppm)										\bar{x}	s	R_r (%)
	Alíquota 1	Alíquota 2	Alíquota 3	Alíquota 4	Alíquota 5	Alíquota 6	Alíquota 7	Alíquota 8	Alíquota 9	Alíquota 10			
0	1000,4	1000,4	1000,1	1000,6	1000,4	1000,3	1000,7	1000,4	1000,4	1000,2	1000,4	0,2	0,0
5	740,0	741,1	739,2	739,2	740,3	741,3	741,1	739,0	739,6	741,5	740,2	0,9	26,0
10	546,6	546,3	547,3	546,8	546,7	546,9	548,4	547,7	548,3	546,4	547,1	0,7	45,3
15	404,3	404,7	405,6	405,6	403,8	403,6	403,6	404,3	403,6	403,7	404,3	0,8	59,6
20	300,0	299,7	299,3	298,6	299,0	298,9	300,7	300,7	301,0	300,9	299,9	0,9	70,0
25	221,2	222,3	224,6	224,6	220,3	219,5	219,8	218,5	219,7	223,9	221,4	2,2	77,9
30	163,5	164,2	165,1	164,8	164,2	162,5	162,9	163,3	163,5	161,9	163,6	1,0	83,6
35	121,1	121,6	122,3	122,4	120,6	120,8	120,9	123,4	122,9	121,5	121,8	0,9	87,8
40	89,2	89,6	89,9	90,3	90,5	90,8	88,9	88,7	88,6	89,3	89,6	0,7	91,0
45	66,4	66,3	66,8	65,5	65,9	67,6	68,4	65,4	66,2	66,7	66,5	0,9	93,4
48	55,2	55,3	56,1	56,3	55,6	55,9	54,9	56,1	54,8	54,9	55,5	0,5	94,5

TABELA D.2 – Diminuição da Concentração de Prata e Rendimento do Reator ao longo de 48 h de eletrólise, onde o grau de agitação corresponde ao Número de Reynolds, $R_e=50 \times 10^3$

Concentração de Prata (ppm)													
t (h)	Alíquota 1	Alíquota 2	Alíquota 3	Alíquota 4	Alíquota 5	Alíquota 6	Alíquota 7	Alíquota 8	Alíquota 9	Alíquota 10	\bar{x}	s	R_r (%)
0	1000,3	1000,6	1000,3	1000,7	1000,6	1000,5	1000,4	1000,6	1000,5	1000,7	1000,5	0,1	0,0
5	703,6	703,9	704,1	704,5	703,7	703,6	704,2	703,9	704,1	703,8	703,9	0,3	29,6
10	495	495,1	495,3	495,7	494,8	494,6	494,8	494,7	495,7	495,5	495,1	0,4	50,5
15	348,1	348,8	349,2	349,1	347,5	347,8	347,5	347,4	348,9	348,4	348,3	0,7	65,2
20	245	246,2	246,8	244,7	244,6	242,9	242,8	247,2	247,1	245,3	245,3	1,5	75,5
25	172,3	171,5	171,9	171,5	173,5	173,6	172,5	172,6	171,8	173,8	172,5	0,8	82,8
30	121,2	121,1	121,8	123,5	123,9	123,7	120,5	120,9	120,7	122,6	122,0	1,3	87,8
35	85,9	85,6	86,9	86,4	86,9	84,3	83,8	84,9	85,6	88,6	85,9	1,3	91,4
40	60,5	62,1	59,4	59,7	59,9	61,4	59,7	60,4	61,2	57,8	60,2	1,1	94,0
45	42,2	42,1	42,3	41,5	41,6	42,1	41,9	42,3	42,7	41,9	42,1	0,3	95,8
48	34,1	34,2	34,5	33,9	33,8	33,9	34,1	34,5	33,7	33,9	34,1	0,3	96,6

TABELA D.3 – Diminuição da Concentração de Prata e Rendimento do Reator ao longo de 48 h de eletrólise, onde o grau de agitação corresponde ao Número de Reynolds, $R_e=148 \times 10^3$

Concentração de Prata (ppm)													
T (h)	Alíquota 1	Alíquota 2	Alíquota 3	Alíquota 4	Alíquota 5	Alíquota 6	Alíquota 7	Alíquota 8	Alíquota 9	Alíquota 10	\bar{x}	s	R_r (%)
0	1000,6	1000,9	1000,1	1002,5	1002,8	1006,4	998,7	999,1	999,3	998,2	1000,9	2,3	0,0
5	684,2	684,9	683,1	687,6	683,9	682,9	684,3	685,1	681,6	680,2	683,8	1,9	31,6
10	465,3	465,9	468,7	464,3	464,9	465,6	463,2	465,1	465,5	466,8	465,5	1,4	53,5
15	319,1	318,3	317,3	315,6	319,1	318,5	317,8	319,1	315,2	317,3	317,7	1,3	68,2
20	218,6	217,3	215,9	217,3	218,1	217,6	219,1	220,1	218,9	216,2	217,9	1,2	78,2
25	148,6	149,3	145,3	147,6	149,6	147,6	147,2	150,1	150,2	147,6	148,3	1,5	85,2
30	101,2	102,6	102,8	99,9	99,5	99,3	102,5	103,6	98,6	101,6	101,2	1,6	89,9
35	69,3	69,5	68,6	68,4	70,1	69,5	67,5	68,5	69,5	69,1	69,0	0,7	93,1
40	47,6	47,2	46,9	46,5	48,3	47,3	47,5	48,6	49,6	47,5	47,7	0,9	95,2
45	32,6	32,4	32,5	32,9	32,6	33,1	33,2	34,3	34,2	34,9	33,3	0,8	96,7
48	25,1	25,9	25,5	24,8	24,6	25,6	26,8	26,9	25,7	25,6	34,1	0,7	96,6

TABELA D.4 - Diminuição da Concentração de Prata e Rendimento do Reator ao longo de 48 h de eletrólise, onde o grau de agitação corresponde ao Número de Reynolds, $R_e=292 \times 10^3$

Concentração de Prata (ppm)													
t (h)	Alíquota 1	Alíquota 2	Alíquota 3	Alíquota 4	Alíquota 5	Alíquota 6	Alíquota 7	Alíquota 8	Alíquota 9	Alíquota 10	\bar{x}	s	R_r (%)
0	1001,6	1000,6	1000,9	999,1	998,2	1003,2	1002,5	1001,5	1005,3	1002,4	1001,5	1,9	-0,1
5	600,2	600,9	599,6	598,9	598,7	600,5	602,3	601,6	600,7	600,3	600,4	1,1	40,0
10	358,1	359,9	359,3	358,6	357,6	356,9	358,6	356,9	357,8	358,6	358,2	0,9	64,2
15	214,9	214,6	215,1	215,6	214,9	213,7	213,6	215,3	215,3	215,2	214,8	0,6	78,5
20	128,3	127,9	128,6	127,7	127,7	129,1	129,2	128,5	128,7	127,9	128,4	0,5	87,2
25	77,6	77,9	76,4	76,8	76,4	77,8	78,5	78,6	78,4	77,5	77,6	0,8	92,2
30	46,1	46,5	45,9	45,8	46,2	46,8	47,1	47,6	46,1	46,7	46,5	0,5	95,4
35	27,6	27,9	26,9	26,8	27,6	28,1	28,6	28,4	27,6	27,5	27,7	0,5	97,2
40	16,2	16,5	15,9	15,7	15,9	16,4	16,5	16,9	17,1	15,9	16,3	0,4	98,4
45	9,9	10,1	10,2	9,8	9,9	10,3	10,1	9,8	9,9	10,1	10,0	0,2	99,0
48	7,3	7,5	7,1	7	6,9	6,8	7,3	7,1	7,2	6,9	7,1	0,2	99,3

TABELA D.5 – Diminuição da Concentração de Prata e Rendimento do Reator ao longo de 48 h de eletrólise, onde o grau de agitação corresponde ao Número de Reynolds, $R_e=436 \times 10^3$

Concentração de Prata (ppm)													
t (h)	Alíquota 1	Alíquota 2	Alíquota 3	Alíquota 4	Alíquota 5	Alíquota 6	Alíquota 7	Alíquota 8	Alíquota 9	Alíquota 10	\bar{x}	s	R_r (%)
0	1000,3	1001,6	1002,6	998,5	998,9	1001,7	1002,3	1001,6	999,9	1001,3	1000,9	1,3	0,0
5	581,3	582,7	582,6	582,1	581,9	581,6	581,1	580,7	580,8	580,9	581,6	0,7	41,9
10	338,5	338,6	337,6	337,7	338,6	339,2	339,4	338,9	338,4	337,9	338,5	0,6	66,2
15	196,8	195,5	195,3	195,4	196,5	197,5	197,6	197,2	197,6	196,5	196,6	0,9	80,3
20	114,5	114,9	114,9	115,5	115,9	116,1	116,3	114,8	114,5	115,3	115,3	0,6	88,5
25	66,4	66,9	66,5	65,5	65,2	65,3	67,1	67,5	66,6	66,1	66,3	0,7	93,4
30	38,5	39,1	39,2	38,3	38,1	37,9	37,8	37,5	38,7	38,9	38,4	0,5	96,2
35	22,9	22,8	21,9	21,7	21,5	22,1	22,3	22,5	23,4	23,9	22,5	0,7	97,8
40	13,5	13,6	13,7	13,3	13,8	13,1	12,8	12,4	12,6	12,9	13,2	0,5	98,7
45	7,6	7,5	7,6	7,4	7,5	7,7	7,8	7,6	7,7	7,5	7,6	0,1	99,2
48	5,5	5,5	5,6	5,4	5,6	5,5	5,5	5,4	5,6	5,5	5,5	0,1	99,4

TABELA D.6 – Diminuição da Concentração de Prata e Rendimento do Reator ao longo de 48 h de eletrólise, onde o grau de agitação corresponde ao Número de Reynolds, $R_e=580 \times 10^3$

Concentração de Prata (ppm)													
t (h)	Alíquota 1	Alíquota 2	Alíquota 3	Alíquota 4	Alíquota 5	Alíquota 6	Alíquota 7	Alíquota 8	Alíquota 9	Alíquota 10	\bar{x}	s	R_r (%)
0	1001,2	1000,5	1001,6	1002,1	1001,5	1002,3	1000,2	1001,5	1002,1	999,9	1001,3	0,8	-0,1
5	536,1	536,6	535,5	535,1	535,4	536,5	537,1	537,2	536,5	536,1	536,2	0,7	46,4
10	287,2	287,9	287,5	286,2	286,3	286,7	285,3	285,4	285,6	285,5	286,4	0,9	71,4
15	154,3	154,8	154,6	153,5	153,9	155,4	155,6	154,6	155,6	155,8	154,8	0,7	84,5
20	82,3	82,1	82,8	83,2	83,5	83,4	82,5	81,9	81,8	81,9	82,5	0,6	91,7
25	44,3	44,5	44,9	44,1	43,9	43,8	44,5	44,9	45,1	45,2	44,5	0,5	95,5
30	23,1	23,5	23,4	22,9	22,7	23,1	23,5	23,8	24,1	23,7	23,4	0,4	97,7
35	12,7	12,5	12,6	12,5	13,1	13,4	12,9	12,5	11,9	11,8	12,6	0,5	98,7
40	6,8	6,7	6,9	6,5	6,9	7,1	7,2	7,1	6,9	6,8	6,9	0,2	99,3
45	3,6	3,5	3,6	3,4	3,5	3,6	3,4	3,2	3,7	3,4	3,5	0,1	99,7
48	2,5	2,4	2,4	2,5	2,6	2,5	2,3	2,6	2,5	2,4	2,5	0,1	99,8