

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“UTILIZAÇÃO DE PLANEJAMENTO FATORIAL NO
ESTUDO DA REMOÇÃO ELETROQUÍMICA DE ÍONS
Pb(II) DE EFLUENTES SIMULADOS”**

Lucio César de Almeida

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química como parte dos requisitos à obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA (área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA)

Orientador: Prof. Dr. Nerilso Bocchi

Bolsista CAPES

SÃO CARLOS – SP
2007

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

A498up

Almeida, Lucio César de.

Utilização de planejamento fatorial no estudo da remoção eletroquímica de íons Pb(II) de fluentes simulados / Lucio César de Almeida. -- São Carlos : UFSCar, 2008.
99 f.

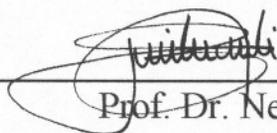
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2007.

1. Eletroquímica. 2. Planejamento fatorial. 3. Célula eletroquímica flow-through. 4. Reator eletroquímico. 5. Remoção de íons Pb(II). 6. Eletrodo tridimensional.I. Título.

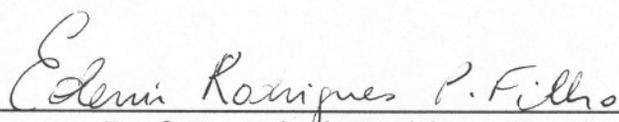
CDD: 541.37 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado

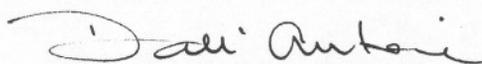
*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado do candidato **Lucio Cesar de Almeida** realizado em 27 de julho de 2007:*



Prof. Dr. Nerilso Bocchi



Prof. Dr. Edeir Rodrigues Pereira Filho



Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia

Ofereço este trabalho

*Aos meus pais Neusa e José, e aos meus
irmãos Márcio e Flávio, pelo constante apoio à
minha formação acadêmica e por estarem
presente em todas as etapas da minha vida e a
Silmara pelo apoio incondicional.*

“É mais fácil desintegrar um átomo que um preconceito.”

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

- Ao meu orientador Prof. Dr. Nerilso Bocchi pela confiança em mim depositada e pela orientação no mestrado;
- Aos professores do LaPE: Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha-Filho e Prof^a. Dra. Sonia Regina Biaggio, pelas discussões científicas e sugestões durante os dois anos de mestrado;
- Ao Prof. Dr. Luis Augusto Ruotolo (Guto), por disponibilizar o equipamento para as medidas de absorção e pelas inúmeras discussões sobre meu trabalho;
- Ao Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho, pelas discussões a respeito dos planejamentos fatoriais;
- Ao meu amigo Gabriel pelos momentos de descontração durante esses dois anos de mestrado;
- Ao meu primo Fábio (tchan) por ter me incentivado a realizar o mestrado;
- Aos amigos do LaPE: Adriana, Aline, Carla, Daiane, Diogo, Elivelton, João Pedro, Jonatan, Kallyni, Karina, Kikuti, Laís, Leonardo, Rogério, Taciane e Tiago;
- Ao Ms. Luli pelas discussões sobre meu trabalho e pelos momentos de descontração;
- Aos meus amigos Anderson (Jaum), Tiago e Marcelo (P2);
- A CAPES pelo auxílio financeiro concedido;
- E a Deus, pois sem ele nada teria sido possível.

RESUMO

UTILIZAÇÃO DE PLANEJAMENTO FATORIAL NO ESTUDO DA REMOÇÃO ELETROQUÍMICA DE ÍONS Pb(II) DE EFLUENTES SIMULADOS – Neste trabalho, foi estudado a remoção de íons Pb(II) de efluentes aquosos simulados, utilizando um reator eletroquímico “flow-through” operando em modo galvanostático. Com auxílio de planejamentos fatoriais e da metodologia de superfície de resposta (MSR), as variáveis corrente, fluxo de eletrólito e área superficial específica do catodo tridimensional utilizado (esponja de aço inoxidável AISI 304) foram investigadas, simultaneamente, a fim de otimizar o sistema eletroquímico. Inicialmente, foi estimada a área superficial específica da esponja de aço inoxidável utilizada como catodo tridimensional. Em seguida, foram empregados planejamentos fatoriais no estudo da remoção de íons Pb(II) para diferentes valores de corrente catódica, fluxo de eletrólito e massa da esponja de aço (consequentemente, distintas áreas superficiais). Por último, foram empregadas a MSR para otimização do processo de remoção e a análise de variância (ANOVA) para avaliação da qualidade do ajuste dos modelos desenvolvidos. Maiores valores de eficiência de remoção (*ER*) foram obtidos para os maiores valores de corrente catódica; valores de *ER* acima de 90 % foram obtidos em 30 minutos de eletrólise. Maiores valores de eficiência de corrente (*EC*) (22 %) foram obtidos para valores intermediários de corrente (~ -0,24 A). Para valores de corrente na faixa de -0,24 A a -0,31 A, os valores de *EC* foram menores, devido à ocorrência de reações simultâneas tais como redução de oxigênio, água e nitrato. Baixos valores de *EC* também foram obtidos no intervalo de valores de corrente catódica de -0,14 A a -0,24 A, pois nem toda área superficial da esponja de aço estava operando sob controle de transporte de massa. As superfícies de resposta desenvolvidas para valores de *ER* e *EC* em função da corrente e fluxo de eletrólito revelaram que a região próxima de -0,25 A e 250 L h⁻¹ foi a melhor para a remoção de íons Pb(II). Nestas condições, os valores de *ER* e *EC* foram 93 % e 22 %, respectivamente. Embora a concentração de íons Pb(II) diminuiu de 54 mg L⁻¹ para 0,36 mg L⁻¹ depois de 90 min de eletrólise, quase 99 % de remoção de íons Pb(II) foi alcançado após somente 40 min de eletrólise. Um coeficiente de transporte de massa (*k_m*) de 18,0 x 10⁻⁶ m s⁻¹ foi obtido para o reator eletroquímico.

ABSTRACT

USE OF FACTORIAL-DESIGN ON THE STUDY OF THE ELECTROCHEMICAL REMOVAL OF Pb(II) IONS FROM SIMULATED WASTEWATERS – In this work, the removal of Pb(II) ions from simulated wastewaters, using a flow-through cell under galvanostatic condition was studied. With help of factorial design and response surface methodology, the variables current, electrolyte flow rate and the specific surface area of the three-dimensional cathode used (stainless-steel wool AISI 304) were simultaneously investigated in order to optimize the electrochemical system. Firstly, the specific surface area of the stainless-steel wool used as three-dimensional cathode was estimated. Then, factorial designs were employed on the study of the removal of Pb(II) ions for different values of cathodic current, electrolyte flow rate and mass of the stainless-steel wool (consequently, distinct specific surface areas). Finally, the response surface methodology for optimization of the removal process and the analysis of variance (ANOVA) for evaluation of the quality of the developed fitting models were employed. Higher values of removal efficiency (*RE*) were obtained for the highest values of cathodic current; *RE* values above 90% were obtained after 30 min electrolysis. Higher values of current efficiency (*CE*) (22%) were obtained for intermediate values of current (~ -0.24 A). For values of current in the range of -0.24 to -0.31 A, the *CE* values were lower, due to occurrence of simultaneous reactions such as reduction of oxygen, water and nitrate. Low *CE* values were also obtained for current values in the range of -0.14 A to -0.24 A as not all surface area of the steel wool was operating under mass transport control. The response surfaces developed for *RE* and *CE* values as a function of the current and flow rate revealed that the region close to -0.25 A and 250 L h⁻¹ was the best for the removal of Pb(II) ions. In these conditions, the *RE* and *CE* values were 93 % and 22 %, respectively. Although the concentration of Pb(II) decreased from 54 mg L⁻¹ to 0.39 mg L⁻¹ after 90 min electrolysis, almost 99 % of removal of Pb(II) ions was achieved after only 40 min electrolysis. A mass-transfer coefficient (*k_m*) of 1.8 x 10⁻⁵ m s⁻¹ was obtained for the electrochemical reactor.

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1 – Dimensões médias das fibras da esponja de aço inoxidável e propriedades físicas calculadas para uma esponja de aço de 18,004 g.....	39
TABELA 4.2 – Níveis codificados, valores reais e respostas de eficiência de remoção (ER) obtidas para os dois planejamentos fatoriais 2^2 , após 30 min de eletrólise.....	41
TABELA 4.3 – Níveis codificados, valores reais e respostas de eficiência de corrente (EC) obtidas para os dois planejamentos fatoriais 2^2 , após 30 min de eletrólise.....	45
TABELA 4.4 – Níveis codificados, valores reais e respostas de eficiência de remoção (ER) obtidas para o planejamento composto central, após 30 min de eletrólise.....	49
TABELA 4.5 – Níveis codificados, valores reais e respostas de eficiência de corrente (EC) obtidas para o planejamento composto central, após 30 min de eletrólise.....	52
TABELA 4.6 – Valores dos parâmetros utilizados na avaliação dos modelos quadráticos desenvolvidos. ^a $F_{5,5}$ (regressão/residual) e ^b $F_{3,2}$ (falta de ajuste/erro puro).....	61
TABELA 4.7 – Teste <i>t</i> Student de significância dos coeficientes do modelo quadrático ajustado em função da eficiência de remoção (ER).....	63
TABELA 4.8 – Teste <i>t</i> Student de significância dos coeficientes do modelo quadrático ajustado em função da eficiência de corrente (EC).....	64

TABELA 4.9 – Valores de eficiência de remoção (ER), eficiência de corrente (EC), consumo energético, tempo necessário para remoção de 90 % dos íons $Pb(II)$ ($t_{90\%}$), concentração final de íons $Pb(II)$ após 90 minutos de eletrólise ($[Pb^{2+}]_{final}$) e coeficiente de transporte (k_m) obtidos para o reator eletroquímico operando em modo galvanostático ($-0,25$ A e 250 L h^{-1}) e potencioestático ($-0,90$ V vs. ECS e 250 L h^{-1})68

TABELA 4.10 – Valores das grandezas físicas utilizadas na equação (4.17), espessura do catodo de esponja de aço inoxidável e valor calculado de p69

TABELA B1 – Resumo da ANOVA com os dados obtidos usando o planejamento fatorial composto central para eficiência de remoção (ER).....99

TABELA B2 – Resumo da ANOVA com os dados obtidos usando o planejamento fatorial composto central para eficiência de corrente (EC).....99

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Classificação dos reatores eletroquímicos de acordo com a geometria e a fluidodinâmica (RAJESHWAR e IBAÑEZ, 1997).....	08
FIGURA 1.2 – Diferentes configurações de reatores de fluxo: a) “flow-through” e b) “flow-by” (KOENE e JANSSEN, 2001).....	09
FIGURA 1.3 – Curva de densidade de corrente em função do potencial para diferentes regiões de controle cinético.....	11
FIGURA 1.4 – Processos utilizados para remoção de metais eletrodepositados.....	12
FIGURA 3.1 – Representação esquemática do sistema de recirculação construído para remoção de íons Pb(II): 1) bombas, 2) medidores de vazão, 3) desvios, 4) eletrodo de referência (ECS) e 5) reator eletroquímico.....	28
FIGURA 3.2 – Foto frontal do sistema eletrolítico completo utilizado nos experimentos de remoção eletrolítica de Pb(II) de efluentes simulados.....	29
FIGURA 3.3 – Visão expandida do reator eletroquímico “flow-through”: 1) anodos, 2) membranas catiônicas, 3) promotores de turbulência e 4) esponja de aço inoxidável, fixada no compartimento catódico.....	30
FIGURA 3.4 – Foto da esponja de aço inoxidável fixada no compartimento catódico do reator eletroquímico “flow-through”.....	31
FIGURA 3.5 – Esquema do eletrodo de referência utilizado no reator eletroquímico.....	32

- FIGURA 3.6 – Fotos ilustrando as distintas etapas da montagem do reator eletroquímico: A) anodo de aço inoxidável, B) placa de condução do anolito, C) junta de silicone para vedação, D) membrana catiônica, E) promotor de turbulência, F) esponja de aço inoxidável e G) promotor de turbulência com o eletrodo de referência adaptado..... 33
- FIGURA 4.1 – Figuras mostrando (a) uma visão ampliada da esponja de aço inoxidável e (b) uma micrografia típica de uma das 10 fibras utilizadas para estimar a área superficial específica da esponja de aço inoxidável..... 38
- FIGURA 4.2 – Representação geométrica dos planejamentos fatoriais 2^2 41
- FIGURA 4.3 – Superfícies de respostas para eficiência de remoção (ER) ajustadas aos dados do planejamento fatorial completo 2^2 , utilizando esponjas de aço inoxidável de (a) menor (8,024 g) e (b) maior (18,004 g) massa, após 30 minutos de eletrólise..... 43
- FIGURA 4.4 – Superfícies de respostas para eficiência de corrente (EC) ajustadas aos dados do planejamento fatorial completo 2^2 , utilizando esponjas de aço inoxidável de (a) menor (8,024 g) e (b) maior (18,004 g) massa, após 30 minutos de eletrólise..... 46
- FIGURA 4.5 – Representação geométrica do planejamento composto central. Os pontos azuis representam o planejamento fatorial 2^2 . Os pontos vermelhos representam os novos pontos ortogonais (planejamento estrela)..... 47
- FIGURA 4.6 – Superfície de resposta gerada da equação 4.1 para a eficiência de remoção (ER) calculada após 30 minutos de eletrólise..... 51
- FIGURA 4.7 – Superfície de resposta gerada da equação 4.5 para a eficiência de corrente (EC), calculada após 30 minutos de eletrólise..... 53

- FIGURA 4.8 – Cronopotenciogramas obtidos para experimentos de remoção Pb(II) a partir da solução: NaNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + 50 mg L^{-1} de Pb(II) (pH 4,8), utilizando-se um reator eletroquímico operando em configuração “flow-through” com eletrodo de esponja de aço inoxidável e aplicando-se fluxo de 250 L h^{-1} e correntes de: (a) $-0,14 \text{ A}$, (b) $-0,24 \text{ A}$ e (c) $-0,31 \text{ A}$54
- FIGURA 4.9 – Concentração de Pb(II) normalizada vs. tempo de eletrólise aplicando-se uma corrente de $-0,14 \text{ A}$ e um fluxo de 250 L h^{-1} a uma esponja de aço inoxidável de um reator eletroquímico operando em configuração “flow-through”. Solução: NaNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + 50 mg L^{-1} de Pb(II) (pH 4,8).....56
- FIGURA 4.10 – Logaritmo neperiano da concentração normalizada de Pb(II) vs. tempo para 30 minutos de eletrólise correspondente à Figura 4.9.....57
- FIGURA 4.11 – Gráficos de resíduos do ajuste dos modelos quadrático para eficiências de (a) remoção (ER) e de (b) corrente (EC). Resíduo = observado – estimado.....62
- FIGURA 4.12 – Concentração de Pb(II) normalizada vs. tempo de eletrólise aplicando-se uma corrente de $-0,25 \text{ A}$ e um fluxo de 250 L h^{-1} (ponto ótimo) a uma esponja de aço inoxidável de um reator eletroquímico operando em configuração “flow-through”. Solução: NaNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + 50 mg L^{-1} de Pb(II) (pH 4,8)....65
- FIGURA 4.13 – Logaritmo neperiano da concentração normalizada de Pb(II) vs. tempo para 30 minutos de eletrólise correspondente à Figura 4.12.....66
- FIGURA A1 – (a) Concentração de Pb(II) normalizada vs. tempo para experimento de remoção eletrolítica de Pb(II) para o nível codificado (-1, -1) utilizado no planejamento fatorial completo 2^2 com esponja de aço inoxidável de menor massa; (b) Logaritmo neperiano da concentração normalizada de Pb(II) vs. tempo para 30 minutos de eletrólise; Solução: NaNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + 50 mg L^{-1} de Pb(II); (pH 4,8).....80

FIGURA A2 – (a) Concentração de Pb(II) normalizada vs. tempo para experimento de remoção eletrolítica de Pb(II) para o nível codificado (+1, -1) utilizado no planejamento fatorial completo 2^2 com esponja de aço inoxidável de menor massa; (b) Logaritmo neperiano da concentração normalizada de Pb(II) vs. tempo para 30 minutos de eletrólise; Solução: NaNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + 50 mg L^{-1} de Pb(II); (pH 4,8).....81

FIGURA A3 – (a) Concentração de Pb(II) normalizada vs. tempo para experimento de remoção eletrolítica de Pb(II) para o nível codificado (-1, +1) utilizado no planejamento fatorial completo 2^2 com esponja de aço inoxidável de menor massa; (b) Logaritmo neperiano da concentração normalizada de Pb(II) vs. tempo para 30 minutos de eletrólise; Solução: NaNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + 50 mg L^{-1} de Pb(II); (pH 4,8).....82

FIGURA A4 – (a) Concentração de Pb(II) normalizada vs. tempo para experimento de remoção eletrolítica de Pb(II) para o nível codificado (+1, +1) utilizado no planejamento fatorial completo 2^2 com esponja de aço inoxidável de menor massa; (b) Logaritmo neperiano da concentração normalizada de Pb(II) vs. tempo para 30 minutos de eletrólise; Solução: NaNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + 50 mg L^{-1} de Pb(II); (pH 4,8).....83

FIGURA A5 – (a) Concentração de Pb(II) normalizada vs. tempo para experimento de remoção eletrolítica de Pb(II) para o nível codificado (-1, -1) utilizado no planejamento fatorial completo 2^2 com esponja de aço inoxidável de maior massa; (b) Logaritmo neperiano da concentração normalizada de Pb(II) vs. tempo para 30 minutos de eletrólise; Solução: NaNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + 50 mg L^{-1} de Pb(II); (pH 4,8).....84

FIGURA A6 – (a) Concentração de Pb(II) normalizada vs. tempo para experimento de remoção eletrolítica de Pb(II) para o nível codificado (+1, -1) utilizado no planejamento fatorial completo 2^2 com esponja de aço inoxidável de maior massa; (b) Logaritmo neperiano da concentração normalizada de Pb(II) vs. tempo para 30 minutos de eletrólise; Solução: NaNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + 50 mg L^{-1} de Pb(II); (pH 4,8).....85

FIGURA A7 – (a) Concentração de Pb(II) normalizada vs. tempo para experimento de remoção eletrolítica de Pb(II) para o nível codificado (-1, +1) utilizado no planejamento fatorial completo 2^2 com esponja de aço inoxidável de maior massa; (b) Logaritmo neperiano da concentração normalizada de Pb(II) vs. tempo para 30 minutos de eletrólise; Solução: NaNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + 50 mg L^{-1} de Pb(II); (pH 4,8).....86

FIGURA A8 – (a) Concentração de Pb(II) normalizada vs. tempo para experimento de remoção eletrolítica de Pb(II) para o nível codificado (+1, +1) utilizado no planejamento fatorial completo 2^2 com esponja de aço inoxidável de maior massa; (b) Logaritmo neperiano da concentração normalizada de Pb(II) vs. tempo para 30 minutos de eletrólise; Solução: NaNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + 50 mg L^{-1} de Pb(II); (pH 4,8).....87

FIGURA A9 – (a) Concentração de Pb(II) normalizada vs. tempo para experimento de remoção eletrolítica de Pb(II) para o nível codificado (-1, -1) utilizado no planejamento fatorial composto central; (b) Logaritmo neperiano da concentração normalizada de Pb(II) vs. tempo para 30 minutos de eletrólise; Solução: NaNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + 50 mg L^{-1} de Pb(II); (pH 4,8).....88

FIGURA A10 – (a) Concentração de Pb(II) normalizada vs. tempo para experimento de remoção eletrolítica de Pb(II) para o nível codificado (-1,41, 0) utilizado no planejamento fatorial composto central; (b) Logaritmo neperiano da concentração normalizada de Pb(II) vs. tempo para 30 minutos de eletrólise; Solução: NaNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + 50 mg L^{-1} de Pb(II); (pH 4,8).....89

FIGURA A11 – (a) Concentração de Pb(II) normalizada vs. tempo para experimento de remoção eletrolítica de Pb(II) para o nível codificado (-1, +1) utilizado no planejamento fatorial composto central; (b) Logaritmo neperiano da concentração normalizada de Pb(II) vs. tempo para 30 minutos de eletrólise; Solução: NaNO_3 0,10 mol L⁻¹ + H_3BO_3 0,10 mol L⁻¹ + 50 mg L⁻¹ de Pb(II); (pH 4,8)..... 90

FIGURA A12 – (a) Concentração de Pb(II) normalizada vs. tempo para experimento de remoção eletrolítica de Pb(II) para o nível codificado (0, -1,41) utilizado no planejamento fatorial composto central; (b) Logaritmo neperiano da concentração normalizada de Pb(II) vs. tempo para 30 minutos de eletrólise; Solução: NaNO_3 0,10 mol L⁻¹ + H_3BO_3 0,10 mol L⁻¹ + 50 mg L⁻¹ de Pb(II); (pH 4,8)..... 91

FIGURA A13 – (a) Concentração de Pb(II) normalizada vs. tempo para experimento de remoção eletrolítica de Pb(II) para o nível codificado (+1, -1) utilizado no planejamento fatorial composto central; (b) Logaritmo neperiano da concentração normalizada de Pb(II) vs. tempo para 30 minutos de eletrólise; Solução: NaNO_3 0,10 mol L⁻¹ + H_3BO_3 0,10 mol L⁻¹ + 50 mg L⁻¹ de Pb(II); (pH 4,8)..... 92

FIGURA A14 – (a) Concentração de Pb(II) normalizada vs. tempo para experimento de remoção eletrolítica de Pb(II) para o nível codificado (+1, +1) utilizado no planejamento fatorial composto central; (b) Logaritmo neperiano da concentração normalizada de Pb(II) vs. tempo para 30 minutos de eletrólise; Solução: NaNO_3 0,10 mol L⁻¹ + H_3BO_3 0,10 mol L⁻¹ + 50 mg L⁻¹ de Pb(II); (pH 4,8)..... 93

FIGURA A15 – (a) Concentração de Pb(II) normalizada vs. tempo para experimento de remoção eletrolítica de Pb(II) para o nível codificado (0, +1,41) utilizado no planejamento fatorial composto central; (b) Logaritmo neperiano da concentração normalizada de Pb(II) vs. tempo para 30 minutos de eletrólise; Solução: NaNO_3 0,10 mol L⁻¹ + H_3BO_3 0,10 mol L⁻¹ + 50 mg L⁻¹ de Pb(II); (pH 4,8)..... 94

- FIGURA A16 – (a) Concentração de Pb(II) normalizada vs. tempo para experimento de remoção eletrolítica de Pb(II) para o nível codificado (+1,41, 0) utilizado no planejamento fatorial composto central; (b) Logaritmo neperiano da concentração normalizada de Pb(II) vs. tempo para 30 minutos de eletrólise; Solução: NaNO_3 0,10 mol L⁻¹ + H_3BO_3 0,10 mol L⁻¹ + 50 mg L⁻¹ de Pb(II); (pH 4,8)..... 95
- FIGURA A17 – (a) Concentração de Pb(II) normalizada vs. tempo para experimento de remoção eletrolítica de Pb(II) para o nível codificado (0, 0) utilizado no planejamento fatorial composto central; (b) Logaritmo neperiano da concentração normalizada de Pb(II) vs. tempo para 30 minutos de eletrólise; Solução: NaNO_3 0,10 mol L⁻¹ + H_3BO_3 0,10 mol L⁻¹ + 50 mg L⁻¹ de Pb(II); (pH 4,8)..... 96
- FIGURA A18 – (a) Concentração de Pb(II) normalizada vs. tempo para experimento de remoção eletrolítica de Pb(II) para o nível codificado (0, 0) utilizado no planejamento fatorial composto central; (b) Logaritmo neperiano da concentração normalizada de Pb(II) vs. tempo para 30 minutos de eletrólise; Solução: NaNO_3 0,10 mol L⁻¹ + H_3BO_3 0,10 mol L⁻¹ + 50 mg L⁻¹ de Pb(II); (pH 4,8)..... 97
- FIGURA A19 – (a) Concentração de Pb(II) normalizada vs. tempo para experimento de remoção eletrolítica de Pb(II) para o nível codificado (0, 0) utilizado no planejamento fatorial composto central; (b) Logaritmo neperiano da concentração normalizada de Pb(II) vs. tempo para 30 minutos de eletrólise; Solução: NaNO_3 0,10 mol L⁻¹ + H_3BO_3 0,10 mol L⁻¹ + 50 mg L⁻¹ de Pb(II); (pH 4,8)..... 98

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	01
1.1. Metais tóxicos e o meio ambiente	01
1.2. Chumbo: Aplicações e recuperação	04
1.3. Tecnologia eletroquímica	06
1.3.1. Reatores eletroquímicos e eletrodos tridimensionais	07
1.3.2. Deposição catódica e cinética de reações de eletrodo	10
1.3.3. Parâmetros quantitativos utilizados para avaliação do desempenho de um reator eletroquímico	12
1.3.4. Reatores eletroquímicos em modo de recirculação	14
1.4. Planejamento fatorial: uma ferramenta para otimização experimental	17
1.5. Objetivos	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1. Células eletroquímicas de fluxo com catodos tridimensionais porosos	19
3. MATERIAL E MÉTODOS	25
3.1. Soluções eletrolíticas	25
3.2. Equipamentos	26
3.3. Estimativa da área superficial específica da esponja de aço inoxidável	26

3.4. Reator eletroquímico de fluxo utilizado na remoção de Pb(II) de efluentes simulados.....	27
3.4.1. Célula eletroquímica “flow-through”	30
3.5. Determinação da concentração de íons Pb(II) nas soluções submetidas à eletrólise.....	34
3.6. Planejamentos fatoriais e Análise de Variância.....	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1. Determinação dos parâmetros físicos da esponja de aço inoxidável utilizada como catodo.....	37
4.2. Estudo e otimização do processo de remoção eletrolítica de Pb(II) de efluentes simulados utilizando planejamentos fatoriais.....	39
4.2.1. Planejamentos fatoriais completos 2 ²	40
4.2.2. Planejamento fatorial composto central.....	47
4.3. Validação dos modelos quadráticos desenvolvidos.....	58
4.4. Análise da eficiência da célula eletroquímica.....	64
5. CONCLUSÕES.....	70
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72
APÊNDICE A.....	80
APÊNDICE B.....	99

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. METAIS TÓXICOS E O MEIO AMBIENTE

O grande aumento da atividade industrial, aliado a necessidade em se buscar novas tecnologias, tem gerado preocupações com relação à proteção do ambiente. Desta forma, a manutenção da qualidade dos recursos hídricos e do ambiente em geral, tem despertado crescente interesse, pois, devido ao crescimento industrial, houve também um aumento na emissão de resíduos tóxicos. Neste contexto, nos últimos anos vem se presenciando o surgimento e consolidação de novas tecnologias visando o tratamento destes resíduos tóxicos. Paralelamente, órgãos de regulamentação têm pressionado cada vez mais indústrias a reduzirem seus limites de emissão de poluentes e, desta forma, esforços têm sido realizados para redução de fontes de poluentes e aumento na eficiência de tratamento destes resíduos (BERTAZZOLI *et al.* 1997).

Dentre diversos tipos de resíduos gerados, tem se destacado os que contêm metais “pesados”, devido à sua alta toxicidade. Segundo DUFFUS (2002), o termo metal pesado é muito impreciso e usado indiscriminadamente para se referir ao elemento e seus compostos. Ademais, o termo está baseado na categorização por densidade, que é raramente uma propriedade biologicamente significativa. Apesar do termo metal tóxico também ser impreciso, será adotado nesta dissertação, visto que dá maior ênfase à toxicidade do elemento. Os metais tóxicos não oferecem somente riscos potenciais aos humanos, porém também a outras formas de vida. Segundo BAIRD (2006), os metais tóxicos são perigosos nas suas formas catiônicas e também quando ligados a cadeias curtas de átomos de carbono. Do ponto de vista bioquímico, o mecanismo de ação tóxica vem da forte afinidade dos cátions metálicos pelo enxofre (grupos sulfidríla, SH), que ocorrem comumente em enzimas que controlam a velocidade de reações metabólicas.

Geralmente, os metais tóxicos entram em canais de água via descarga de efluentes provenientes de processos industriais. A purificação de soluções diluídas contendo metais tóxicos tem sido exaustivamente investigada, já que causam grandes danos ambientais. Portanto, muitas técnicas experimentais têm sido empregadas para este fim, tais como: precipitação, troca iônica, eletrocoagulação, osmose reversa, eletrodialise e eletrólise (KURNIAWAN *et al.*, 2006).

Precipitação é o método mais comumente utilizado para a remoção de metais tóxicos de efluentes aquosos a níveis de mg L^{-1} , através da formação de hidróxidos e sais insolúveis destes íons (BENEFIELD e MORGAN, 1999). Após ajuste do pH destes efluentes a altos valores ($\text{pH} \geq 11$), os íons metálicos dissolvidos são convertidos a uma fase sólida insolúvel via reação química. Entretanto, a eficiência deste processo é afetada em baixos valores de pH e na presença de outros sais (íons). O maior inconveniente deste método de tratamento é a lama gerada após a separação da fase sólida (LANZA *et al.*, 2000). A equação química geral que representa a remoção de íons metálicos tóxicos via precipitação é a seguinte (WANG *et al.*, 2004):



onde M^{2+} representa os íons metálicos dissolvidos, OH^{-} o agente precipitante e $\text{M}(\text{OH})_2\downarrow$ o hidróxido metálico insolúvel.

A eliminação de compostos inorgânicos também pode ser obtida por troca iônica, a qual tem sido bem sucedida na indústria para a remoção de íons metálicos tóxicos de efluentes (DABROWSKI *et al.*, 2004). Embora este método tenha um custo relativamente alto quando comparado a outros métodos, permite reduzir a concentração destes íons a níveis de mg L^{-1} para grandes volumes de efluentes (AHLUWALIA e GOYAL, 2007). Um trocador iônico (resina trocadora) é um sólido capaz de trocar cátions ou ânions com as vizinhanças. Estas resinas possuem grupos funcionais ácidos, geralmente ácidos sulfônicos, que interagem (interações físico-químicas) com os íons metálicos, removendo-os do meio. Este processo pode ser representado, de forma geral, pela seguinte equação química:



onde ($-RSO^{3-}$) representa o grupo aniônico atacado da resina trocadora, M^{n+} o cátion metálico e n o coeficiente estequiométrico da equação, o qual é dependente do estado de oxidação do íon metálico (DABROWSKI *et al.*, 2004). A desvantagem deste método é que não permite tratar efluentes concentrados, visto que nestas condições a matriz é facilmente imobilizada por orgânicos ou outros íons presentes no efluente. Além disso, a troca iônica não é seletiva e também é altamente dependente de variações do pH da solução (AHLUWALIA e GOYAL, 2007).

Já a eletrocoagulação usa corrente elétrica para remoção de íons metálicos de soluções aquosas. Este método consiste em um tratamento eficaz para remoção de metais dissolvidos. Os íons presentes são mantidos em solução por cargas elétricas; quando estes íons e outras partículas carregadas são neutralizados com íons de cargas elétricas opostas, se desestabilizam e precipitam em uma forma estável (AHLUWALIA e GOYAL, 2007).

A osmose reversa e eletrodialise utilizam membranas semipermeáveis para remoção de íons metálicos de soluções diluídas. Na eletrodialise, membranas seletivas são colocadas entre os eletrodos de células eletroquímicas. Quando uma corrente elétrica contínua é forçada a circular entre os eletrodos, os íons metálicos migram, permitindo sua recuperação (AHLUWALIA e GOYAL, 2007).

Os processos eletroquímicos como eletrodialise e eletrólise são mais vantajosos quando comparados aos métodos de precipitação, pois eliminam o inconveniente da geração de lama, além da alta eficiência e possibilidade de recuperação do metal puro (SOLISIO *et al.*, 1999).

Devido à alta toxicidade de alguns metais, seus limites de concentrações em água potável são restritos a poucos $\mu\text{g L}^{-1}$ (BERTAZZOLI *et al.*, 1997), justificando assim o grande número de estudos encontrados na literatura utilizando métodos eletroquímicos. Os métodos eletroquímicos são muito utilizados no tratamento de efluentes industriais contendo íons chumbo, pois o tratamento químico não se mostrou eficaz, devido à necessidade de se atingir o limite de concentração permitido, o qual é igual a $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ (RESOLUÇÃO CONAMA N° 357, 2005).

1.2. CHUMBO: APLICAÇÕES E RECUPERAÇÃO

Chumbo e seu dióxido são extensivamente usados em baterias chumbo-ácido, ligas para soldas, metais de tipografia e metais antifricção. É um ótimo absorvente de radiação, usado em proteções contra raios X e em reatores nucleares. A utilização de chumbo em muitos setores tem diminuído, devido às preocupações ambientais e a expansão industrial automobilística, a qual utiliza chumbo como antidetonante (DANIEL *et al.*, 2003).

Porém, a maior aplicação do chumbo é destinada à fabricação de baterias chumbo-ácido. Chumbo é particularmente adequado para baterias devido à boa condutividade elétrica, resistência à corrosão e reação reversível entre óxido de chumbo e ácido sulfúrico. A maioria das baterias chumbo-ácido é utilizada com o propósito de dar partida, iluminação e ignição em veículos automotivos (as chamadas baterias automotivas do tipo SLI – “Starting, Lightning and Ignition”). Há também baterias chumbo-ácido usadas para fornecer energia elétrica ininterruptamente, as quais são extremamente úteis para hospitais, companhias telefônicas etc (GASPAROTTO, 2005).

Os principais componentes de baterias chumbo-ácido (tipo SLI) são:

- Massa ativa ou pasta de chumbo, formado por um catodo de chumbo metálico e um anodo de dióxido de chumbo (PbO_2);
- Pontes conectoras formadas por ligas chumbo-antimônio e chumbo-cálcio, contendo quantidades ínfimas de aditivos;
- Eletrólitos nos quais as grades de chumbo-antimônio estão imersas e;
- Caixa suporte, geralmente feita de polipropileno.

Devido à facilidade de recuperação e o baixo custo energético em comparação à extração mineral, o chumbo tem sido amplamente reciclado (DANIEL *et al.*, 2003). No Brasil, a produção de baterias chumbo-ácido é de aproximadamente 15 milhões de unidades, podendo gerar 15 mil toneladas de chumbo recuperado (FONTANETTI, 2003). Desta forma, novas exigências dos órgãos brasileiros de controle ambiental para a coleta e reciclagem de baterias exauridas (RESOLUÇÃO CONAMA N^o 257, 1999) fizeram com que a maioria dos produtores de baterias chumbo-ácido estabelecessem metas de aumentar o percentual de utilização de

chumbo recuperado. Isto fez com que muitos produtores de baterias chumbo-ácido estabelecessem metas para atingir percentuais de reciclagem de baterias exauridas próximas a 100% (FERRACIN *et al.*, 2002).

Uma técnica bastante utilizada para recuperação de chumbo é a pirometalúrgica, mas com a desvantagem de emissão de quantidades apreciáveis de particulados de chumbo e óxidos de enxofre na atmosfera (FERRACIN *et al.*, 2002). Este processo pode, também, causar a contaminação de águas e solos.

O método mais conhecido de controle de poluição atmosférica por chumbo é o de filtração por bombeamento de um volume determinado de ar para posterior análise dos filtros (U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1987). Este método é utilizado por órgãos oficiais de vários países para o controle da poluição do ar em zonas urbanas e industriais, mas em razão de dificuldades operacionais, freqüentemente registra-se a poluição em um número reduzido de pontos de monitoramento. Uma alternativa ao acima descrito é o estudo das Precipitações Sólidas Atmosféricas (PSA), através de uma abordagem geoquímica. Entretanto, o uso prolongado desta metodologia não tem atendido as exigências da legislação ambiental vigente (SANHUEZA, 2003).

Desta forma, técnicas eletroquímicas estão sendo amplamente estudadas, pois oferecem um eficiente meio de controle da poluição à medida que promove a remoção de íons de metais tóxicos via reações de redox. A principal vantagem dos métodos eletroquímicos, portanto, como já mencionado, diz respeito à compatibilidade ambiental, pois o reagente principal, o elétron, é um “reagente limpo”. Segundo JÜNTNER *et al.* (2000), os métodos eletroquímicos oferecem os seguintes atrativos:

- Versatilidade – oxidação e redução direta ou indireta em extensas faixas de concentração e tratamento de pequenos a grandes volumes (de microlitros a milhões de litros);
- Eficiência energética – processos eletroquímicos geralmente requerem temperaturas mais baixas que processos não eletroquímicos;
- Custo efetivo – construções de células e equipamentos periféricos são geralmente simples e baratos e;
- Amenabilidade e automação – variáveis inerentes ao sistema eletroquímico, como por exemplo, potencial de eletrodo e densidade de corrente são particularmente convenientes, pois facilitam o processo de automação;

- Pureza – os metais recuperados são de alta pureza, uma vez que o processo a potencial controlado é extremamente seletivo.

Entretanto, para processos eletroquímicos em que os íons metálicos estão presentes em soluções diluídas, o uso de eletrodo convencional plano se mostra ineficaz devido à lenta cinética de transferência de massa, acarretando em baixa eficiência de corrente e alto consumo energético (RUOTOLO, 2003).

1.3. TECNOLOGIA ELETROQUÍMICA

Visto que a tecnologia eletroquímica combina a recuperação do metal na sua forma pura, sem a geração de lodo, uma vez que o único reagente utilizado é o elétron, esta técnica via reação redox é vantajosa. Além destas características citadas, a tecnologia eletroquímica apresenta outras vantagens (WALSH, 2001):

- Controle efetivo da taxa de transferência de elétrons (densidade de corrente);
- Uso de condições brandas de temperatura e pressão;
- Deposição seletiva de um metal em misturas de íons metálicos pode ser alcançada, controlando o potencial de deposição.

Apesar destas vantagens citadas, a tecnologia eletroquímica pode apresentar as seguintes desvantagens (WALSH, 2001):

- Experiência em eletroquímica industrial de larga escala pouco difundida entre os industriais;
- Reações químicas, corrosão, adsorção etc. sobre as superfícies dos eletrodos, podendo causar complicações;
- Danos a eletrodos e membranas, como por exemplo, corrosão podendo restringir o desempenho e a vida útil do sistema.

1.3.1. REATORES ELETROQUÍMICOS E ELETRODOS TRIDIMENSIONAIS

Como mencionado anteriormente, dispositivos eletroquímicos convencionais, os quais utilizam eletrodos planos possuem limitações, devido à lenta cinética de transferência de massa para o tratamento de efluentes contendo concentrações relativamente baixas de íons metálicos. Neste contexto, a utilização de reatores eletroquímicos com catodos tridimensionais se torna interessante, visto que as grandes áreas ativas destes eletrodos permitem a operação destes dispositivos com baixas densidades de corrente na interface eletrólito/eletrodo, porém com uma densidade de corrente relativamente alta por unidade de volume da célula (DOHERTY *et al.*, 1996) e, quando aliada à recirculação de eletrólito, promovem melhoras no coeficiente de transporte de massa (WIDNER *et al.*, 1998). Portanto, a utilização de reatores eletroquímicos com eletrodos tridimensionais vem crescendo nos últimos anos e diversas configurações vêm sendo estudadas para a redução eletroquímica de íons metálicos. A Figura 1.1 mostra a classificação de diferentes eletrodos e reatores eletroquímicos que tem sido empregado na remoção de íons metálicos (RAJESHWAR e IBAÑEZ, 1997).

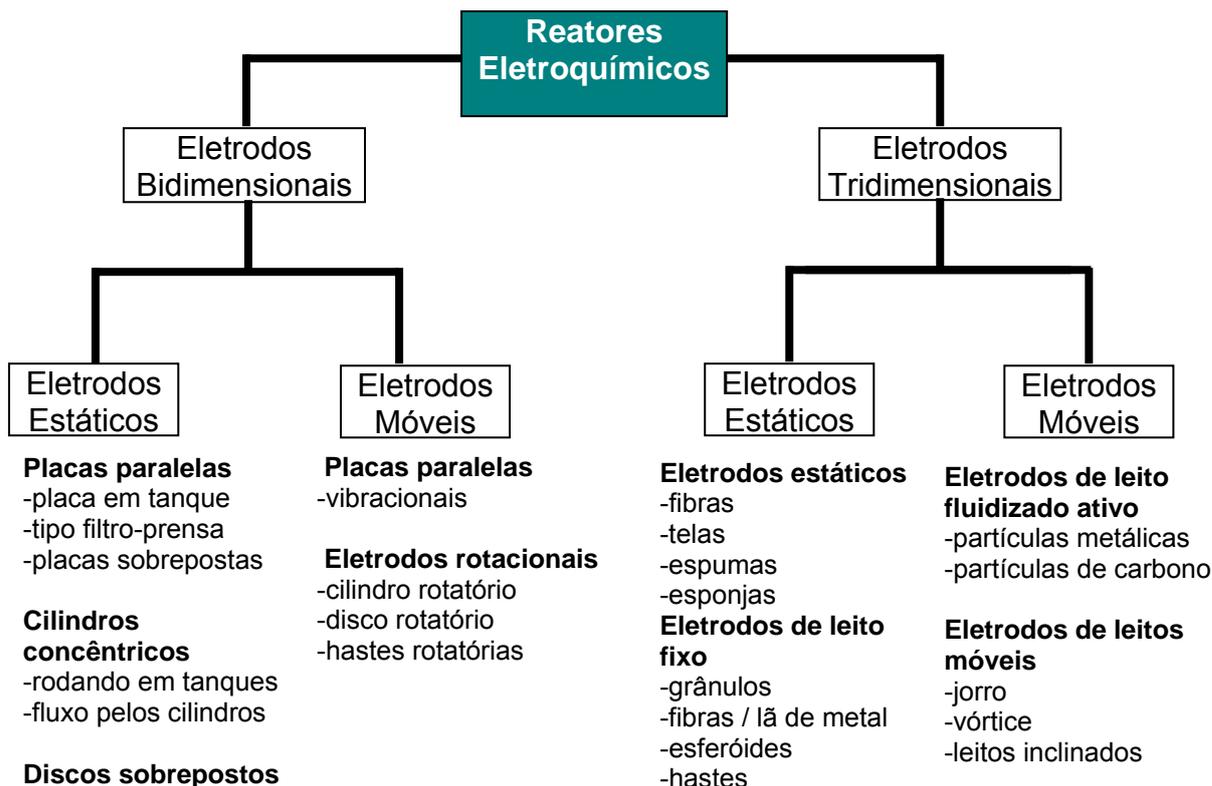


FIGURA 1.1 – Classificação dos reatores eletroquímicos de acordo com a geometria e a fluidodinâmica (RAJESHWAR e IBAÑEZ, 1997).

Uma outra classificação de reatores eletroquímicos é baseada na direção do fluxo de eletrólito em relação ao fluxo de corrente. A Figura 1.2 ilustra as duas possíveis configurações, baseadas nas direções relativas dos fluxos de eletrólito e corrente elétrica. Segundo esta classificação, portanto, duas configurações de reatores eletroquímicos com eletrodos tridimensionais são conhecidas (KOENE e JANSSEN, 2001):

- “Flow-through”, onde a direção do fluxo de eletrólito é paralela à direção da corrente elétrica e;
- “Flow-by”, na qual a direção do fluxo de eletrólito é perpendicular à direção da corrente elétrica fornecida.

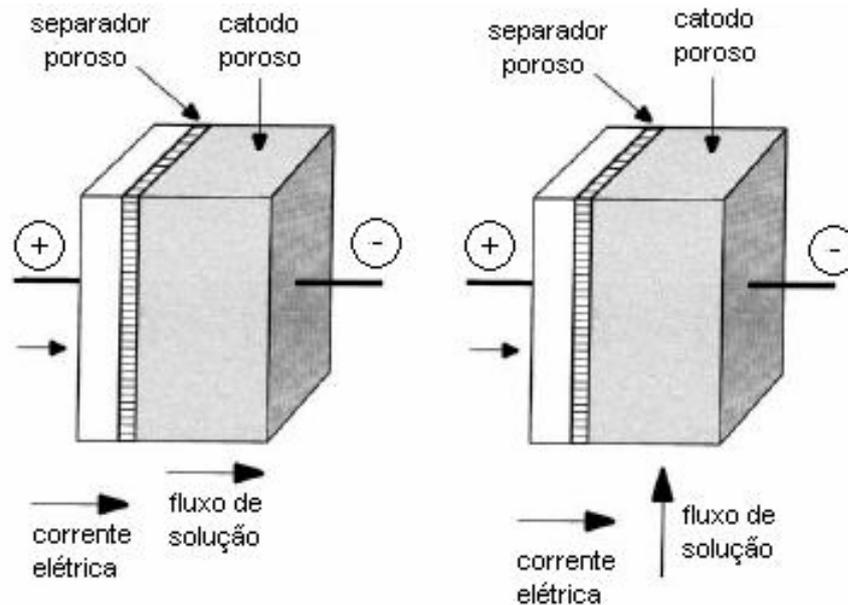


FIGURA 1.2 – Diferentes configurações de reatores de fluxo: a) “flow-through” e b) “flow-by” (KOENE e JANSSEN, 2001).

Segundo RAJESHWAR e IBAÑEZ (1997), reatores tipo “flow-by” proporcionam maiores tempos de residência e conversões por passada, além de apresentarem distribuição de potencial/corrente mais uniforme. Entretanto, reatores “flow-through” são amplamente utilizados, pois a espessura do leito é limitada pela distribuição irregular de potencial e corrente, o que concentra a maior parte da reação em uma pequena região próxima ao contra-eletrodo.

Os reatores eletroquímicos podem operar sob modo galvanostático, ou seja, a corrente é mantida constante ou no modo potenciostático, onde o potencial é mantido em valor constante. Em modo galvanostático, o processo de remoção de íons metálicos é, geralmente, mais rápido. Entretanto, o modo potenciostático é mais seletivo, visto que o melhor potencial é escolhido e mantido durante o processo de remoção, além de permitir também a maximização da eficiência de corrente, minimizando, portanto, a ocorrência de reações indesejáveis como desprendimento de hidrogênio e redução de oxigênio (STANKOVIC e WRAGG, 1995).

Entre as diversas características requeridas para reatores eletroquímicos, destacam-se as seguintes (WALSH, 2001):

- Grandes áreas ativas de eletrodos por unidade de volume do reator, conferindo assim altos valores de conversão, mesmo que para baixas concentrações da espécie de interesse;
- Controle efetivo do potencial e de sua distribuição pelo eletrodo;

- Altos valores de eficiência de corrente, minimizando problemas com reações paralelas e, desta forma, provendo boa eficiência energética;
- Devido à baixa concentração do reagente, as condições devem ser tais que a reação seja controlada por transporte de massa. É importante que se maximize a taxa de transferência de massa fazendo com que haja um movimento relativo entre o eletrólito e o eletrodo e;
- Baixo potencial de célula, com o objetivo de minimizar o consumo energético.

1.3.2. DEPOSIÇÃO CATÓDICA E CINÉTICA DE REAÇÕES DE ELETRODO

A remoção de íons metálicos de efluentes aquosos é baseada na deposição catódica do metal na superfície do eletrodo, isto é:



e a velocidade de transferência de elétrons pode ser descrita pela equação de Butler-Volmer (BOCKRIS *et al.*, 2002), a qual relaciona a densidade de corrente na célula com o sobrepotencial:

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_a n F}{R T} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c n F}{R T} \eta\right) \right] \quad (1.4)$$

onde i_0 é conhecida como densidade de corrente de troca, n o número de elétrons envolvidos na reação, α_a e α_c os coeficientes de transferência para as reações anódica e catódica, respectivamente, η o sobrepotencial aplicado, F a constante de Faraday (96.485 A s mol⁻¹), R a constante dos gases e T a temperatura absoluta (K).

Para valores de sobrepotenciais muito positivos ou muito negativos, o segundo termo da equação (1.4) pode ser desprezado e, quanto maior seu valor, maior a velocidade de reação, até que haja um esgotamento das espécies ativas na superfície do eletrodo e, neste ponto, o processo começa a ser controlado por

transporte de massa, ou seja, a velocidade do processo estará limitada pela velocidade com que espécies eletroativas chegam à superfície do eletrodo. O processo de transporte de massa ocorre devido à (BARD e FAULKNER, 2001):

- Difusão: movimento espontâneo das espécies em solução de regiões de alta concentração para regiões de baixa concentração (gradientes de potencial químico);
- Convecção: movimento forçado, gerado por agitação ou rotação da solução, favorecendo o transporte de espécies até a superfície do eletrodo e;
- Migração: movimento de partículas carregadas sob influência de um campo elétrico.

A Figura 1.3 mostra uma curva típica de densidade de corrente em função do potencial. Nela podem ser observadas as três diferentes zonas de controle cinético. Para a região de baixos valores de sobrepotencial o processo está sob controle de transferência de elétrons, enquanto que para regiões de altos valores de sobrepotenciais, o processo atinge sua maior velocidade. Já em valores intermediários de corrente, o processo está sob controle misto, ou seja, tanto a transferência de massa quanto a transferência de carga exercem influência sobre a velocidade do processo (PLETCHER e WALSH, 1990).

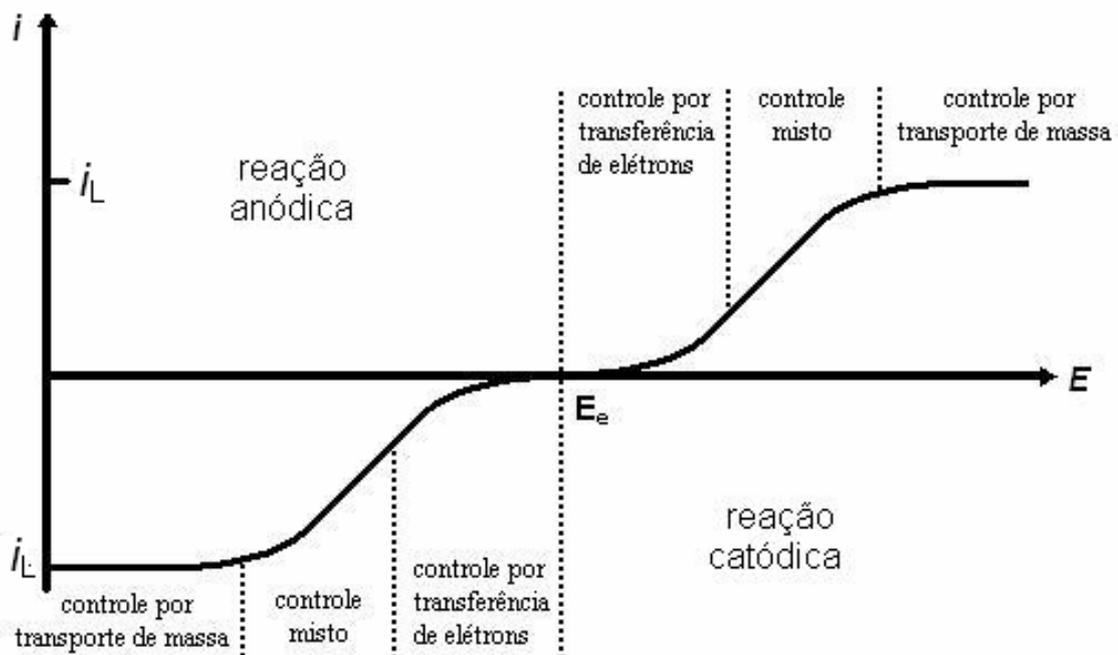


FIGURA 1.3 – Curva de densidade de corrente em função do potencial para diferentes regiões de controle cinético.

Portanto, o ideal seria que o sistema operasse na condição de densidade de corrente limite, visto que nesta condição, o processo atinge a maior velocidade, ou seja, maiores taxas de conversão.

Segundo WALSH e READE (1994), em potenciais próximos ao potencial formal de redução do íon de interesse, os depósitos são normalmente compactos e em potenciais mais negativos os depósitos se tornam cada vez mais rugosos. Portanto, dependendo do uso a qual se destinam os metais recuperados, opta-se por depósitos mais compactos ou mais rugosos. A Figura 1.4 mostra esquematicamente as distintas formas de remoção de metais eletrodepositados na superfície de eletrodos, para reutilização e reciclagem (RAJESHWAR e IBAÑES, 1997).

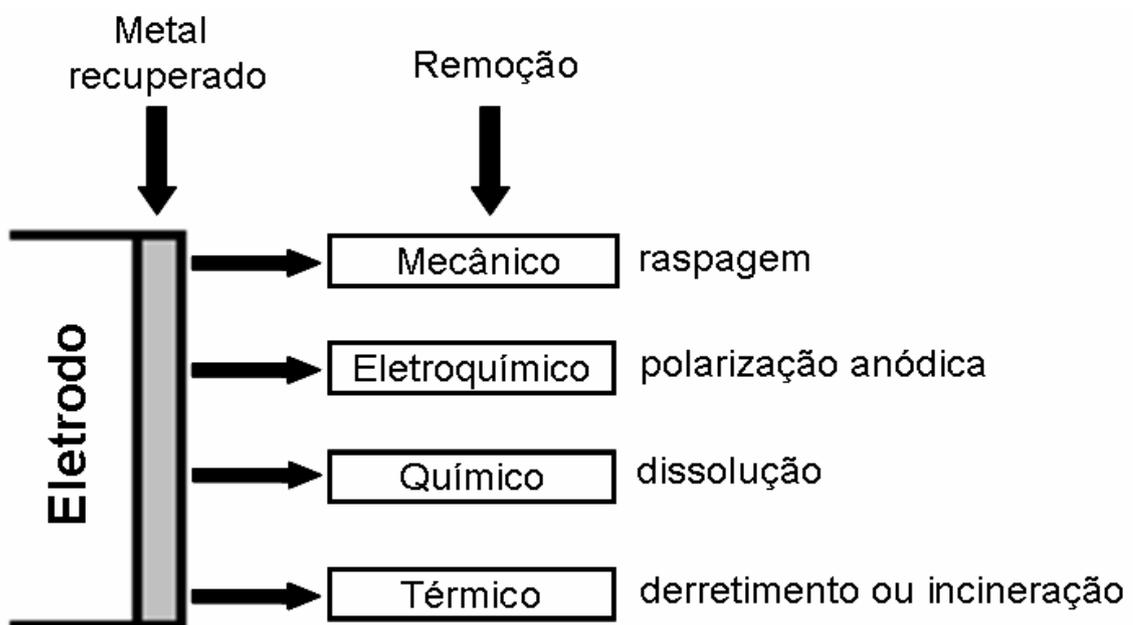


FIGURA 1.4 – Processos utilizados para remoção de metais eletrodepositados.

1.3.3. PARÂMETROS QUANTITATIVOS UTILIZADOS PARA AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE UM REATOR ELETROQUÍMICO

Vários parâmetros podem ser utilizados para avaliar o desempenho de um reator eletroquímico, dentre os quais destacam-se a eficiência de corrente (EC), o consumo energético (CE) e o coeficiente de transporte de massa (k_m).

A eficiência de corrente expressa o rendimento do reator eletroquímico, sendo a razão entre a carga utilizada para a redução de íons metálicos e a carga total fornecida, no caso de um processo catódico. Em outras palavras, é a razão entre a quantidade de íons metálicos reduzidos e a quantidade de íons metálicos que teriam sido reduzidos se toda carga aplicada ao reator fosse utilizada para redução, ou seja, de acordo com as leis de Faraday. Então, segundo DUTRA *et al.* (2000):

$$EC = \frac{n F V [C(0) - C(f)]}{\int_0^t I(t) dt} \cdot 100(\%) \quad (1.5)$$

onde n é o número de elétrons, F a constante de Faraday ($96.485 \text{ A s mol}^{-1}$), V o volume de eletrólito (L), $C(0)$ a concentração inicial do íon metálico (mol L^{-1}), $C(f)$ a concentração final do íon metálico (mol L^{-1}), I a corrente aplicada (modo galvanostático) ou gerada (modo potencioestático) (A) e t o tempo (s).

O consumo energético expressa a quantidade de energia utilizada no processo para obter-se uma unidade de massa do produto, e escrita em função da eficiência de corrente, tem-se:

$$CE = \Delta U \frac{n F}{3.600 M EC} (\text{W h kg}^{-1}) \quad (1.6)$$

onde ΔU é o potencial de célula (V), M a massa molar do íon metálico (kg mol^{-1}) e 3600 o fator de conversão de hora para segundo.

Considerando uma reação sob controle de transporte de massa, a velocidade máxima da reação é dada pela seguinte relação (PLETCHER *et al.*, 1991a):

$$I_L = n F k_m A C^* \quad (1.7)$$

sendo I_L a corrente limite aplicada (modo galvanostático) ou gerada (modo potencioestático), n o número de elétron envolvidos no processo, F a constante de Faraday ($96.485 \text{ A s mol}^{-1}$), k_m o coeficiente de transporte de massa (m s^{-1}), A a área

do eletrodo (m^2) e C^* a concentração ($mol\ m^{-3}$). Utilizando eletrodos tridimensionais, a área ativa por unidade de volume do eletrodo, A_e é:

$$A_e = \frac{A}{V_e} \quad (1.8)$$

onde V_e é o volume do eletrodo tridimensional. Então, o coeficiente de transporte de massa pode ser definido, substituindo a equação (1.8) na equação (1.7), resultando em:

$$k_m A_e = \frac{I_L}{nFC^* V_e} \quad (1.9)$$

Portanto, o produto $k_m A_e$ dá um indicativo do desempenho do sistema, visto que este produto é diretamente proporcional a corrente limite (velocidade máxima da reação) e, como A_e é praticamente constante, k_m deve ser maximizado para alcançar maiores conversões no reator.

1.3.4. REATORES ELETROQUÍMICOS EM MODO DE RECIRCULAÇÃO

Assumindo que a reação segue uma etapa elementar e, portanto, apresenta uma reação de pseudo-primeira ordem, a concentração do reagente decairá de um valor inicial $C(0)$ para um valor $C(t)$ em um tempo t . Para um reator de batelada simples, a taxa de variação da concentração segue a seguinte relação (PLETCHER e WALSH, 1990):

$$\frac{dC(t)}{dt} = -kC(t) \quad (1.10)$$

Como corrente é definida como a quantidade de carga dq fluindo por unidade de tempo, ou seja:

$$I(t) = \frac{dq}{dt} \quad (1.11)$$

sendo a corrente em ampere (A), a carga em coulomb (C) e o tempo em segundo (s), a combinação da equação (1.11) com a lei de Faraday:

$$q = nFN \quad (1.12)$$

onde n é número de elétrons e N a quantidade de matéria envolvida na reação, resulta em:

$$I(t) = \frac{dq}{dt} = nF \frac{dN}{dt} \quad (1.13)$$

Visto que a concentração é igual a quantidade de matéria envolvida na reação dividida pelo volume do eletrólito, V_R , a taxa de decréscimo da concentração está relacionada com a corrente que circula no reator pela equação:

$$-\frac{dC(t)}{dt} = \frac{I(t)}{n F V_R} \quad (1.14)$$

onde $I(t)$ é a corrente instantânea no tempo t . Considerando que o sistema está operando sob controle de transporte de massa e substituindo, portanto, a equação (1.7) na equação (1.14) resulta em:

$$-\frac{dC(t)}{dt} = \frac{k_m A C(t)}{V_R} \quad (1.15)$$

que integrada fornece:

$$C(t) = C(0)\exp\left(-\frac{k_m A}{V_R} t\right) \quad (1.16)$$

Esta equação descreve o comportamento da concentração em função do tempo de eletrólise, para um reator de batelada simples, onde o tempo t é considerado o tempo de residência médio, definido como $t = V_R/Q$, sendo Q a vazão do eletrólito no compartimento catódico. Então, a equação (1.16) pode ser reescrita como (BERTAZZOLI *et al.*, 1998):

$$C(t) = C(0) \exp\left(-\frac{k_m A}{Q} t\right) \quad (1.17)$$

Entretanto, esta equação foi desenvolvida para reatores de batelada simples e o sistema utilizado neste trabalho consiste de um reator em modo de recirculação. Considerando que o volume do eletrólito V_R passe n vezes no reator, em modo de cascata, o termo exponencial da equação (1.17) é multiplicado por n , que é igual a Qt/V_R . Com isto, a equação (1.17) torna-se a equação (1.16) novamente, indicando que o reator utilizado no presente trabalho pode ser considerado como um reator de batelada simples, não sendo necessário o desenvolvimento de um modelo específico para um reator em modo de recirculação (BERTAZZOLI *et al.*, 1998).

Lembrando que para eletrodos tridimensionais, a área ativa por unidade de volume do eletrodo é dada pela equação (1.8), sua substituição na equação (1.17) resulta em:

$$C(t) = C(0)\exp\left(-\frac{k_m A_e V_e}{V_R} t\right) \quad (1.18)$$

Na equação acima se observa que, para um sistema operando sob condições de controle de transporte de massa, a queda da concentração da espécie

é exponencial. Condições sob controle de transporte de massa correspondem a valores de potenciais bastante distantes do potencial de equilíbrio. Nessa situação atinge-se um patamar de densidade de corrente chamada de densidade de corrente limite (i_L), a qual é controlada pelo transporte de massa. A densidade de corrente medida é independente potencial aplicado, mas é muito sensível a quaisquer mudanças no regime hidrodinâmico do sistema, como por exemplo, agitação.

Portanto, o ideal seria que um reator eletroquímico operasse em um potencial tal que a densidade de corrente fosse limite. Entretanto, esta última sofre influência de diversas variáveis do processo como velocidade do fluxo de eletrólito, concentração, temperatura e condutividade do eletrólito (RUOTOLO, 1998).

1.4. PLANEJAMENTO FATORIAL: UMA FERRAMENTA PARA A OTIMIZAÇÃO EXPERIMENTAL

Tradicionalmente, o procedimento utilizado para a otimização de experimentos com mais de uma variável consiste em investigar uma variável de cada vez. Procedendo desta forma, acredita-se que as variáveis são mais facilmente controladas e que os resultados sejam, conseqüentemente, melhor interpretados. Entretanto, as variáveis (ou fatores) podem interagir fortemente e, neste caso, a utilização do procedimento tradicional não permite a observação de tais interações (BRUNS *et al.*, 2006).

Neste contexto, a otimização de experimentos usando planejamento fatorial é mais vantajosa, visto que, além de auxiliar na determinação de possíveis interações de variáveis (ou fatores), apresenta também as seguintes vantagens (BRUNS *et al.*, 2006):

- Permite realizar um mapeamento mais efetivo do experimento dentro dos limites das variáveis investigadas;
- Permite estudar de forma independente o efeito individual de variáveis e o modo como elas interagem, usando um único conjunto de experimentos planejados;
- Auxilia no desenvolvimento de um modelo empírico para previsão de qualquer experimento não realizado dentro da faixa estudada;

- Permite conhecer exatamente o número de experimentos necessários para a obtenção da informação de interesse (resposta).

De forma geral, a utilização de planejamentos fatoriais é realizada seguindo as seguintes etapas:

- Estabelecimento das variáveis que se pretende investigar e seus respectivos níveis;
- Escolha do tipo de planejamento que permite alcançar o objetivo de maneira mais econômica;
- Análise dos resultados obtidos:
 1. Determinando as variáveis mais importantes;
 2. Estudando os efeitos individuais das variáveis e suas interações e;
 3. Encontrando um modelo adequado.

1.5. OBJETIVOS

Como mencionado anteriormente, células eletroquímicas de fluxo com eletrodos tridimensionais porosos em fluxo de eletrólito forçado através dos eletrodos são eficazes para a remoção de íons metálicos de efluentes aquosos. Por outro lado, o planejamento fatorial é uma ferramenta muito útil para a otimização de experimentos com mais de uma variável. Assim, tendo em conta o exposto anteriormente e os principais trabalhos já desenvolvidos para remoção de íons metálicos de efluentes aquosos (Capítulo 2 a seguir), o objetivo do presente trabalho foi avaliar o desempenho de um reator eletroquímico “flow-through” com catodo de esponja de aço inoxidável, operando sob condição galvanostática, na remoção de íons Pb(II) de efluentes simulados. Para isto, variáveis independentes como corrente, fluxo de eletrólito e área do eletrodo foram investigadas simultaneamente com auxílio de planejamentos fatoriais e analisadas por metodologia de superfície de resposta (MSR) (BOX e DRAPER, 1987; MYERS e MONTGOMERY, 2002) para obtenção das melhores condições de remoção de íons Pb(II) de efluentes simulados.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Células eletroquímicas de fluxo com catodos tridimensionais porosos empregando fluxo de eletrólito forçado, têm se mostrado eficazes na remoção de íons metálicos de efluentes aquosos. A grande área superficial específica de eletrodos tridimensionais, aliada à otimização da velocidade do fluxo, tem gerado resultados satisfatórios para o tratamento de efluentes contendo íons metálicos em baixas concentrações. Na maioria dos dispositivos, os processos são controlados por transporte de massa e, portanto, vários estudos são dedicados à determinação do coeficiente de transporte de massa (BERTAZZOLI *et al.*, 1998; GABE *et al.*, 1998; BOUZEK *et al.*, 2003; HOR e MOHAMED, 2005; LEMOS *et al.*, 2006; ZAKI *et al.*, 2007).

Em trabalho realizado por BLAEDEL & WANG (1979) foram descritas características eletroquímicas de uma célula eletroquímica de fluxo que continha um número variável de discos de carbono vítreo reticulado (RVC) como eletrodo de trabalho. Este material combinou as vantagens hidrodinâmicas de grande área superficial, elevado volume livre (~97%), alta permeabilidade eletrolítica e boa resistência mecânica. Este dispositivo apresentou amplo intervalo de potencial de trabalho, alta condutividade elétrica, inércia química e desempenho relativamente reprodutível. Os autores obtiveram curvas corrente-potencial bem definidas limitadas por transporte de massa para a redução de ferricianeto de potássio em tampão fosfato de pH 7,4, utilizando diferentes números de discos de RVC (1, 2 e 4 discos). A corrente limite foi proporcional à concentração da espécie eletroativa. Também investigaram a influência da velocidade de fluxo e do número de discos usados na célula eletrolítica sobre os valores de corrente limite e de taxa de conversão eletrolítica.

Em 1989, LANGLOIS & COURET estudaram três esponjas de níquel para uso como catodos tridimensionais porosos operando tanto em modo “flow-by” como “flow-through”. O estudo mostrou que essas esponjas metálicas são potencialmente interessantes para processos eletrolíticos industriais que requeiram altas taxas de

conversão, devido à alta porosidade, baixa resistividade elétrica e alta área superficial dessas esponjas.

Um modelo numérico para previsão do comportamento de eletrodos porosos tridimensionais foi desenvolvido por DOHERTY *et al.* (1996). Este se mostrou totalmente adequado em condições controladas por transporte de massa. Os resultados calculados a partir do modelo demonstraram que as considerações de controle de transferência de elétrons e condutividade finita do eletrodo podem ser importantes para otimização de projetos de eletrodos porosos. Isso é particularmente válido para eletrodos de feltro de carbono, os quais possuem uma grande área superficial e onde a espessura pode ser somente 20 mm ou menos para as condições de operação com permeabilidade eletrolítica relativamente baixa. Se a condutividade finita do material de eletrodo é considerada, obtém-se um máximo na densidade de corrente aplicada por unidade de área de eletrodo projetada. Eletrodos relativamente finos (20 mm ou menos) podem ser tratados como eletrodos de espessura ótima. Este valor ótimo de espessura é uma função de muitas variáveis, incluindo a concentração do eletrólito, propriedades do material de eletrodo (porosidade, área superficial específica e condutividade elétrica), permeabilidade eletrolítica e velocidade de fluxo do eletrólito.

PONCE DE LEON & PLETCHER (1996) investigaram a remoção de íons chumbo de soluções aquosas de perclorato, nitrato, tetrafluoroborato, cloreto e sulfato em pH 2, usando uma célula eletroquímica de fluxo contendo um catodo de carbono vítreo reticulado (RVC). O sistema usado possibilitou a remoção de íons chumbo de todas as cinco soluções. Somente em meio de cloreto a deposição de chumbo foi controlada por simples transporte de massa. Em soluções de nitrato, perclorato e tetrafluoroborato, a remoção do chumbo foi possível, mas a taxa de remoção foi sempre mais baixa que aquela prevista pelos modelos que supõem um controle por transporte de massa. Além disso, as curvas de corrente vs. potencial apresentaram histereses entre as varreduras de ida e volta. O desprendimento de gás hidrogênio interferiu significativamente no processo de remoção de íons chumbo em solução de sulfato.

BERTAZOLLI *et al.* (1997) desenvolveram um processo eletrolítico para remoção de metais de efluentes aquosos, utilizando um catodo tridimensional de RVC. Com auxílio de um eletrodo de disco rotatório de carbono, foram determinados os intervalos de potenciais nos quais as reações de redução dos íons cobre, chumbo

e zinco estavam sob controle de transporte de massa. Um valor de potencial dentro deste intervalo foi, então, selecionado e aplicado ao eletrodo de RVC numa célula de fluxo. Neste trabalho, foi também investigada a influência da velocidade de fluxo do eletrólito e a porosidade do eletrodo, a fim de se encontrar as melhores condições de operação do sistema para a remoção dos íons metálicos. O sistema mostrou-se eficiente para a remoção de íons chumbo, zinco e cobre, reduzindo a concentração desses íons metálicos de 50 mg L^{-1} até $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ em 20 minutos de recirculação da solução eletrolítica. Maiores eficiências de remoção de íons metálicos foram obtidas utilizando eletrodos mais porosos e maiores vazões de eletrólito.

Em 1998, WIDNER *et al.* investigaram um método eletrolítico para a remoção de íons chumbo de efluentes aquosos, usando um reator eletroquímico “flow-through”, com catodo tridimensional de carbono vítreo reticulado (RVC). Os parâmetros investigados para a otimização do processo de remoção de íons chumbo de efluentes aquosos foram fluxo de eletrólito e porosidade do catodo de RVC. Com auxílio de voltametria hidrodinâmica, foi encontrada a faixa de potencial na qual o processo estava sob controle de transporte de massa e, usando estes potenciais, a concentração de íons chumbo foi reduzida a $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ em tempos de recirculação do eletrólito variando de 20 minutos a 2 horas, dependendo da porosidade do RVC e do fluxo de eletrólito empregado. Maiores velocidades de remoção foram obtidas para maiores porosidades e fluxos de eletrólito.

A influência do ânion no processo de eletrodeposição de íons Pb(II) usando catodo de carbono vítreo reticulado foi investigada por CARREÑO *et al.* (1999). O estudo mostrou que a eficiência do processo eletrolítico foi dependente da composição. O eletrólito contendo íons cloreto forneceram as mais altas eficiências de remoção Pb(II), enquanto que em meio de sulfato, o processo de remoção foi dificultado, acarretando em alto consumo energético. Microscopia de força atômica (MFA) foi empregada neste trabalho para a caracterização dos depósitos formados, revelando que os depósitos de chumbo formados para diferentes soluções de eletrólitos apresentaram diferentes morfologias, indicando que distintos mecanismos de formação e/ou tipos de interações entre o metal e os ânions adsorvidos.

Em trabalho realizado por EL-DEAB *et al.* (1999) foi investigada a eletrodeposição de íons chumbo de soluções alcalinas fluindo através de eletrodo tridimensional de leito fixo, o qual é constituído de partículas compactadas de cobre, promovendo alta área superficial. Neste trabalho, foram estudadas as seguintes

variáveis no processo de eletroremoção: fluxo de eletrólito, espessura do leito (catodo tridimensional), tamanho das partículas constituintes do catodo, composição do eletrólito e efeito da concentração inicial de íons chumbo. Segundo relato dos autores e, como era de se esperar, a corrente limite aumentou com o aumento da concentração de íons chumbo e fluxo de eletrólito através do eletrodo, enquanto que o aumento na viscosidade da solução ocasionou a diminuição da corrente limite. Estes resultados indicaram que o processo de eletrólise estava controlado predominantemente por transporte de massa e que, portanto, não houve influência significativa do processo de transferência de carga na cinética do processo. Mostraram também que ambas as eficiências de corrente e remoção foram afetadas pela viscosidade e fluxo do eletrólito, espessura do eletrodo e tamanho das partículas que constituíam o eletrodo.

LANZA & BERTAZOLLI (2000) propuseram um processo eletrolítico para a remoção de íons zinco de soluções aquosas, usando uma célula eletroquímica de fluxo. O catodo utilizado foi de carbono vítreo reticulado (RVC) e as condições operacionais da célula como pH do eletrólito, porosidade do eletrodo e velocidade de fluxo do eletrólito foram otimizadas. O sistema operou com efluentes simulados e reais (de uma empresa de galvanoplastia) até que a concentração de íons zinco fosse reduzida de 50 para 0,1 mg L⁻¹ e de 152 para 0,5 mg L⁻¹, respectivamente. Depois do processamento do efluente real, foram registradas imagens tomográficas do eletrodo de RVC, a fim de se verificar a profundidade de penetração da corrente durante a eletrólise. Os resultados mostraram que a densidade de corrente diminuiu da superfície externa para o centro do eletrodo de RVC, devido à ocorrência de quedas ôhmicas.

RAGNINI *et al.* (2000) utilizaram uma esponja de nióbio reciclado como catodo tridimensional numa célula eletroquímica de fluxo para remoção de íons chumbo de soluções aquosas. A voltametria em condições hidrodinâmicas de um eletrodo de disco rotatório de nióbio permitiu determinar o intervalo de potencial no qual a reação de redução de íons chumbo era controlada por transporte de massa. A célula eletroquímica de fluxo utilizada mostrou um bom desempenho para a remoção de íons chumbo em efluentes simulados, diminuindo a concentração desses íons de 50 para 0,5 mg L⁻¹ (correspondendo a 99 % de remoção) em tempos de eletrólise no intervalo entre 94 e 150 min, dependendo da velocidade de fluxo do eletrólito. As melhores taxas de remoção de íons chumbo e os maiores valores para o coeficiente

de transporte de massa foram obtidos para as mais altas velocidades de fluxo. Números adimensionais de Sherwood e Reynolds foram correlacionados para caracterizar as propriedades de transporte de massa da esponja de nióbio.

PAIDAR *et al.* (2000) estudaram a potencialidade de uma lâ de aço inoxidável como catodo tridimensional para remoção simultânea de cobre e zinco de efluentes simulados. O feltro de carbono também foi estudado e um dos problemas que os autores apontaram em relação a este material foi quanto à dificuldade de regenerá-lo após a eletrodeposição metálica. Observaram que o feltro de grafite sofria degradação durante a polarização anódica. Nesse sentido, a lâ de aço apresentou boa estabilidade no meio utilizado e pôde ser facilmente regenerada utilizando dissolução anódica, obtendo-se, assim, soluções concentradas para posterior uso.

A eletrodeposição de cádmio foi investigada por TRAMONTINA *et al.* (2002) em soluções aeradas de ácido sulfúrico-sulfato de potássio de pH 4,8, usando eletrodos de carbono vítreo reticulado (RVC) de 30, 60 e 100 poros por polegada (ppi). Em modo potencioestático, uma elevada eficiência de remoção foi obtida para soluções contendo 5 mg L⁻¹ e 10 mg L⁻¹ de íons cádmio, na faixa de potenciais entre -0,90 e -1,10 V vs. ECS. Neste intervalo, a eletrodeposição do cádmio foi controlada por transporte de massa e a concentração de cádmio diminuiu exponencialmente com o tempo, seguindo uma cinética de pseudo-primeira ordem. Para um eletrodo de RVC de 30 poros por polegada, os valores de eficiência de corrente e eficiência de remoção foram, respectivamente, 45% e 96% após 30 minutos de eletrólise e em potencial de -0,90 V vs. ECS. Nas mesmas condições de eletrólise, mas usando um eletrodo de RVC de 60 poros por polegada, os valores de eficiência de corrente e eficiência de remoção foram 33% e 99%, respectivamente. A estrutura do depósito foi investigada e apresentou característica nodular, evidenciando que o processo de eletrodeposição estava sob controle de transporte de massa.

Em 2003, ELSHERIEF estudou a eletroremoção de íons cádmio de soluções diluídas contendo íons sulfato utilizando um reator de recirculação “flow-by” com catodo de esponja de aço inoxidável, o qual operou sob condição galvanostática, empregando densidades de corrente na faixa de 80 a 600 $\mu\text{A cm}^{-2}$. As maiores e mais rápidas taxas de remoção de íons cádmio foram alcançadas usando densidades de corrente maiores. Entretanto, para densidades de corrente

maiores que $400 \mu\text{A cm}^{-2}$, o sistema apresentou perda de eficiência devido ao maior desprendimento de hidrogênio simultaneamente com a redução do metal. A célula mostrou melhor desempenho operando com densidade de corrente de $400 \mu\text{A cm}^{-2}$ e vazão de 20 mL min^{-1} , diminuindo a concentração de íons cádmio de 500 mg L^{-1} para 5 mg L^{-1} em 90 minutos de eletrólise.

GASPAROTTO *et al.* (2006) estudaram no Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica – LaPE do Departamento de Química da UFSCar a remoção de íons Pb(II) de efluentes aquosos simulados utilizando um catodo de esponja de aço inoxidável em reator eletroquímico de fluxo operando potenciostaticamente. Realizaram experimentos preliminares da eletrodeposição de Pb(II) em diferentes eletrodos (fio de uma esponja de aço inoxidável da Amway® e disco de aço inoxidável do tipo AISI 304) em NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,8) contendo 200 mg L^{-1} de Pb(II) (solução de trabalho) e, posteriormente, experimentos de remoção de Pb(II) usando o reator de fluxo. Os experimentos de remoção de Pb(II) usando o catodo de esponja de aço inoxidável no reator eletroquímico foram realizados usando três diferentes potenciais ($-0,70 \text{ V}$, $-0,80 \text{ V}$ e $-0,90 \text{ V vs. ECS}$) e vazões (65 L h^{-1} , 150 L h^{-1} e 250 L h^{-1}). Em $-0,70 \text{ V vs. ECS}$, a reação não estava totalmente controlada por transporte de massa. Por outro lado, em $-0,80 \text{ V}$ e $-0,90 \text{ V vs. ECS}$ a concentração normalizada de Pb(II) decaiu exponencialmente com o tempo. Após 90 minutos de eletrólise e utilizando o potencial de $-0,90 \text{ V vs. ECS}$ e vazão de 250 L h^{-1} , a concentração de Pb(II) decaiu de 50 mg L^{-1} para 1 mg L^{-1} , obtendo-se uma remoção de 98%.

RUOTOLO e GUBULIN (2005) estudaram a redução de Cr(VI) tóxico contido em efluentes aquosos utilizando planejamentos fatoriais. Neste trabalho, estudaram o efeito de 5 variáveis simultaneamente: fluxo de eletrólito, densidade de corrente, espessura do eletrodo de carbono vítreo coberto com polianilina e concentração de Cr(VI). Os autores analisaram a eficiência de corrente, o consumo energético e a distribuição de potencial dentro do eletrodo (catodo), com auxílio de superfícies de resposta. O fluxo não afetou significativamente o processo de redução, enquanto que a eficiência de corrente diminuiu com o aumento da densidade de corrente aplicada, devido à ocorrência de reações simultâneas. A porosidade não influenciou nas respostas de eficiência de corrente; já o aumento da concentração inicial de Cr(VI) influenciou positivamente a eficiência de corrente. Encontraram que o consumo energético foi proporcional à eficiência de corrente.

CAPÍTULO 3

MATERIAL E MÉTODOS

O estudo da remoção de Pb(II) de efluentes simulados utilizando reator eletroquímico “flow-through” foi realizado em três etapas. Inicialmente foi realizada uma estimativa da área superficial específica da esponja de aço inoxidável AISI 304 utilizada como catodo tridimensional, para estudo do coeficiente de transporte de massa. Em seguida, foram empregados planejamentos fatoriais para o estudo da remoção galvanostática de Pb(II) para diferentes valores de correntes catódicas, vazões de eletrólito e massas da esponja de aço inoxidável (consequentemente, distintas áreas superficiais). Por último, foi empregada a metodologia de superfície de resposta para a otimização do processo de remoção de Pb(II) e a análise de variância (ANOVA) para avaliar a qualidade do ajuste dos modelos desenvolvidos.

3.1. SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS

Os eletrólitos foram preparados utilizando água destilada e desionizada em um sistema Milli-Q (Millipore®) e reagentes de grau analítico, os quais foram utilizados para a preparação das seguintes soluções:

- Solução estoque de Pb(II) (Across) 2 g L⁻¹;
- Solução contendo nitrato de sódio (Carlo Erba) e ácido bórico (Merck), ambos com concentração 0,10 mol L⁻¹ e Pb(II) (Across) 50 mg L⁻¹, obtida da solução estoque;
- Solução contendo apenas eletrólito suporte, ou seja, apenas nitrato de sódio (Carlo Erba) e ácido bórico (Merck) com concentrações iguais a 0,10 mol L⁻¹ para ambos reagentes;
- Solução contendo nitrato de sódio (Carlo Erba) e ácido bórico (Merck), ambos com concentração 0,10 mol L⁻¹ e Pb(II) 200 mg L⁻¹, obtida da solução

estoque, utilizada nos experimentos de voltametria e cronopotenciometria em solução estagnada;

- Soluções-padrão para construção de curva analítica, para medidas de absorção atômica diluindo-se um padrão de 1000 mg L^{-1} de Pb(II) da Merck (Tritisol[®]) em volumes apropriados de NaNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$;

É importante ressaltar que todas as soluções acima apresentavam pH 4,8.

3.2. EQUIPAMENTOS

Medidas cronopotenciométricas de remoção eletrolítica de íons Pb(II) foram realizadas por um potenciostato da Eco Chemie modelo Autolab/PGSTAT30 conectado a um computador e controlado pelo programa GPES.

As concentrações de íons Pb(II) durante os experimentos de remoção foram obtidas pela análise de alíquotas da solução eletrolítica a cada 5 minutos de eletrólise, durante 90 minutos de experimento, utilizando um espectrômetro de absorção atômica da marca Varian[®] modelo SpectrAA 200 com uma chama de ar/acetileno.

Para a geração das superfícies de respostas, foi utilizado o software STATISTICA[®] 6.0.

3.3. ESTIMATIVA DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA DA ESPONJA DE AÇO INOXIDÁVEL

Inicialmente foram feitas micrografias de 6 distintas amostras de fibra da esponja de aço utilizando um microscópio Olympus BX41, das quais foram obtidas de 2 a 4 medidas de largura (L) e espessura (E) para cada amostra de fibra. A partir destas medidas, foram então calculadas as dimensões médias da fibra da esponja de aço. O comprimento da fibra da por unidade de massa da esponja foi estimado

pesando-se 10 amostras de fibra de exatamente 25,0 cm de comprimento (l), obtendo-se assim um valor médio.

Posteriormente, a porosidade θ da esponja de aço (fração do volume do compartimento catódico do reator eletroquímico não ocupada por uma dada massa de esponja de aço) foi estimada calculando-se a razão entre o volume não ocupado pela esponja de aço [diferença entre o volume do compartimento catódico (V) e o volume de uma dada massa da esponja de aço (V_e)] e o volume do compartimento catódico (V), utilizando a equação:

$$\theta = \frac{(V - V_e)}{V} \quad (3.1)$$

onde $V_e = ELI$. Em seguida, a área superficial específica (A_e) para uma dada massa de esponja de aço foi estimada pela equação (COULSON e RICHARDSON, 1968):

$$A_e = (1 - \theta) \frac{S_f}{V_e} \quad (3.2)$$

onde S_f é a área superficial da fibra que compõe a esponja de aço, a qual foi calculada pela seguinte relação:

$$S_f = 2l(E + L) \quad (3.3)$$

3.4. REATOR ELETROQUÍMICO DE FLUXO UTILIZADO NA REMOÇÃO DE Pb(II) DE EFLUENTES SIMULADOS

O sistema utilizado para remoção de íons Pb(II) de efluentes simulados foi construído por CHICARONI (2003) no Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica – LaPE do Departamento de Química – DQ da UFSCar, porém não operava com eletrodo de referência além de não possuir válvulas de esgotamento. Em 2006,

GASPAROTTO *et al.* aperfeiçoaram este sistema de remoção de íons Pb(II), incluindo eletrodo de referência e válvulas de esgotamento completo do sistema e avaliaram seu desempenho em condição potenciostática.

O sistema completo para remoção de Pb(II) foi montado sobre um suporte de ferro devidamente projetado para dar sustentação a todo sistema. O aparato consistia de um reator eletroquímico, dois reservatórios com capacidade para 5 L, feitos de PVC, um para o catolito (solução do compartimento catódico) e outro para o anolito (solução dos compartimentos anódicos), duas bombas magnéticas de recirculação de 0,16 CV, dois desvios (bypasses) para aliviar a pressão nas bombas e dois medidores de vazão para o controle independente dos fluxos do anolito e do catolito e um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS).

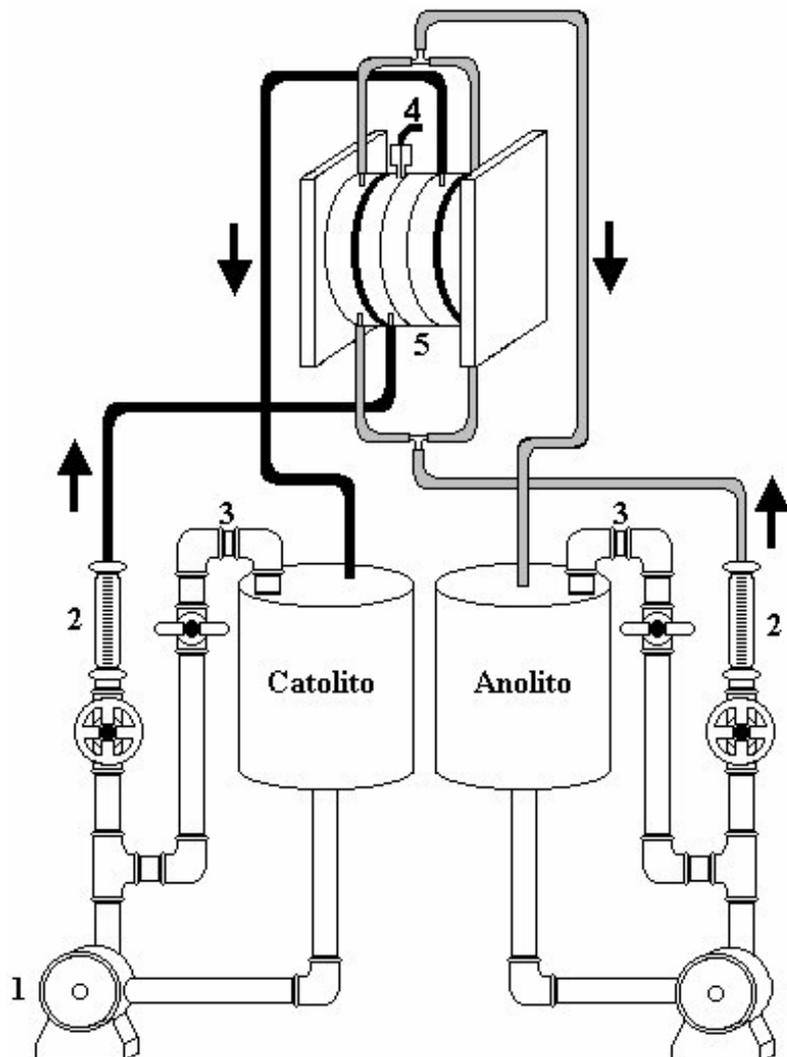


FIGURA 3.1 – Representação esquemática do sistema de recirculação construído para remoção de íons Pb(II): 1) bombas, 2) medidores de vazão, 3) desvios, 4) eletrodo de referência (ECS) e 5) reator eletroquímico.

A Figura 3.1 representa esquematicamente o sistema utilizado nos experimentos de eletroremoção de íons $Pb(II)$ de efluentes simulados. As setas na Figura 3.1 indicam os sentidos do fluxo das soluções de catolito e anolito. A Figura 3.2 apresenta uma vista frontal do sistema eletrolítico, onde são mostrados os reservatórios para o catolito (à esquerda) e anolito (à direita), as bombas e mangueiras para recircular o eletrólito e o reator eletroquímico com o eletrodo de referência acoplado.



FIGURA 3.2 – Foto frontal do sistema eletrolítico completo utilizado nos experimentos de remoção eletrolítica de $Pb(II)$ de efluentes simulados.

3.4.1. CÉLULA ELETROQUÍMICA “FLOW-THROUGH”

A Figura 3.3 mostra o reator eletroquímico “flow-through” utilizado, o qual consiste de um conjunto de cinco placas circulares de PVC montadas em forma de “sanduíche”. Nas extremidades do reator, duas placas de aço inoxidável AISI 304 (15,0 cm x 15,0 cm x 0,5 cm) foram utilizadas como contra-eletrodos (anodos). O compartimento catódico e os dois compartimentos anódicos independentes do reator eletroquímico foram separados por membranas catiônicas Nafion[®] 324 (Du Pont) para evitar a deposição de PbO₂ nos anodos, como mostrado na Figura 3.3. Este tipo de membrana promove o contato iônico pelo intercâmbio apenas de íons hidrogênio entre os compartimentos catódico e anódico, além de ser quimicamente estável no meio eletrolítico. Entre as placas, foram utilizadas juntas de vedação feitas de silicone, para impedir vazamentos. Três placas de PVC formam o compartimento catódico, duas delas funcionando como promotores de turbulência, permitindo a distribuição uniforme do fluxo de eletrólito, além de uniformizar as condições de transporte de massa dentro da célula (RAGNINI *et al.*, 2001). A solução do catolito contendo íons Pb(II), era forçada a permear através da esponja de aço inoxidável, com auxílio de uma das bombas de recirculação magnética.

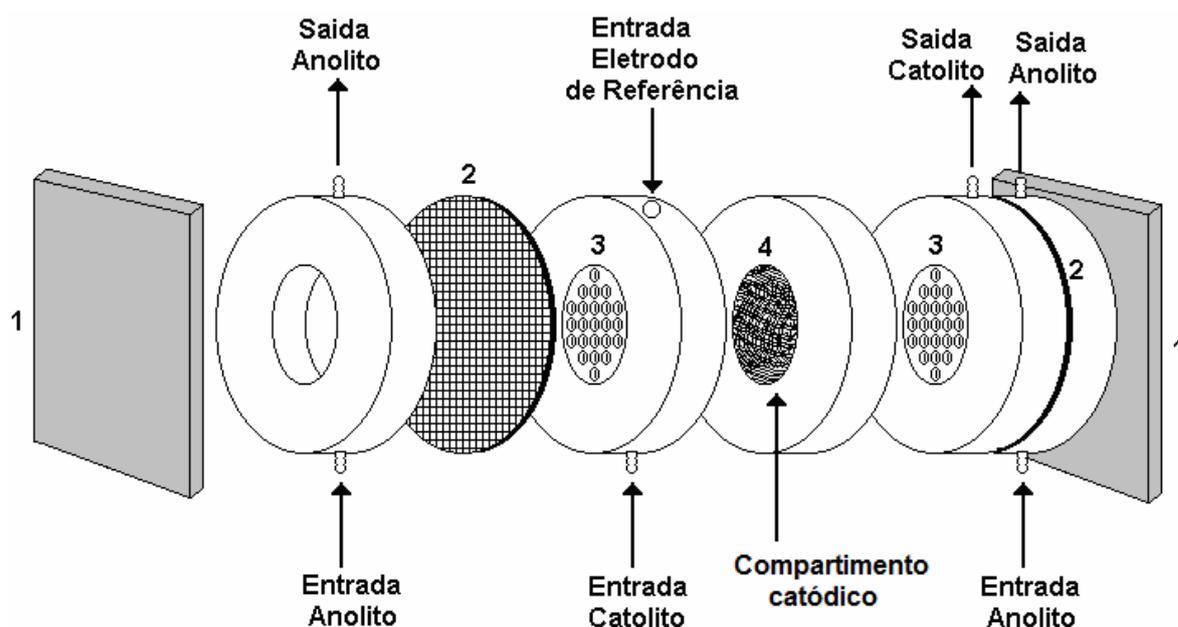


FIGURA 3.3 – Visão expandida do reator eletroquímico “flow-through”: 1) anodos, 2) membranas catiônicas, 3) promotores de turbulência e 4) esponja de aço inoxidável, fixada no compartimento catódico.

Na placa central, o eletrodo de esponja de aço inoxidável (catodo tridimensional) foi apoiado e pressionado sobre um anel do mesmo aço colocado na região central da placa. A foto do compartimento catódico é mostrada na Figura 3.4. No promotor de turbulência de entrada do eletrólito, foi feito um furo com rosca para adaptação de uma peça de PVC que continha o eletrodo de referência. A Figura 3.5 mostra um esquema do eletrodo de referência que foi adaptado ao reator eletroquímico “flow-through”. Os contatos elétricos do catodo foram feitos com fio de cobre soldados ao anel de aço inoxidável.



FIGURA 3.4 – Foto da esponja de aço inoxidável fixada no compartimento catódico do reator eletroquímico “flow-through”.

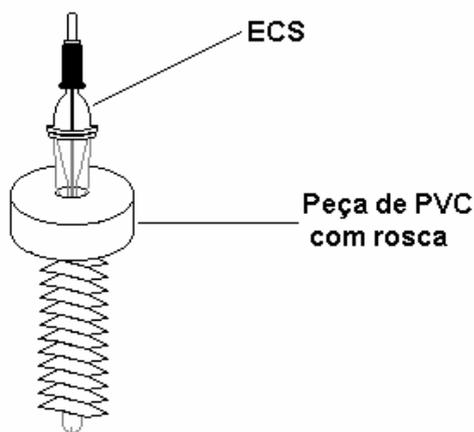


FIGURA 3.5 – Esquema do eletrodo de referência utilizado no reator eletroquímico.

A Figura 3.6 mostra fotografias das distintas etapas de montagem do reator eletroquímico “flow-through”. A Figura 3.6(A) mostra um dos anodos de aço inoxidável e os parafusos, também em aço inoxidável, para o fechamento e compressão do reator, a fim de evitar vazamentos. A Figura 3.6(B) mostra uma das placas de entrada e saída do anólito. Na Figura 3.6(C) é possível observar uma das oito juntas de vedação, que foram colocadas entre as placas, inclusive entre as membranas e as placas do reator. A Figura 3.6(D) mostra a membrana catiônica colocada para separar os compartimentos eletródicos (anódico e catódico). A Figura 3.6(E) apresenta o promotor de turbulência do lado da saída do católito. Na Figura 3.6(F) observa-se o catodo de esponja de aço inoxidável com chumbo eletrodepositado e os contatos elétricos de cobre. A Figura 3.6(G) apresenta o promotor de turbulência no lado da entrada do católito e o ECS adaptado.

Antes de cada experimento, todo material era lavado com detergente EXTRAN, deixado imerso nele durante uma hora e, por fim, enxaguado com água destilada e desionizada. Após a montagem do sistema mostrado na Figura 3.6, recirculava-se água destilada e desionizada para limpeza final do sistema.

Os experimentos de remoção eletrolítica foram realizados em modo galvanostático e de recirculação em batelada. O reservatório do católito foi preenchido com 2 L de solução de NaNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,8) contendo 50 mg L^{-1} de Pb(II) e o do anólito com solução de mesma composição católito, porém, sem Pb(II) . As substâncias NaNO_3 e H_3BO_3 foram utilizadas para diminuição dos efeitos de queda ôhmica (eletrólito suporte) e manutenção do pH. A depleção dos íons Pb(II) foi investigada variando, simultaneamente, corrente, fluxo de eletrólito e área do catodo de esponja de aço inoxidável com auxílio de

planejamentos fatoriais. Após os experimentos, as esponjas de aço inoxidável eram imersas em solução de ácido nítrico 10 % (V/V) para que o Pb metálico fosse oxidado a Pb(II) e a esponja de aço reutilizada.

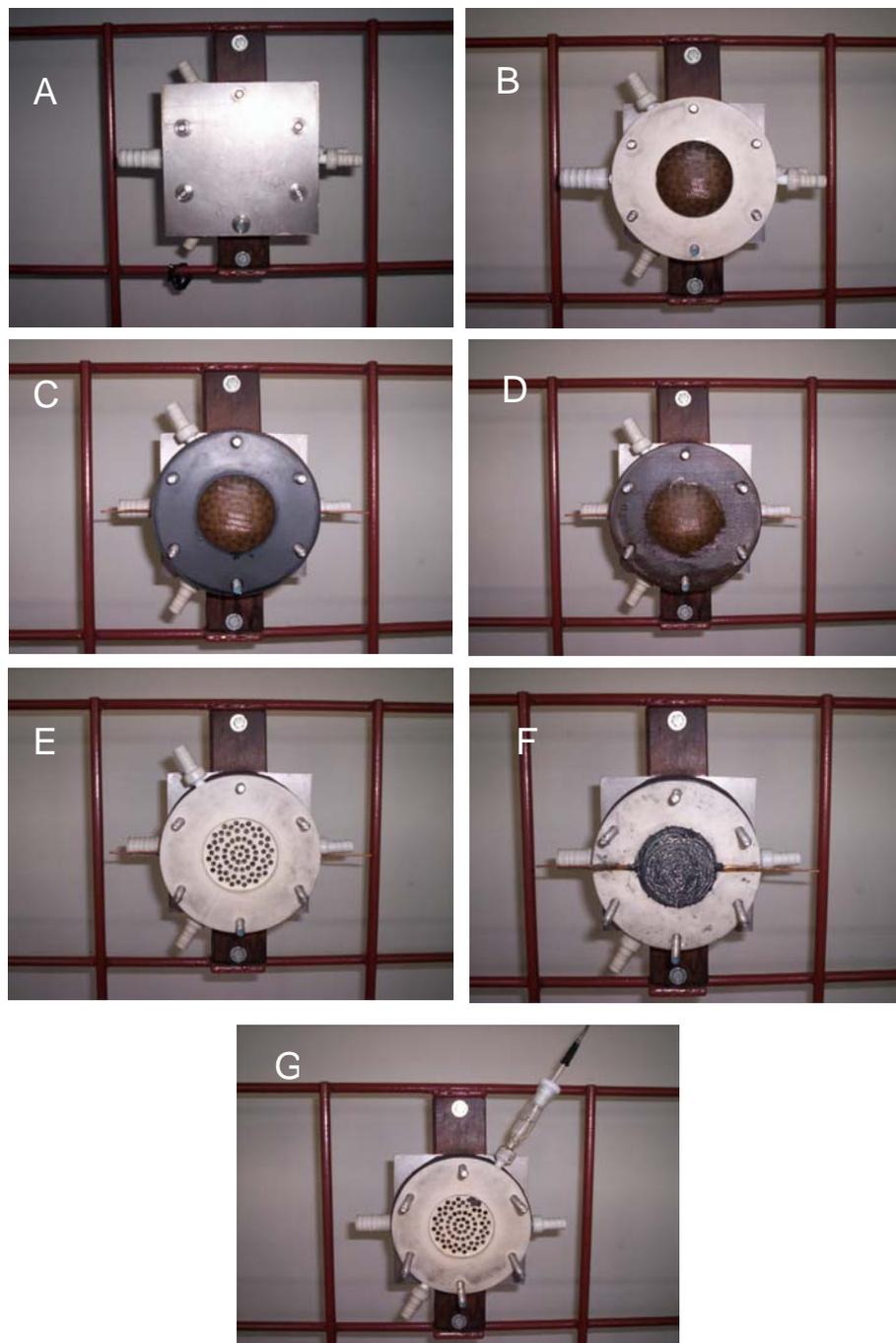


FIGURA 3.6 – Fotos ilustrando as distintas etapas da montagem do reator eletroquímico: A) anodo de aço inoxidável, B) placa de condução do anólito, C) junta de silicone para vedação, D) membrana catiônica, E) promotor de turbulência, F) esponja de aço inoxidável e G) promotor de turbulência com o eletrodo de referência adaptado.

3.5 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS Pb(II) NAS SOLUÇÕES SUBMETIDAS À ELETRÓLISE

Alíquotas do catolito eram coletadas ao longo das eletrólises, em intervalos de cinco minutos, e analisadas por espectrometria de absorção atômica com chama (EAA) em um aparelho da marca Varian modelo SpectrAA 200. Utilizando o comprimento de onda de 283,3 nm (FLAME ATOMIC ABSORPTION – ANALYTICAL METHODS – VARIAN, 1989) produzido por uma lâmpada de catodo oco de chumbo, construiu-se a curva de calibração [0 mg L⁻¹, 5 mg L⁻¹, 10 mg L⁻¹, 15 mg L⁻¹, 25 mg L⁻¹ e 50 mg L⁻¹ de Pb(II)]. Estas concentrações foram obtidas diluindo-se volumes apropriados de uma solução de Tritisol da Merck [1000 mg L⁻¹ de Pb(II)] em NaNO₃ 0,10 mol L⁻¹ + H₃BO₃ 0,10 mol L⁻¹ (pH 4,8).

3.6 PLANEJAMENTOS FATORIAIS E ANÁLISE DE VARIÂNCIA

O planejamento experimental é essencial antes da realização de qualquer experimento e, na maioria dos casos, é comum que mais de uma variável (fator) afete a resposta (ou as respostas) de interesse. Segundo BRUNS *et al.* (2006), um dos problemas mais comuns na realização de experimentos é determinar a influência de uma ou mais variáveis sobre uma outra variável. Esta influência de uma variável do processo sobre outra (ou outras) é chamada de interação. Neste contexto, os planejamentos fatoriais se mostram vantajosos, visto que, com o emprego desta técnica, efeitos de interações podem ser investigados estudando-se todas as variáveis simultaneamente, requerendo um número mínimo de experimentos (Box *et al.*, 1978).

Para realizar um planejamento fatorial, escolhem-se as variáveis a serem investigadas e realizam-se experimentos em diferentes valores destes fatores e, em seguida, são realizados experimentos para as combinações possíveis dos níveis das variáveis. Com auxílio de planejamentos fatoriais, pode-se assumir que o sistema sob estudo seja regido por uma função, a qual é descrita pelas variáveis

experimentais investigadas. Geralmente, a função utilizada consiste de um polinômio e sua ordem é determinada pelo tipo de planejamento utilizado.

Neste trabalho foram utilizados dois tipos de planejamentos fatoriais:

- Planejamento fatorial completo de dois níveis, no qual foi estudada a influência da densidade de corrente catódica e do fluxo de eletrólito (vazão) através do catodo para esponjas de aço inoxidável de distintas massas (~8 g e ~18 g).
- Planejamento fatorial composto central, no qual foi estudada a influência da corrente catódica e do fluxo do eletrólito (vazão) através do catodo de esponja de aço inoxidável, utilizando a área superficial específica da esponja que apresentou os melhores resultados nos planejamentos fatoriais completos de dois níveis preliminares.

No primeiro estudo foram utilizados dois planejamentos fatoriais completos do tipo 2^2 , ou seja, com dois níveis (inferior e superior) e duas variáveis (densidade de corrente e fluxo de eletrólito), totalizando 4 experimentos para cada planejamento, sendo que cada um utilizando uma massa diferente da esponja de aço inoxidável. Então, a partir dos resultados obtidos, utilizou-se a massa de esponja de aço inoxidável que forneceu os melhores resultados nos experimentos do planejamento composto central.

No planejamento composto central, cada variável (corrente catódica e fluxo) foi investigada em cinco níveis, incluindo réplicas no ponto central, totalizando 11 experimentos. Essas réplicas tiveram como finalidade fornecer estimativas dos erros padrões das observações obtidas experimentalmente. Então, utilizando o método dos mínimos quadrados, foram desenvolvidos dois modelos quadráticos, um em função da eficiência de remoção e outro da eficiência de corrente e, com o auxílio da metodologia de superfície de resposta (MYERS e MONTGOMERY, 2002) foram geradas as superfícies de resposta, utilizando o programa STATISTICA[®] 6.0.

Para avaliação numérica da qualidade de ajuste dos modelos quadráticos desenvolvidos, foi utilizada a Análise de Variância (ou simplesmente ANOVA). Com auxílio da ANOVA, foi possível determinar quais efeitos eram estatisticamente significativos, além de permitir a avaliação da significância estatística da regressão e da qualidade do ajuste do modelo, no nível de confiança escolhido.

Para avaliar individualmente a significância de cada coeficiente (parâmetros) dos modelos quadráticos desenvolvidos, foi empregando o teste t (distribuição de Student).

Os planejamentos utilizados, bem como a Análise de Variância (ANOVA) e o teste t (Student) serão mais bem explicados na seção de resultados e discussão.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como já mencionado, foram realizados estudos para a determinação dos parâmetros físicos da esponja de aço inoxidável utilizada como catodo tridimensional. Em seguida, foram então empregados planejamentos fatoriais, nos quais as variáveis foram investigadas simultaneamente, a fim de se avaliar o desempenho do sistema utilizado no processo de remoção de Pb(II). Visando avaliar numericamente a qualidade do ajuste dos modelos desenvolvidos e a significância dos coeficientes individualmente, empregou-se a Análise de Variância (ANOVA) e o teste *t* de Student, respectivamente. Por último, foi realizada análise da eficiência da célula eletroquímica.

4.1. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICOS DA ESPONJA DE AÇO INOXIDÁVEL UTILIZADA COMO CATODO

A Figura 4.1a mostra uma foto expandida da esponja de aço inoxidável e a Figura 4.1b uma micrografia típica de uma das fibras representativa da esponja de aço inoxidável utilizada nos experimentos. A partir das dimensões médias de 10 amostras de fibras da esponja de aço (fibras representativas), foram calculadas suas dimensões médias (largura, espessura e comprimento por unidade de massa), as quais são apresentadas na Tabela 4.1. Estes parâmetros foram então utilizados para estimar o coeficiente de transporte de massa (k_m), com o objetivo de otimizar o sistema eletroquímico.

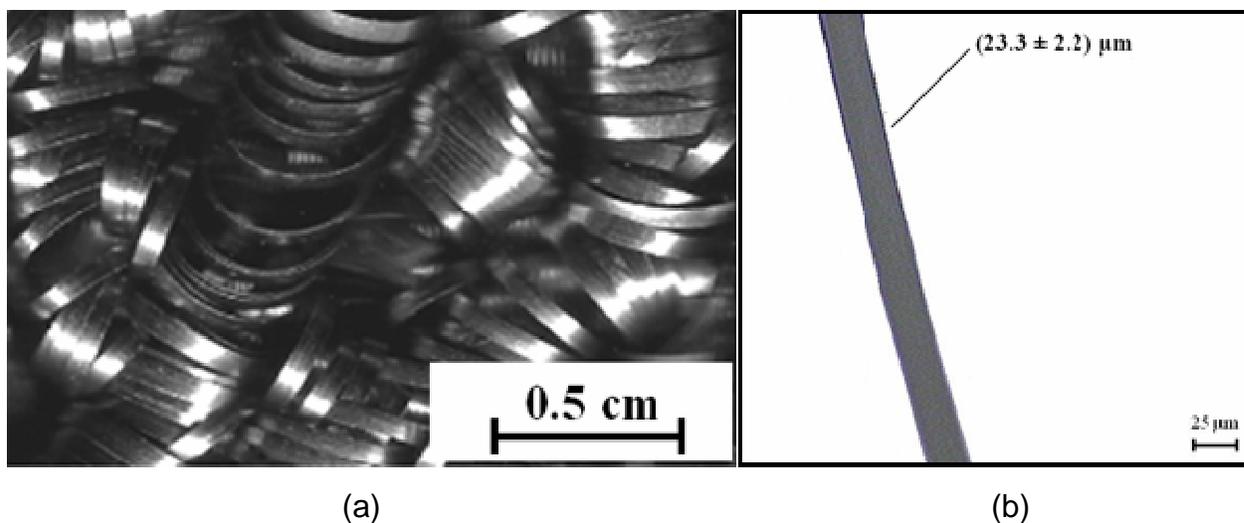


FIGURA 4.1 – Figuras mostrando (a) uma visão ampliada da esponja de aço inoxidável e (b) uma micrografia típica de uma das 10 fibras utilizadas para estimar a área superficial específica da esponja de aço inoxidável.

A Tabela 4.1 apresenta as dimensões médias obtidas para a esponja de aço inoxidável, além de suas propriedades físicas. Estas propriedades foram estimadas relacionando a massa da esponja com a área superficial da fibra por unidade de massa. Os valores de área superficial, volume, porosidade e área superficial específica, apresentados na Tabela 4.1, foram calculados para uma massa de esponja de aço igual a 18,004 g conforme descrito no capítulo 3. A razão para a escolha de uma esponja de aço com esta massa e, conseqüentemente, com a correspondente área superficial específica, está justificada na seção 4.2.1.

TABELA 4.1 – Dimensões médias das fibras da esponja de aço inoxidável (Amway®) e propriedades físicas calculadas para uma esponja de aço de 18,004 g.

Largura	$(442,0 \pm 12,9) \times 10^{-6} \text{ m}$
Espessura	$(23,3 \pm 2,2) \times 10^{-6} \text{ m}$
Comprimento por unidade de massa	$9,54 \pm 0,33 \text{ m/g}$
Área superficial da esponja (S_f)	$(1,60 \pm 0,08) \times 10^{-1} \text{ m}^2$
Volume da esponja de aço (V_e)	$(1,77 \pm 0,10) \times 10^{-6} \text{ m}^3$
Porosidade (θ^*)	$0,97 \pm 0,06$
Área superficial específica (A_e)	$(2,71 \pm 0,33) \times 10^3 \text{ m}^2/\text{m}^3$

* $\theta = (V - V_e)/V$ com $V = 63,6 \times 10^{-6} \text{ m}^3$, o volume do compartimento catódico.

4.2. ESTUDO E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE REMOÇÃO ELETROLÍTICA DE Pb(II) DE EFLUENTES SIMULADOS UTILIZANDO PLANEJAMENTOS FATORIAIS

Os estudos de remoção de íons Pb(II) de efluentes simulados utilizando o reator eletroquímico “flow-through” foram realizados, como já mencionado, em modo de recirculação em batelada sob condição galvanostática. Nestes estudos, foram avaliadas as eficiências de remoção e corrente em diferentes correntes catódicas, fluxos de eletrólito e massas de catodo de esponja de aço inoxidável (conseqüentemente distintas áreas superficiais específicas). A diminuição da concentração de Pb(II) com o tempo de eletrólise foi avaliada retirando-se alíquotas da solução do catolito a cada 5 minutos durante 90 minutos de eletrólise e quantificadas por espectrometria de absorção atômica como descrito no capítulo 3.

Para otimização do processo de remoção, inicialmente foram utilizados dois planejamentos fatoriais completos em dois níveis. A partir dos resultados obtidos

nestes planejamentos preliminares, foi utilizado um planejamento mais sofisticado (planejamento fatorial composto central), para uma avaliação mais criteriosa do processo de remoção. Visto que variáveis independentes como corrente, fluxo de eletrólito e área superficial específica da esponja de aço favorecem o processo de remoção, tais variáveis foram investigadas simultaneamente e analisadas com auxílio da metodologia de superfície de resposta (MSR) (BOX e DRAPER, 1987; MYERS e MONTGOMERY, 2002).

4.2.1. PLANEJAMENTOS FATORIAIS COMPLETOS 2^2

Neste tipo de planejamento, os experimentos são realizados em todas as combinações possíveis dos níveis das variáveis. No caso de um planejamento fatorial completo com k variáveis (fatores) e com cada variável investigada em n níveis, são necessários no mínimo n^k ensaios. Portanto, para o planejamento fatorial completo com duas variáveis e em dois níveis, foram necessários 4 ensaios. A Figura 4.2 mostra a representação geométrica destes planejamentos preliminares, onde o primeiro valor corresponde ao nível codificado da variável 1 (densidade de corrente) e o segundo valor o da variável 2 (fluxo de eletrólito). Como o objetivo era saber a influência de um determinado fator nas respostas (eficiências de remoção e de corrente), optou-se em não realizar repetições dos experimentos, não se obtendo, conseqüentemente, as estimativas de erros.

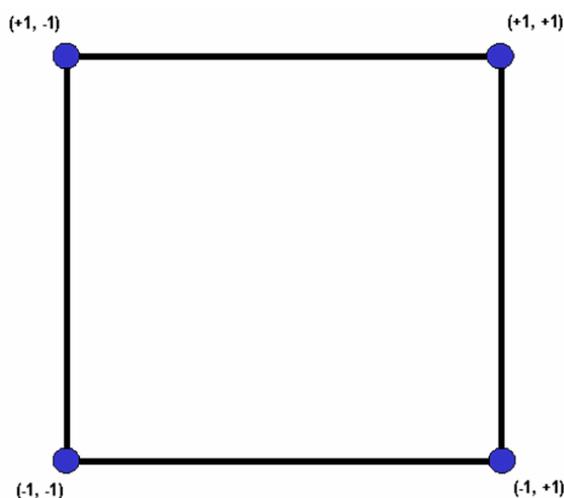


FIGURA 4.2 – Representação geométrica dos planejamentos fatoriais 2^2 .

A Tabela 4.2 mostra a lista das combinações utilizadas (matriz de planejamentos) nos dois planejamentos fatoriais completos em dois níveis, além das respostas obtidas nos experimentos para a eficiência de remoção (ER), enquanto que as Figuras 4.3a e 4.3b mostram as superfícies de respostas geradas a partir destes planejamentos. Estas densidades de corrente foram escolhidas a partir de resultados preliminares, utilizando uma esponja de aço inoxidável de 12 g. Foram então empregadas densidades de corrente e não corrente nestes planejamentos em dois níveis, visto que foram investigadas duas massas de esponjas (conseqüentemente, duas áreas superficiais específicas).

TABELA 4.2 – Níveis codificados, valores reais e respostas de eficiência de remoção (ER) obtidas para os dois planejamentos fatoriais 2^2 , após 30 minutos de eletrólise.

Medida	Níveis codificados		Valores reais		Respostas (ER %)	
	X_1	X_2	X_1	X_2	R_1	R_2
1	-1	-1	-0,1067	250	45,55	93,53
2	+1	-1	-0,1667	250	51,02	93,79
3	-1	+1	-0,1067	450	53,23	87,94
4	+1	+1	-0,1667	450	54,90	90,21

X_1 = densidade de corrente ($A\ cm^{-2}$); X_2 = fluxo ($L\ h^{-1}$); R_1 = resposta para menor massa de esponja (8,024 g); R_2 = resposta para maior massa de esponja (18,004 g).

Os ensaios não foram realizados em réplicas, visto que nesta etapa o objetivo foi investigar apenas quais fatores (variáveis) influenciavam no processo de remoção e também qual massa (conseqüentemente área superficial específica) da esponja de aço inoxidável fornecia melhores resultados, ou seja, melhores valores de eficiência de remoção. Na Tabela 4.2 as respostas estão identificadas como R_1 e R_2 , que correspondem aos planejamentos realizados com esponjas de aço inoxidável de menor (8,024 g) e maior (18,004 g) massa, respectivamente. As superfícies de resposta para eficiência de remoção (ER) das Figuras 4.3a e 4.3b também correspondem aos planejamentos realizados com as esponjas de aço de menor e maior massa, respectivamente.

Para os ensaios realizados com a célula eletroquímica empregando-se a esponja de aço inoxidável de menor massa, pode-se observar, tanto na Tabela 4.2 como na Figura 4.3a, que o aumento da densidade de corrente catódica de $-0,1067 \text{ A cm}^{-2}$ para $-0,1667 \text{ A cm}^{-2}$ mantendo-se o fluxo de eletrólito em 250 L h^{-1} (medidas 1 e 2) aumenta a eficiência de remoção (ER), indicando que esta variável favorece positivamente o processo de remoção. Um aumento de ER também foi obtido com o aumento da densidade de corrente catódica de $-0,1067 \text{ A cm}^{-2}$ para $-0,1667 \text{ A cm}^{-2}$ para um fluxo de eletrólito de 450 L h^{-1} (medidas 3 e 4), mostrando que nesta vazão, a variável X_1 (densidade de corrente) também favorece positivamente o processo de remoção de Pb(II) . Já nos ensaios realizados com a esponja de aço de maior massa, os valores de ER não aumentaram significativamente com o aumento da densidade de corrente catódica, para ambas as vazões investigadas (vide Tabela 4.2 e Figura 4.3 b). Isto ocorreu, provavelmente, porque a quantidade de íons Pb(II) remanescentes após 30 minutos de eletrólise eram praticamente as mesmas para ambas as densidades de corrente empregadas. Remoções de íons Pb(II) próximas ou maiores que 90 % já haviam sido alcançadas após 30 minutos de eletrólise, levando à eficiências de remoções similares as obtidas por GASPAROTTO (2005).

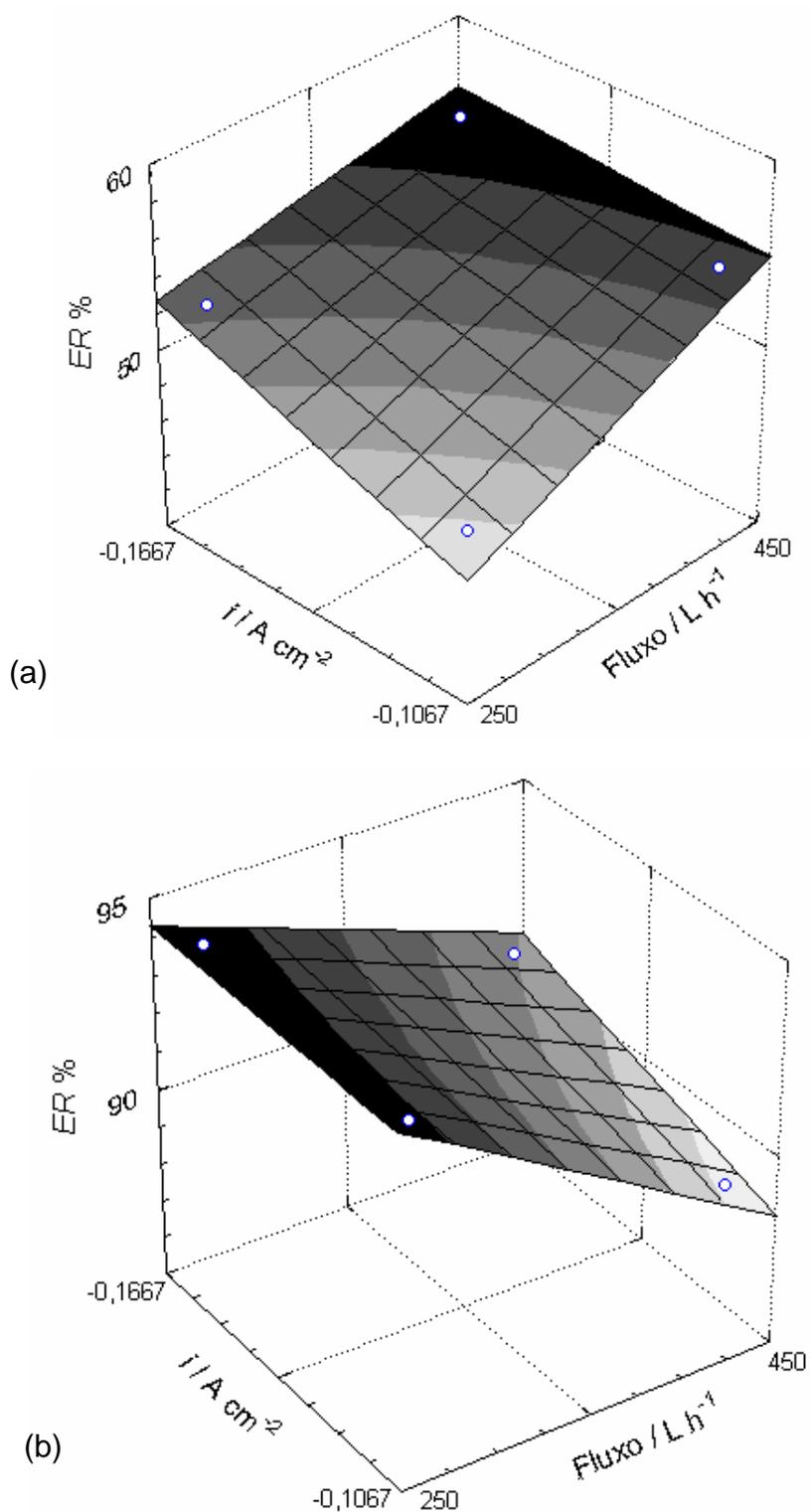


FIGURA 4.3 – Superfícies de respostas para eficiência de remoção (ER) ajustadas aos dados do planejamento fatorial completo 2^2 , utilizando esponjas de aço inoxidável de (a) menor (8,024 g) e (b) maior (18,004 g) massa, após 30 minutos de eletrólise.

Já a influência (efeito) do fluxo de eletrólito através do catodo tridimensional (variável X_2) na eficiência de remoção foi positiva para ambas as densidades de corrente aplicadas quando a esponja de menor massa foi utilizada nos experimentos de remoção. Isto indica que, com o aumento do fluxo, as condições hidrodinâmicas melhoram o transporte de massa dentro do catodo tridimensional poroso, reduzindo a espessura da dupla camada difusa (BERTAZZOLI *et al.*, 1997) e favorecendo a eficiência de remoção de Pb(II) em virtude da maior velocidade de transporte dos íons chumbo até a superfície da esponja de aço inoxidável (WIDNER *et al.*, 1998).

Entretanto, nos experimentos de remoção utilizando a esponja de aço inoxidável de maior massa, o aumento do fluxo de eletrólito ocasionou uma diminuição na eficiência de remoção para as duas densidades de corrente empregadas, conforme se pode observar na Tabela 4.2 e Figura 4.3b. Este efeito é devido, provavelmente, a problemas de fluidodinâmica, como a formação de canais preferenciais de fluxo de eletrólito, gerando assim regiões no compartimento catódico ausentes de fluxo de eletrólito (zonas mortas), diminuindo assim o desempenho do sistema (LEVENSPIEL, 1972).

Na Tabela 4.3 estão apresentados os mesmos planejamentos da Tabela 4.2, porém agora tendo como resposta investigada a eficiência de corrente (EC). Portanto, R_1 e R_2 correspondem aos planejamentos realizados com esponjas de aço inoxidável de menor (8,024 g) e maior (18,004 g) massa, respectivamente. A Figura 4.4 mostra as superfícies de resposta para eficiências de corrente (EC) ajustadas aos dados do planejamento fatorial para as duas massas de esponjas empregadas.

Os resultados da Tabela 4.3 mostram que o aumento da densidade de corrente catódica de $-0,1067 \text{ A cm}^{-2}$ para $-0,1667 \text{ A cm}^{-2}$ a fluxo constante, tanto para os experimentos realizados com esponja de aço inoxidável de menor quanto de maior massa, causaram uma diminuição nos valores de eficiência de corrente. Esta mesma diminuição também é observada nas superfícies de respostas apresentadas na Figura 4.4. A queda dos valores de eficiência de corrente com o aumento dos valores de densidade de corrente catódica foi causada em virtude do favorecimento de reações simultâneas, pois os sobrepotenciais se tornam mais negativos, tornando mais favorável suas ocorrências como redução de água, oxigênio e nitrato (GASPAROTTO, 2005).

TABELA 4.3 – Níveis codificados, valores reais e respostas de eficiência de corrente (*EC*) obtidas para os dois planejamentos fatoriais 2^2 , após 30 minutos de eletrólise.

Medida	Níveis codificados		Valores reais		Respostas (<i>EC</i> %)	
	X_1	X_2	X_1	X_2	R_1	R_2
1	-1	-1	-0,1067	250	22,09	21,77
2	+1	-1	-0,1667	250	15,81	13,97
3	-1	+1	-0,1067	450	25,88	19,67
4	+1	+1	-0,1667	450	21,73	12,46

X_1 = densidade de corrente ($A\ cm^{-2}$); X_2 = fluxo do eletrólito ($L\ h^{-1}$); R_1 = resposta para menor massa de esponja; R_2 = resposta para maior massa de esponja.

O fluxo de eletrólito favoreceu positivamente a eficiência de corrente, para o experimento realizado com a menor massa de esponja de aço inoxidável. No caso experimento utilizando a esponja com maior massa, a eficiência de corrente não foi influenciada pelo fluxo, indicando o mesmo problema de fluidodinâmica relatado anteriormente para a eficiência de remoção utilizando a maior massa de esponja de aço inoxidável. Estes resultados também indicam que, possivelmente, o intervalo estudado não ocasionou mudanças significativas no transporte de massa (RUOTOLO e GUBULIN, 2005), para os experimentos utilizando a maior massa de esponja de aço.

A partir dos resultados obtidos para os planejamentos fatoriais completos, foi escolhida somente a esponja de aço inoxidável de maior massa (conseqüentemente, maior área superficial específica) para o planejamento composto central. O critério levado em consideração foi a eficiência de remoção (*ER*), que atingiu valores próximos de 90 % e 50 % em 30 minutos de eletrólise, utilizando esponjas de aço de maior e menor massa, respectivamente. Já os valores de eficiência de corrente (*EC*) não contribuíram para a escolha da esponja de aço, pois foram similares para ambas as massas de esponjas estudadas.

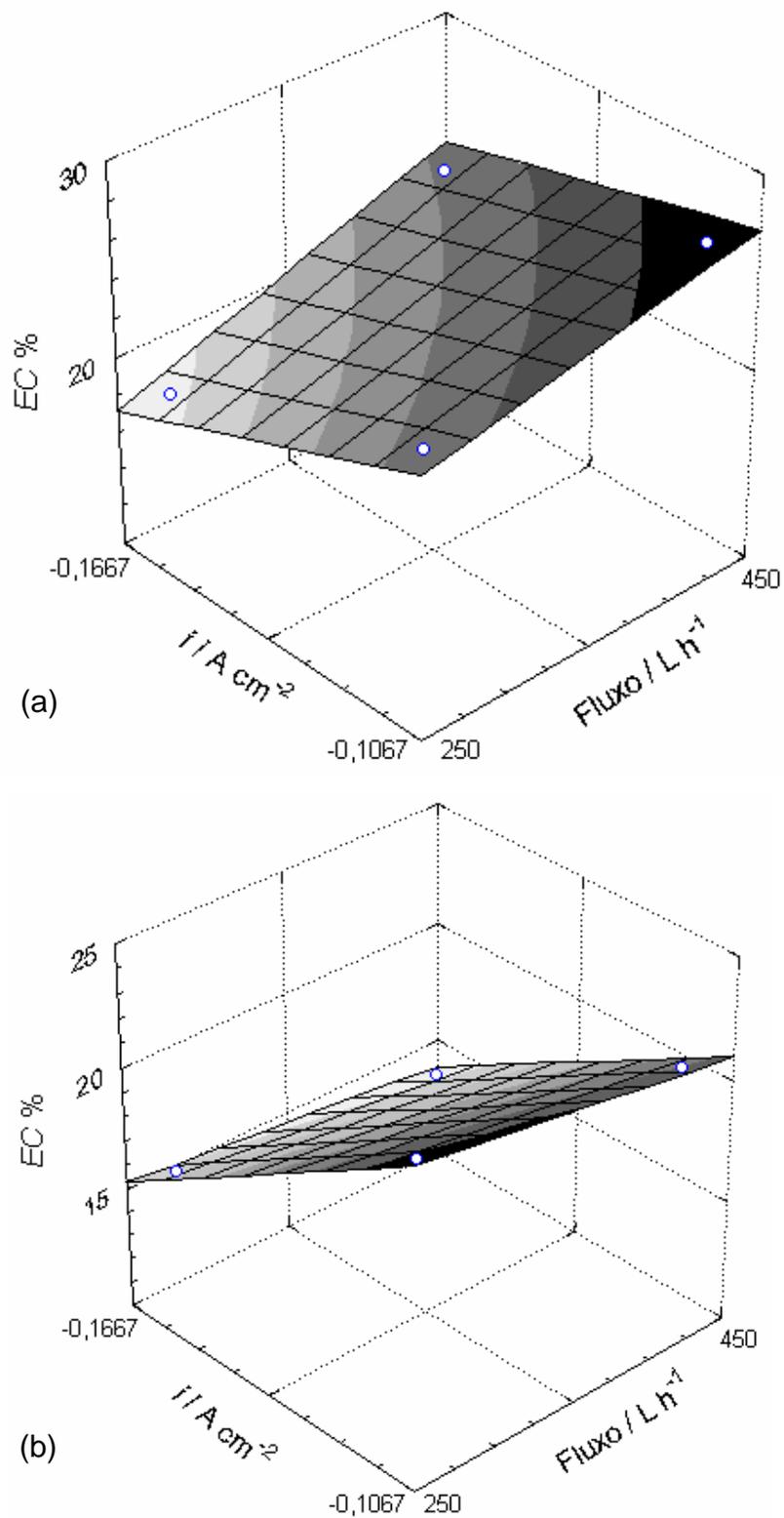


FIGURA 4.4 – Superfícies de respostas para eficiência de corrente (EC) ajustadas aos dados do planejamento fatorial completo 2^2 , utilizando esponjas de aço inoxidável de (a) menor (8,024 g) e (b) maior (18,004 g) massa, após 30 minutos de eletrólise.

4.2.2. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPOSTO CENTRAL

O planejamento fatorial composto central (ou planejamento estrela) foi conduzido somente para a esponja de aço inoxidável de maior massa (conseqüentemente, maior área superficial específica), já que proporcionou os melhores resultados de eficiência de remoção. Para realização do planejamento fatorial composto central, o correspondente planejamento fatorial 2^2 foi submetido a uma rotação de 45 graus, gerando pontos octogonais, conforme ilustrado na Figura 4.5. Nesta figura, o primeiro valor corresponde ao nível codificado da variável 1 (corrente, visto que nesta etapa utilizou-se apenas uma área de eletrodo) e o segundo valor ao da variável 2 (fluxo de eletrólito). O conceito de rotabilidade foi proposto por BOX e HUNTER (1973), que mostraram com auxílio de geometria básica que os novos pontos (pontos α) se encontram a uma distância de $2^{1/2}$ do ponto central. Na Figura 4.5 também se observa que foi acrescentado o ponto central, para o qual os experimentos foram realizados em tréplica.

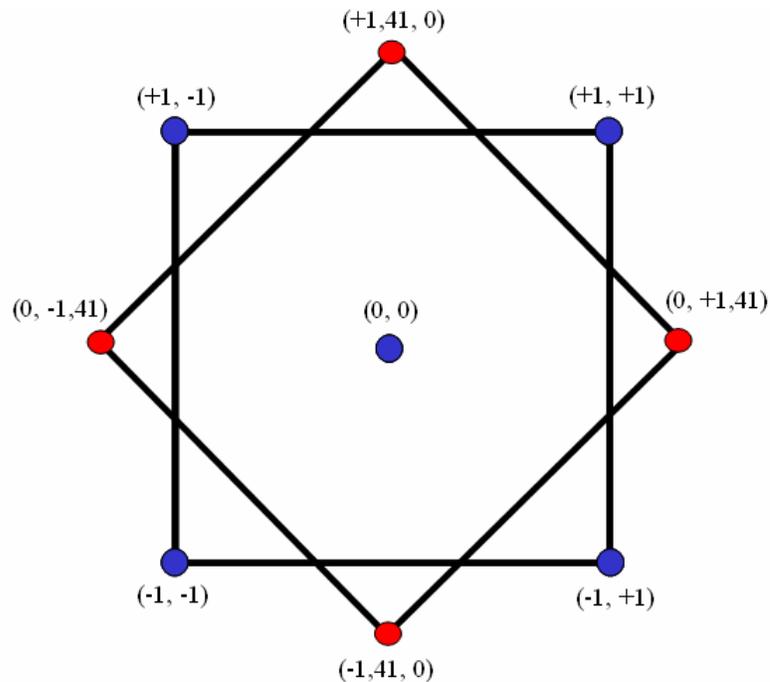


FIGURA 4.5 – Representação geométrica do planejamento composto central. Os pontos azuis representam o planejamento fatorial 2^2 . Os pontos vermelhos representam os novos pontos ortogonais (planejamento estrela).

Como neste planejamento cada variável é investigada em cinco níveis, é possível investigar se há ou não falta de ajuste para um modelo (linear, quadrático etc.), o que não seria possível para um planejamento em apenas dois níveis, visto que infinitas funções podem passar por dois pontos. Este planejamento totalizou 11 experimentos, onde foram investigadas as influências da corrente e do fluxo de eletrólito sobre as respostas de eficiências de remoção e corrente.

A Tabela 4.4 mostra a lista das combinações utilizadas no planejamento composto central (matriz de contrastes), além das respostas obtidas para a eficiência de remoção (ER). Conforme se pode observar na Tabela 4.4, foram realizadas réplicas no ponto central, correspondendo aos níveis codificados (0,0), os quais foram utilizados para a estimativa dos erros experimentais.

Para a construção de um modelo empírico de planejamentos experimentais com apenas duas variáveis e com termos de segunda ordem, assume-se que o experimento é regido por uma equação do tipo:

$$y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{12}X_1X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + \varepsilon(X_1, X_2) \quad (4.1)$$

onde o coeficiente b_0 é o valor populacional das médias de todas as respostas, b_1 e b_2 são os coeficientes relacionados com as variáveis X_1 e X_2 , respectivamente, $\varepsilon(X_1, X_2)$ é o erro aleatório associado ao modelo, b_{12} é o coeficiente para a interação entre as duas variáveis e b_{11} e b_{22} são coeficientes quadráticos das variáveis X_1 e X_2 , respectivamente.

Este modelo matemático pode ser representado matricialmente pela seguinte equação:

$$\mathbf{y} = \mathbf{Xb} + \varepsilon \quad (4.2)$$

onde \mathbf{y} é o vetor resposta, \mathbf{X} a matriz das variáveis, \mathbf{b} a matriz dos coeficientes e ε a matriz dos erros aleatórios.

TABELA 4.4 – Níveis codificados, valores reais e respostas de eficiência de remoção (ER) obtidas para o planejamento composto central, após 30 minutos de eletrólise.

Medida	Níveis codificados		Valores reais		Respostas (ER %)
	X_1	X_2	X_1	X_2	
1	-1	-1	-0,17	180	27,30
2	-1	+1	-0,17	320	30,42
3	+1	-1	-0,31	180	91,95
4	+1	+1	-0,31	320	89,83
5	-1,41	0	-0,14	250	24,33
6	+1,41	0	-0,34	250	93,19
7	0	-1,41	-0,24	150	81,24
8	0	+1,41	-0,24	350	86,08
9	0	0	-0,24	250	93,53
10	0	0	-0,24	250	93,79
11	0	0	-0,24	250	91,84

X_1 = corrente (A); X_2 = fluxo do eletrólito ($L h^{-1}$).

Obviamente, para a estimativa de erros são necessárias réplicas dos experimentos. Segundo BRUNS *et al.* (2006), a análise dos resíduos é fundamental para verificar o grau de ajuste de um modelo, visto que a presença de resíduos muito altos, indica uma ou mais observações anômalas.

Os valores dos coeficientes do modelo podem ser calculados utilizando uma única equação matricial, empregando o método dos mínimos quadrados. Este método baseia-se na localização do ajuste que fornece a menor soma possível dos quadrados dos erros; daí o nome método dos mínimos quadrados, também conhecido como análise de regressão, que é definido pela seguinte equação:

$$\mathbf{b} = (\mathbf{X}^t \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^t \mathbf{y} \quad (4.3)$$

sendo $(\mathbf{X}^t \mathbf{X})^{-1}$ a matriz inversa do produto da matriz \mathbf{X} pela sua transposta.

Portanto, baseado no método dos mínimos quadrados (BRUNS *et al.*, 2006), foram desenvolvidos modelos de segunda ordem (quadráticos). A expressão do modelo ajustado para as duas variáveis investigadas (corrente e fluxo), contendo apenas os termos estatisticamente significativos (no nível de 95 % de confiança), em função da eficiência de remoção, produziu o seguinte modelo quadrático:

$$ER = 92,19 + 27,73X_1 - 19,64X_1^2 - 7,11X_2^2 \quad (4.4)$$

onde ER é a eficiência de remoção e X_1 e X_2 os valores codificados de corrente catódica e fluxo de eletrólito, respectivamente. A equação (4.4) contendo todos os termos (sem supressões) será apresentada na seção 4.3.

A forma da superfície de resposta gerada por esta expressão está ilustrada na Figura 4.6. Analisando-se esta superfície de resposta, pode-se observar que o aumento da corrente influenciou positivamente no processo de remoção de Pb(II), atingindo-se eficiências de remoção (ER) acima de 90 % em 30 minutos de eletrólise. Por outro lado, o aumento do fluxo de eletrólito através do catodo tridimensional não promoveu mudanças significativas nos valores de eficiência de remoção (ER) de Pb(II). Para valores de fluxo de eletrólito na faixa de 180 L h⁻¹ a 250 L h⁻¹, observa-se que o aumento da vazão não favorece significativamente o aumento na eficiência de remoção, enquanto que para valores de fluxo no intervalo de 250 L h⁻¹ a 350 L h⁻¹, ocorre uma diminuição dos valores de ER com o aumento da vazão. Essa pouca influência do fluxo de eletrólito para este último intervalo de valores investigado será discutida mais adiante.

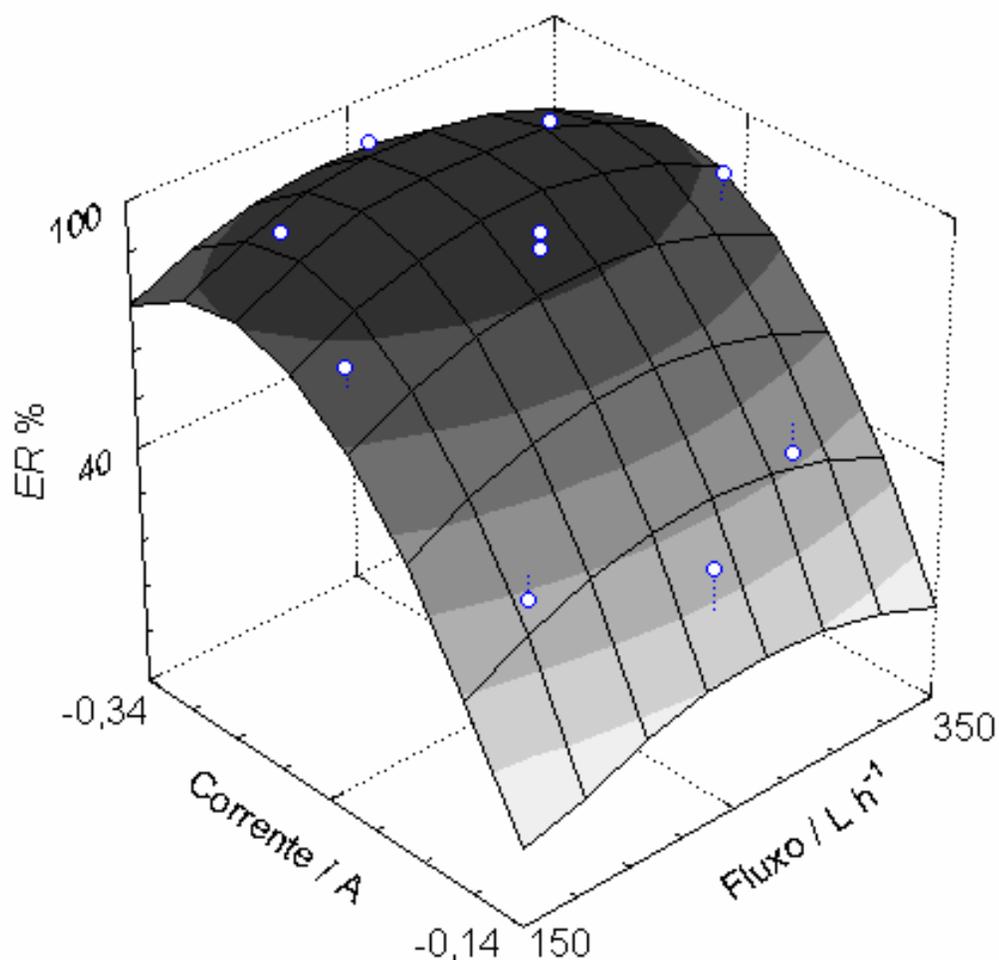


FIGURA 4.6 – Superfície de resposta gerada da equação (4.1) para a eficiência de remoção (ER) calculada após 30 minutos de eletrólise.

A Tabela 4.5 contém as mesmas combinações utilizadas no planejamento anterior, mas tendo como resposta a eficiência de corrente (EC). O modelo quadrático ajustado para as duas variáveis estudadas, contendo apenas os coeficientes estatisticamente significativos (no nível de confiança de 95 %), foi:

$$EC = 21,39 + 2,51X_1 - 5,96X_1^2 - 2,53X_2^2 \quad (4.5)$$

onde EC é a eficiência de corrente e X_1 e X_2 representam os valores codificados da corrente catódica e do fluxo de eletrólito, respectivamente. A equação (4.5) contendo todos os termos (sem supressões) também será apresentada na seção 4.3.

TABELA 4.5 – Níveis codificados, valores reais e respostas de eficiência de corrente (*EC*) obtidas para o planejamento composto central, após 30 minutos de eletrólise.

Medida	Níveis codificados		Valores reais		Respostas (<i>EC</i> %)
	X_1	X_2	X_1	X_2	
1	-1	-1	-0,17	180	8,60
2	-1	+1	-0,17	320	8,51
3	+1	-1	-0,31	180	14,12
4	+1	+1	-0,31	320	15,05
5	-1,41	0	-0,14	250	8,07
6	+1,41	0	-0,34	250	13,70
7	0	-1,41	-0,24	150	16,19
8	0	+1,41	-0,24	350	19,23
9	0	0	-0,24	250	21,77
10	0	0	-0,24	250	21,83
11	0	0	-0,24	250	20,54

X_1 = corrente (A); X_2 = fluxo do eletrólito ($L h^{-1}$).

A forma da superfície de resposta gerada pela expressão (4.5) está ilustrada na Figura 4.7. Esta superfície apresenta um máximo de *EC* para valores intermediários de corrente catódica, correspondendo a região onde a conversão de Pb(II) a Pb foi maior. Analisando a superfície de resposta em direção a valores mais negativos de corrente, nota-se que a eficiência de corrente diminui, provavelmente, devido à ocorrência de reações simultâneas como a redução de oxigênio, água e nitrato. DUTRA *et al.* (2000) e GASPAROTTO *et al.* (2006) encontraram que o processo de redução de oxigênio é o principal responsável pelas baixas eficiências de corrente observadas. Portanto, na faixa de corrente catódica de -0,24 A a -0,34 A, o processo eletroquímico que mais deve ter contribuído para a redução da eficiência de corrente foi, provavelmente, a reação de redução de oxigênio, já que o potencial da esponja de aço inoxidável já estava suficientemente negativo.

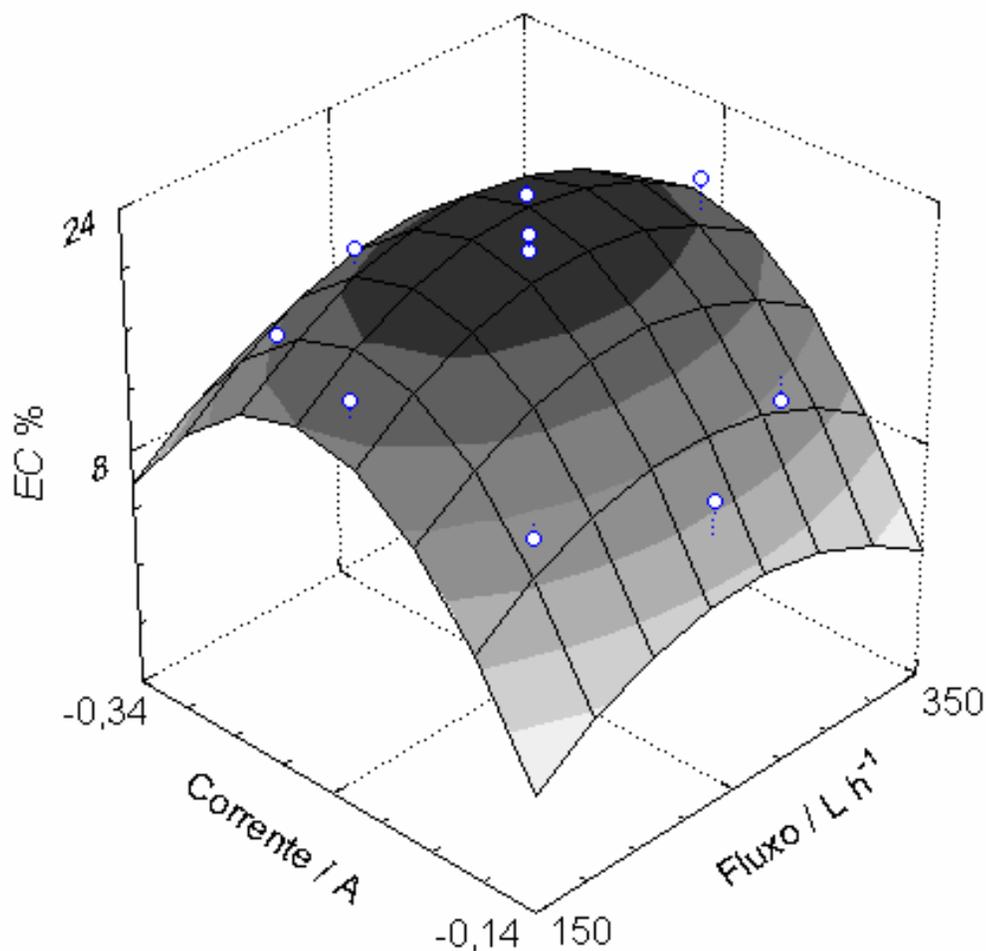


FIGURA 4.7 – Superfície de resposta gerada da equação (4.5) para a eficiência de corrente (EC), calculada após 30 minutos de eletrólise.

Por outro lado, analisando a superfície de resposta da Figura 4.7 em direção a correntes catódicas menores que $-0,24$ A, ou seja, para valores intermediários de corrente até $-0,14$ A, observa-se uma diminuição dos valores de eficiência de corrente, quando o esperado era um aumento destes valores pelas razões discutidas a seguir. Em estudos realizados por GASPAROTTO *et al.* (2006), utilizando eletrodo de disco rotatório de aço inoxidável para investigação da faixa de potencial na qual o processo de deposição de Pb(II) sobre aço estava sob controle de transporte de massa, foi encontrado que tal processo de redução é controlado por difusão para potenciais entre $-0,75$ V e $-0,95$ V vs. ECS, visto que nesta faixa de potenciais as densidades de corrente foram dependentes da velocidade de rotação do eletrodo.

A Figura 4.8 mostra cronopotenciogramas obtidos para experimentos de remoção Pb(II), utilizando um reator eletroquímico operando em configuração “flow-through” com eletrodo de esponja de aço inoxidável e aplicando-se distintas correntes para um dado fluxo de eletrólito (250 L h^{-1}). Até mesmo para valores de corrente menos negativos, observam-se valores de potencial mais negativos que $-0,75 \text{ V vs. ECS}$, indicando que o processo de deposição de Pb(II) sobre aço está sob controle de transporte de massa para todos os valores de correntes empregados, de acordo com os resultados relatados por GASPAROTTO *et al.* (2006). Portanto, era de se esperar um aumento da eficiência de corrente no intervalo de correntes entre $-0,24 \text{ A}$ e $-0,14 \text{ A}$.

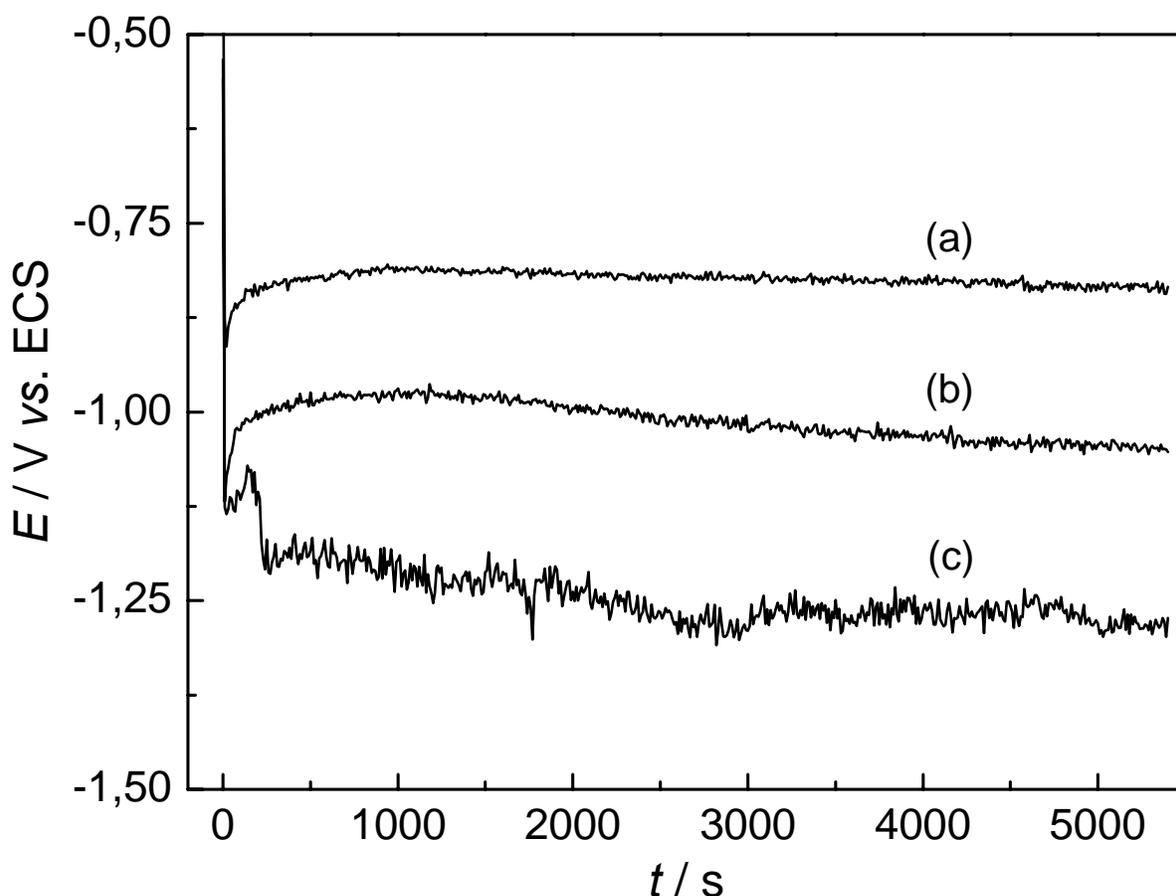


FIGURA 4.8 – Cronopotenciogramas obtidos para experimentos de remoção Pb(II) a partir da solução: NaNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + 50 mg L^{-1} de Pb(II) (pH 4,8), utilizando-se um reator eletroquímico operando em configuração “flow-through” com eletrodo de esponja de aço inoxidável e aplicando-se fluxo de 250 L h^{-1} e correntes de: (a) $-0,14 \text{ A}$, (b) $-0,24 \text{ A}$ e (c) $-0,31 \text{ A}$.

Além disso, para uma célula eletroquímica em que toda a área superficial específica do eletrodo esteja operando sob controle de transporte de massa, é esperado que a curva da queda da concentração da espécie depositada em função do tempo de eletrólise apresente uma forma exponencial, descrita pela equação (1.18), apresentada anteriormente na pág. 16:

$$C(t) = C(0)\exp\left(-\frac{k_m A_e V_e}{V_R} t\right) \quad (1.18)$$

A Figura 4.9 mostra a representação da concentração de Pb(II) normalizada vs. tempo de eletrólise, aplicando-se uma corrente de $-0,14$ A e um fluxo de 250 L h^{-1} a uma esponja de aço inoxidável do reator eletroquímico operando em configuração “flow-through”. Desta figura, observa-se que a curva de decaimento da concentração normalizada de Pb(II) não é exponencial, sugerindo que nem toda a área superficial específica da esponja de aço opera totalmente sob controle de transporte de massa no reator eletroquímico, apesar dos valores de potenciais dos cronopotenciogramas da Figura 4.8 indicarem o oposto.

Em 2000, LANZA e BERTAZZOLI realizaram estudos da penetração da densidade de corrente dentro do catodo poroso de carbono vítreo reticulado e encontraram que os valores de densidade de corrente diminuem da superfície para o centro do catodo, ou seja, com a profundidade. Segundo os autores, a profundidade de penetração pode ser limitada por quedas ôhmicas, devido à distância física entre o catodo e os anodos. Assim, dentro do eletrodo poroso, o processo de deposição do metal pode ocorrer via um processo não completamente controlado por transporte de massa, ou seja, a transferência eletrônica passa a ter um papel importante, sugerindo que o processo esteja sob controle misto em regiões mais distantes dos anodos.

Portanto, uma provável explicação para a diminuição dos valores de eficiência de corrente para valores de corrente entre $-0,24$ A e $-0,14$ A (Figura 4.7), bem como para a representação da Figura 4.9 não ter resultado exponencial é que nem toda a área superficial específica da esponja de aço opera totalmente sob controle de transporte de massa no reator eletroquímico, quando os valores de corrente aplicados estão entre $-0,24$ A e $-0,14$ A.

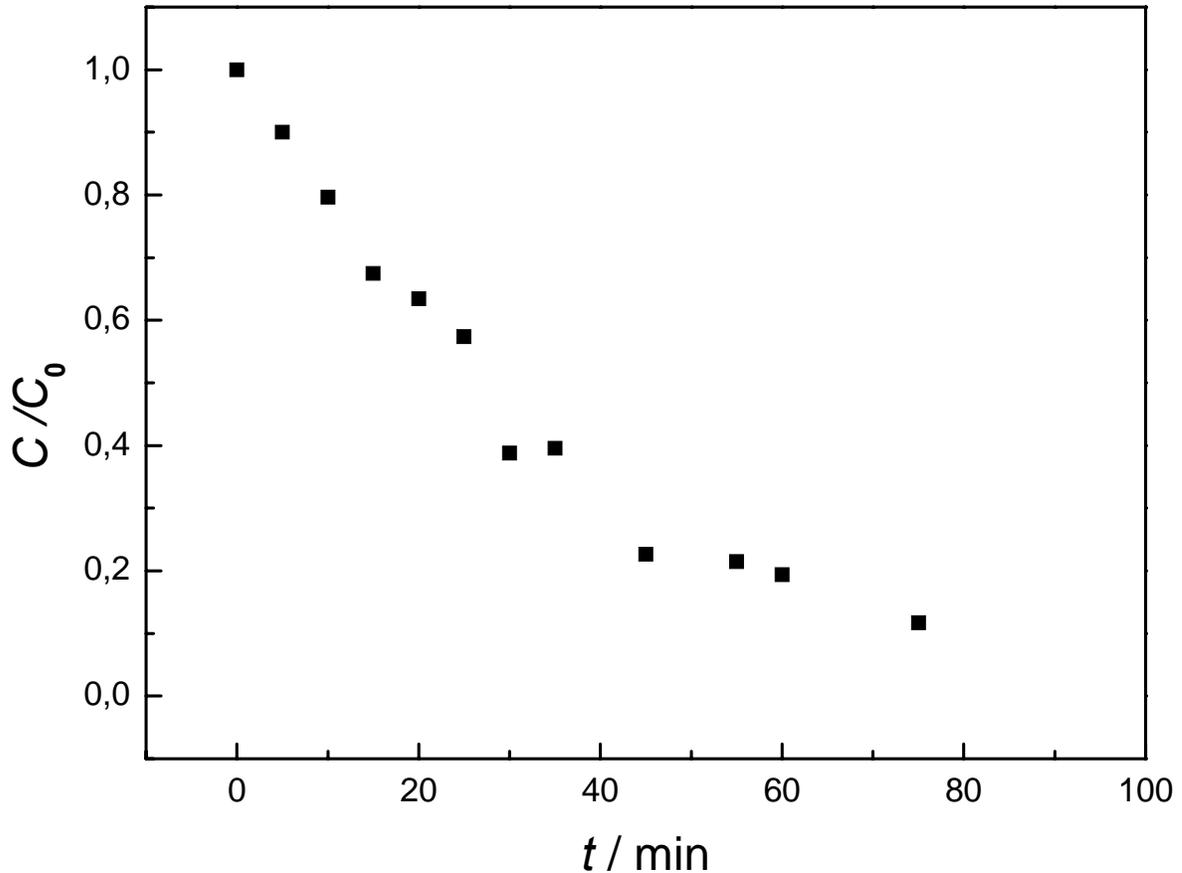


FIGURA 4.9 – Concentração de Pb(II) normalizada vs. tempo de eletrólise aplicando-se uma corrente de $-0,14 \text{ A}$ e um fluxo de 250 L h^{-1} a uma esponja de aço inoxidável de um reator eletroquímico operando em configuração “flow-through”. Solução: NaNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + 50 mg L^{-1} de Pb(II) (pH 4,8).

A Figura 4.10 apresenta o gráfico do logaritmo neperiano da concentração normalizada de Pb(II) vs. tempo para o mesmo experimento da Figura 4.9. Observa-se um comportamento não linear para os primeiros 30 minutos de eletrólise, confirmando que o reator eletroquímico opera sob controle misto (difusional e eletrônico) nas condições experimentais empregadas. As curvas experimentais para todos os pontos investigados nos planejamentos fatoriais são apresentadas no Apêndice A.

Assim como já observado para os valores de eficiência de remoção, os valores de fluxo de eletrólito também influenciaram pouco os valores de eficiência de corrente, conforme se observa na superfície de resposta da Figura 4.7. Entretanto, esperava-se que um aumento nos valores de fluxo de eletrólito favorecesse positivamente o processo de remoção de Pb(II) nos intervalos de corrente investigados

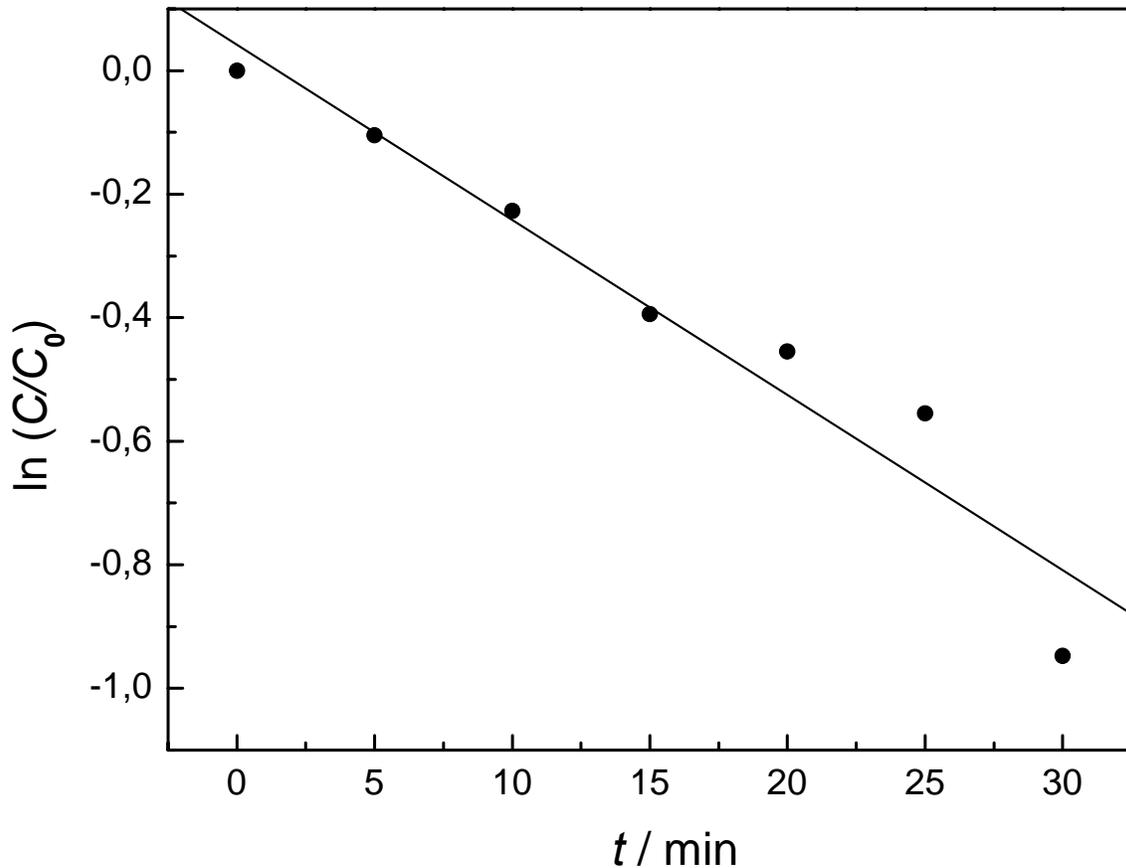


FIGURA 4.10 – Logaritmo neperiano da concentração normalizada de Pb(II) vs. tempo para 30 minutos de eletrólise correspondente à Figura 4.9.

devido à diminuição da espessura da dupla camada difusa (KOENE e JANSSEN, 2001). Para valores de fluxo de eletrólito na faixa de 180 L h^{-1} a 250 L h^{-1} , o aumento da vazão não leva a aumentos significativos nos valores de eficiência de corrente e remoção possivelmente porque promove mudanças pouco significativas no coeficiente de transporte de massa (RUOTOLO e GUBULIN, 2005). Já para valores de fluxo de eletrólito no intervalo entre 250 L h^{-1} a 350 L h^{-1} , a geração de “zonas mortas” e/ou formação de canais preferências de fluxo de eletrólito no compartimento catódico contribuem, possivelmente, para a diminuição tanto dos valores de eficiência de corrente quanto dos valores de eficiência de remoção (LEVENSPIEL, 1972).

Embora os valores de eficiência de corrente obtidos neste trabalho sejam baixos, são maiores que os relatados na literatura para remoção de íons Pb(II) (PONCE DE LEON e PLETCHER, 1996; WIDNER *et al.*, 1998; GASPAROTTO *et al.*, 2006).

4.3. VALIDAÇÃO DOS MODELOS QUADRÁTICOS DESENVOLVIDOS

Para a avaliação numérica da qualidade de ajuste dos modelos desenvolvidos, foi utilizada a Análise de Variância (ou simplesmente ANOVA). Com auxílio da ANOVA, foi possível determinar quais efeitos eram estatisticamente significativos, além de permitir a avaliação da significância estatística da regressão e da qualidade do ajuste do modelo, no nível de confiança escolhido. Por esta análise, a soma quadrática em torno da média (SQ_T) é definida pela equação:

$$SQ_T = SQ_R + SQ_r \quad (4.6)$$

onde SQ_R é a soma quadrática devida à regressão e SQ_r a soma quadrática residual. Por esta última equação, quanto maior a fração devida à regressão, melhor será o ajuste do modelo desenvolvido, o que pode ser confirmado pelo coeficiente de regressão (R^2) dado pela seguinte relação:

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} \quad (4.7)$$

O coeficiente de regressão (R^2) é um parâmetro útil para a avaliação da qualidade de ajuste de modelos. O valor máximo possível de R^2 é 1, o que só ocorre se não houver nenhum resíduo. Portanto, quanto mais perto de 1 estiver o valor de R^2 , melhor o ajuste do modelo às respostas observadas. O gráfico de resíduos também dá um indicativo do grau de ajuste do modelo. Uma distribuição aleatória dos resíduos em torno da média indica um bom ajuste (ausência de erros sistemáticos), porém não dispensa um teste estatístico mais rigoroso.

A divisão da soma quadrática de cada fonte de variação pelo seu respectivo número de graus de liberdade fornece a média quadrática (MQ). A razão entre a média quadrática devida à regressão (MQ_R) e a média quadrática devida aos resíduos (MQ_r) foi utilizada para avaliar se o ajuste é significativo, ou seja, se a porção

de variabilidade explicada pelo modelo é muito maior que a não explicada. Com auxílio do teste F (distribuição de Fisher), podemos avaliar se o ajuste é estatisticamente significativo (no nível de confiança estabelecido), fazendo:

$$F \approx \frac{MQ_R}{MQ_r} \quad (4.8)$$

e, quando $F > F_{v_R, v_r}$ tabelado, o modelo é estatisticamente significativo (BOX e WETZ, 1973). v_R e v_r são os graus de liberdade de MQ_R e MQ_r , respectivamente. Entretanto, o teste F é válido desde que haja uma distribuição normal dos resíduos, ou seja, com ausência de erros sistemáticos (BRUNS *et al.*, 2006). O teste F também foi utilizado para avaliar se os modelos estavam bem ajustados ou não. A soma quadrática residual (SQ_{res}) é definida pela equação:

$$SQ_{res} = SQ_{ep} + SQ_{faj} \quad (4.9)$$

onde SQ_{ep} e SQ_{faj} são as somas quadráticas devido ao erro puro e à falta de ajuste, respectivamente. Dividindo essas somas quadráticas pelos seus respectivos graus de liberdade, obtêm-se as médias quadráticas devida à falta de ajuste (MQ_{faj}) e ao erro puro (MQ_{ep}), respectivamente. Então, fazendo:

$$F \approx \frac{MQ_{faj}}{MQ_{ep}} \quad (4.10)$$

e, quando $F < F_{v_{faj}, v_{ep}}$ tabelado, não há indício de falta de ajuste do modelo (no nível de confiança estabelecido). Aqui, v_{faj} e v_{ep} são os números de graus de liberdade de MQ_{faj} e MQ_{ep} , respectivamente.

Entretanto, para se avaliar individualmente a significância de cada coeficiente (parâmetros) dos modelos desenvolvidos, foi empregado o teste t (distribuição de Student). Para isto, o valor de t calculado (t_{cal}) pela equação (4.11)

(RUOTOLO, 2003) é então comparado ao tabelado (t_{tab}); quando o valor de $t_{\text{cal}} > t_{\text{tab}}$, o coeficiente é considerado estatisticamente significativo. Neste caso, no nível de confiança estabelecido foi de 95 %.

$$t_{\text{cal}} = \frac{b_i}{\text{erro padrão de } b_i} \quad (4.11)$$

Para os dois modelos investigados, foi então empregado o teste F e encontrado que F_{V_R, V_r} (calculado utilizando a equação 4.8) foi maior que F tabelado, indicando que as duas regressões desenvolvidas foram estatisticamente significativas, no nível de confiança de 95 %. Os resultados do teste F para ambos os modelos, são apresentados na Tabela 4.6. Os coeficientes de regressão (R^2), os quais também são apresentados na também na Tabela 4.6, foram próximos à unidade, confirmando que os modelos quadráticos estão bem ajustados às respostas observadas.

Em seguida, também aplicando o teste F , foi avaliado o ajuste dos dois modelos quadráticos desenvolvidos. Para os dois modelos, F_{v_R, v_r} (calculado utilizando a equação 4.10) foi menor que F_{tabelado} , indicando que os modelos não apresentaram evidência de falta de ajuste, no nível de confiança de 95 %. Estes resultados são apresentados na Tabela 4.6. As tabelas ANOVA completas para os dois modelos quadráticos desenvolvidos são apresentadas no Apêndice B.

Como mencionado acima, uma distribuição aleatória dos resíduos em torno da média também é um forte indício de que os modelos não apresentam falta de ajuste, ou seja, ausência de erros sistemáticos. Portanto, os gráficos de resíduos para o modelo de eficiências de remoção e de corrente são apresentados nas Figuras 4.11a e 4.11b, respectivamente. Analisando estes gráficos de resíduos, observa-se que ambos não apresentaram erros sistemáticos, ou seja, os resíduos se distribuíram aleatoriamente em torno da média, confirmando que os modelos não apresentam falta de ajuste.

Tabela 4.6 – Valores dos parâmetros utilizados na avaliação dos modelos quadráticos desenvolvidos.

	Eficiência de remoção	Eficiência de corrente	F_{tabelado}
$(MQ_R/MQ_r)^a$	23,45	13,52	5,05
$(MQ_{\text{faj}}/MQ_{\text{ep}})^b$	16,50	11,26	19,16
R^2	0,960	0,931	—

Resultados obtidos em nível de confiança de 95 %. $^a F_{5,5}$ (regressão/residual) e $^b F_{3,2}$ (falta de ajuste/erro puro).

As equações 4.13 e 4.14 representam os modelos quadráticos para eficiências de remoção e corrente, respectivamente. Nestas equações, encontram-se todos os coeficientes utilizados nos modelos. Estes diferem dos modelos descritos nas equações 4.4 e 4.5, por conterem também os coeficientes estatisticamente não significativos (no nível de confiança de 95 %). Os valores entre parênteses são os erros padrão dos coeficientes (parâmetros), que foram estimados com auxílio das observações experimentais realizadas em triplicata no ponto central, e calculados utilizando a seguinte equação:

$$\mathbf{s}^b = [(\mathbf{X}^t \mathbf{X})^{-1} \mathbf{s}^2]^{1/2} \quad (4.12)$$

onde \mathbf{s}^b é o erro padrão do coeficiente investigado e \mathbf{s}^2 a variância obtida das réplicas realizadas. Conforme se pode observar, alguns erros são muito menores do que os valores dos coeficientes estimados, levando a conclusão de que são estatisticamente significativos. Por outro lado, alguns erros apresentaram valores próximos aos dos coeficientes, indicando que não são estatisticamente significativos.

$$ER = 92,19 + 27,73X_1 + 0,98X_2 - 19,64X_1^2 - 7,11X_2^2 - 1,31X_1X_2 \quad (4.13)$$

(1,52) (0,93) (0,93) (1,11) (1,11) (1,31)

$$EC = 21,39 + 2,51X_1 + 0,64X_2 - 5,96X_1^2 - 2,53X_2^2 + 0,26X_1X_2 \quad (4.14)$$

(0,42) (0,26) (0,26) (0,31) (0,31) (0,36)

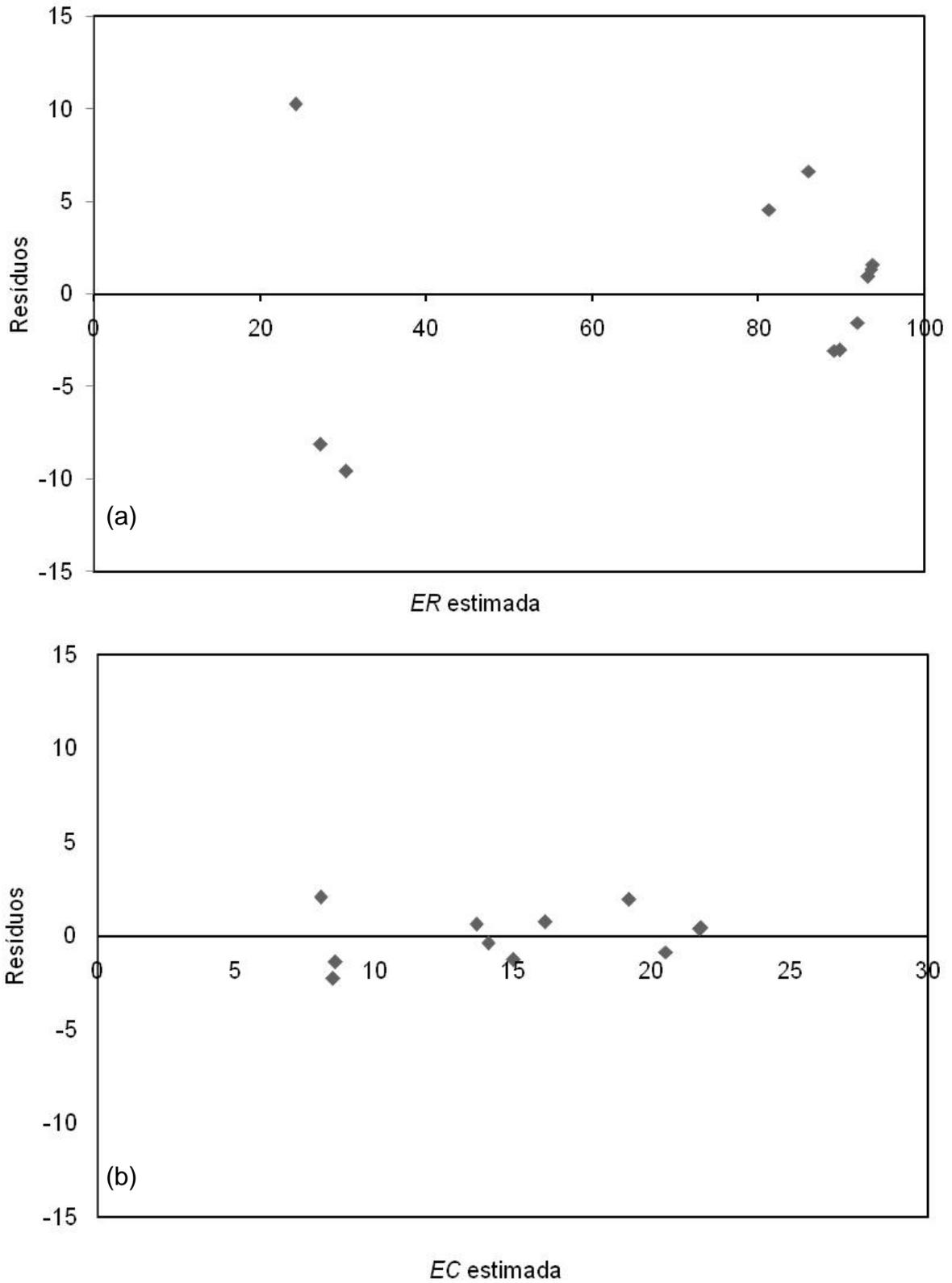


FIGURA 4.11 – Gráficos de resíduos do ajuste dos modelos quadrático para eficiências de (a) remoção (*ER*) e de (b) corrente (*EC*). Resíduo = observado – estimado.

Entretanto, visando aplicar um teste mais rigoroso, utilizou-se o teste t de Student, para avaliar individualmente os coeficientes dos modelos quadráticos. As Tabelas 4.7 e 4.8 apresentam os valores obtidos de t_{calc} , utilizando a equação (4.11) para cada um dos coeficientes dos modelos quadráticos ajustados em função das eficiências de remoção e corrente, respectivamente. Analisando as Tabelas 4.7 e 4.8, nota-se que para ambos os modelos, os coeficientes b_1 e b_{12} não são estatisticamente significativos visto que, para estes coeficientes t_{cal} foi menor do que t_{tab} no nível de confiança de 95 %. Portanto, os modelos são descritos mais adequadamente conforme apresentado anteriormente nas equações (4.4) e (4.5).

Apesar do coeficiente b_2 não ser estatisticamente significativo, a variável X_1 (corrente) não pode ser excluída do modelo, pois o termo quadrático desta variável representado pelo coeficiente b_{22} foi estatisticamente significativo para os dois modelos ajustados. Já o coeficiente b_{12} não foi estatisticamente significativo, indicando que não houve interação considerável entre as variáveis investigadas para os dois modelos quadráticos ajustados.

TABELA 4.7 – Teste t Student de significância dos coeficientes do modelo quadrático ajustado em função da eficiência de remoção (ER).

Coeficientes		Erro	t_{calc}	Significância
b_0	92,19	$\pm 1,52$	60,65	Significativo
b_1	27,73	$\pm 0,93$	29,82	Significativo
b_2	0,98	$\pm 0,93$	1,05	Não significativo
b_{11}	-19,64	$\pm 1,11$	17,69	Significativo
b_{22}	-7,11	$\pm 1,11$	6,00	Significativo
b_{12}	-1,31	$\pm 1,31$	1,00	Não significativo

$t_{\text{tab}}=4,303$ em nível de confiança de 95 %. Obtido para dois graus de liberdade.

TABELA 4.8 – Teste *t* Student de significância dos coeficientes do modelo quadrático ajustado em função da eficiência de corrente (*EC*).

Coeficientes		Erro	t_{calc}	Significância
b_0	21,39	$\pm 0,42$	50,93	Significativo
b_1	2,51	$\pm 0,26$	9,65	Significativo
b_2	0,64	$\pm 0,26$	2,46	Não significativo
b_{11}	-5,96	$\pm 0,31$	19,23	Significativo
b_{22}	-2,53	$\pm 0,31$	8,16	Significativo
b_{12}	0,26	$\pm 0,36$	0,72	Não significativo

$t_{\text{tab}}=4,303$ em nível de confiança de 95 %. Obtido para dois graus de liberdade.

4.4. ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DA CÉLULA ELETROQUÍMICA

A análise da eficiência da célula eletroquímica foi realizada nas condições de corrente e fluxo que forneceram melhores resultados de eficiência de corrente e de remoção. Essas foram determinadas com o auxílio das superfícies de respostas geradas pelos modelos quadráticos (Fig. 4.6, pág. 51 e Fig. 4.7, pág. 53), encontrando-se o ponto de máximo (ponto ótimo), cujos valores aproximados de corrente e fluxo são iguais a $-0,25$ A e 250 L h^{-1} , respectivamente, para as duas superfícies geradas. Coincidentemente, as regiões de máximo para as duas superfícies de repostas foram encontradas em regiões de corrente e fluxo próximas, o que facilitou a determinação do ponto ótimo de funcionamento da célula eletroquímica.

A Figura 4.12 mostra a curva de decaimento da concentração normalizada de Pb(II) em função do tempo de eletrólise para o ponto ótimo. Conforme se pode observar, esta curva é claramente exponencial, sugerindo que a grande maioria da área superficial da esponja de aço inoxidável opera sob controle de transporte de massa nas condições empregadas.

Analisando a Figura 4.13, observa-se que o gráfico de $\ln(C/C_0)$ vs. tempo de eletrólise apresenta comportamento linear, confirmando que nas condições de corrente e fluxo do ponto ótimo o sistema opera sob controle de transporte de massa, isto é, em situação de corrente limite. Embora o gráfico de C/C_0 vs. tempo de eletrólise tenha apresentado comportamento exponencial, o gráfico de $\ln(C/C_0)$ vs. tempo só foi linear para os primeiros 30 minutos de eletrólise, conforme pode se observar na Figura 4.13. O desvio da linearidade para maiores tempos de eletrólise se deve, segundo WIDNER *et al.* (1998), a perda da eficiência de corrente à medida que os íons Pb(II) são removidos. Esta queda na eficiência de corrente é devida à acentuada queda de concentração de Pb(II) no eletrólito, ocasionando, portanto, o desvio da linearidade para maiores tempos de eletrólise (LANZA, 1997).

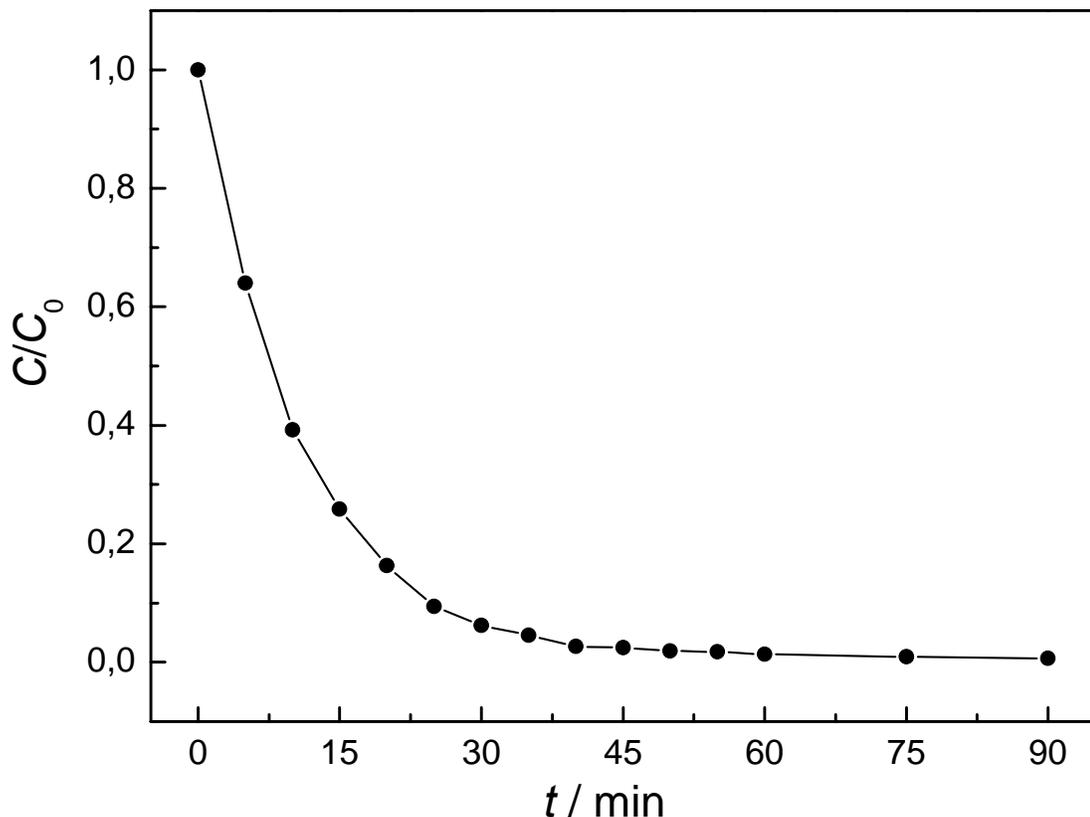


FIGURA 4.12 – Concentração de Pb(II) normalizada vs. tempo de eletrólise aplicando-se uma corrente de $-0,25 \text{ A}$ e um fluxo de 250 L h^{-1} (ponto ótimo) a uma esponja de aço inoxidável de um reator eletroquímico operando em configuração “flow-through”. Solução: $\text{NaNO}_3 0,10 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_3\text{BO}_3 0,10 \text{ mol L}^{-1} + 50 \text{ ppm de Pb(II)}$ (pH 4,8).

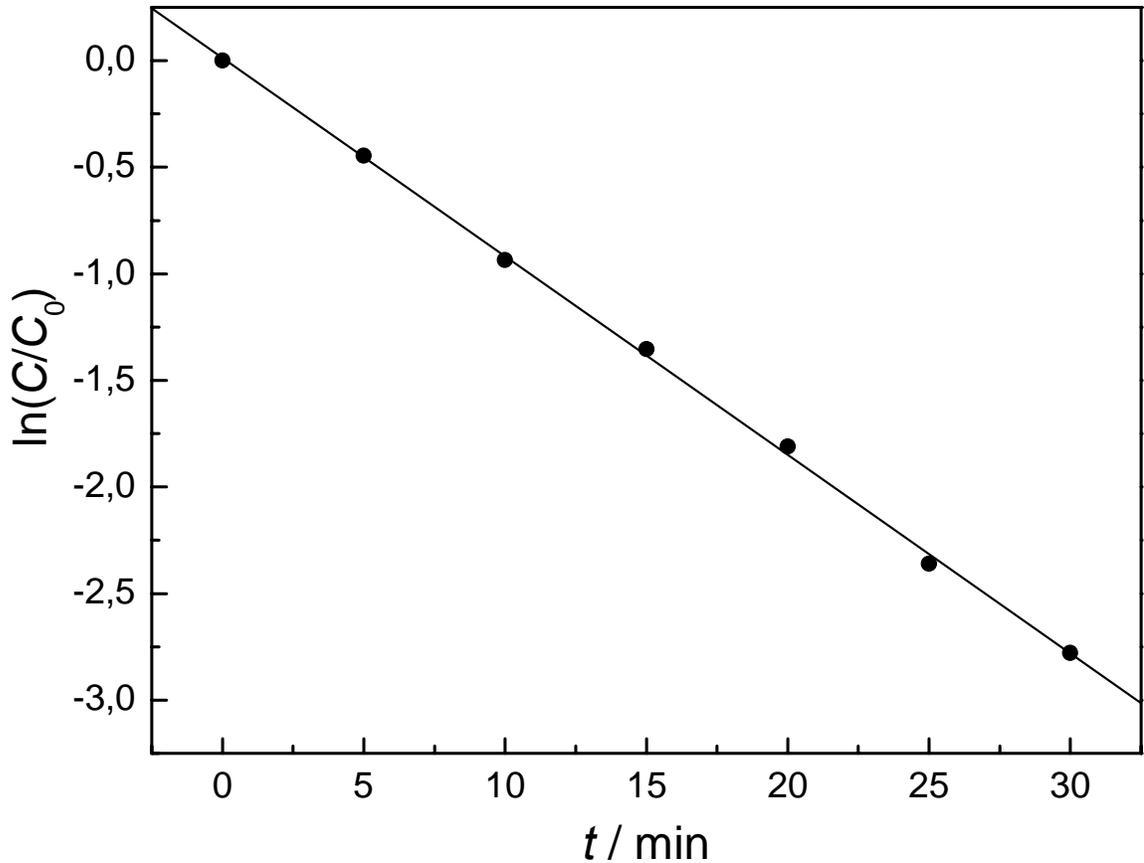


FIGURA 4.13 – Logaritmo neperiano da concentração normalizada de Pb(II) vs. tempo para 30 minutos de eletrólise correspondente à Figura 4.12.

O coeficiente de transporte de massa (k_m) foi estimado, pois dá um indicativo do desempenho do sistema. Como no ponto ótimo o sistema opera sob controle de transporte de massa, k_m pôde ser estimado relacionando-o com o coeficiente angular da reta do gráfico de $\ln(C/C_0)$ vs. tempo pela seguinte expressão (WALKER e WRAGG, 1977):

$$s = -\frac{V_e}{V_R} k_m A_e \quad (4.15)$$

onde s é o coeficiente angular da reta de $\ln(C/C_0)$ vs. tempo, V_e o volume do eletrodo tridimensional, V_R o volume do eletrólito e A_e a área superficial específica do eletrodo tridimensional de esponja de aço inoxidável (área ativa/unidade de volume do catodo

tridimensional). Como V_e/V_R e A_e são constantes e iguais a $8,85 \times 10^{-4}$ e $2,71 \times 10^3 \text{ m}^{-1}$, respectivamente e o coeficiente angular de $\ln(C/C_0)$ vs. tempo depende apenas do valor de k_m para um sistema operando sob controle de transporte de massa, maiores valores de k_m são obtidos para maiores conversões. O valor estimado de k_m é apresentado na Tabela 4.9, juntamente com outros parâmetros discutidos a seguir.

O consumo energético, que expressa a quantidade de energia utilizada no processo por unidade de massa do produto obtido, foi calculado utilizando-se a equação (1.6):

$$CE = \Delta U \frac{n F}{3.600 M EC} (Wh kg^{-1}) \quad (1.6)$$

e é apresentado na Tabela 4.9. O consumo energético da célula eletroquímica depende do potencial de célula entre o catodo e os anodos e de todas as quedas ôhmicas existentes no interior da célula eletroquímica. Este potencial de célula pode ser expresso como (WALSH, 2001):

$$E_{\text{célula}} = E^{\circ}_{\text{célula}} - \sum |\eta| - \sum IR \quad (4.16)$$

onde $E^{\circ}_{\text{célula}}$ é o potencial de célula padrão, $\sum |\eta|$ a somatória dos sobrepotenciais dos eletrodos e $\sum IR$ a somatória de todas as quedas ôhmicas da célula eletroquímica.

Na Tabela 4.9 também são apresentados o tempo necessário para remoção de 90% dos íons Pb(II) contidos no efluente simulado, além da concentração final obtida após 90 minutos de eletrólise, que foi igual a $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, correspondendo a 99 % de remoção de íons Pb(II). É importante ressaltar que, após 40 minutos de eletrólise, realizada nas condições do ponto ótimo, praticamente 99 % da concentração dos íons Pb(II) já havia sido removida do eletrólito, indicando que em tempos maiores de eletrólise, o processo é muito lento, devido a baixa concentração de íons Pb(II) remanescente. Este comportamento está evidente na Figura 4.12, onde é observado que a concentração normalizada de Pb(II) permanece praticamente constante em tempos de eletrólise maiores que 40 minutos.

TABELA 4.9 – Valores de eficiência de remoção (ER), eficiência de corrente (EC), consumo energético (CE), tempo necessário para remoção de 90 % dos íons Pb(II) ($t_{90\%}$) concentração final de íons Pb(II) após 90 minutos de eletrólise ($[Pb^{2+}]_{final}$) e coeficiente de transporte (k_m) obtidos para o reator eletroquímico operando em modo galvanostático ($-0,25$ A e 250 L h^{-1}) e potencioestático^c ($-0,90$ V vs. ECS e 250 L h^{-1}).

Método	ER^a (%)	EC^a (%)	CE (kW h kg^{-1})	$t_{90\%}$ (min)	$[Pb^{2+}]_{final}$ (ppm)	k_m^a ($m\ s^{-1}$)
Galvanostático ^b	93	22	4,06	25	0,5	$1,8 \times 10^{-5}$
Potencioestático ^c	81	17	5,33	42	1,0	$1,3 \times 10^{-5}$

^a30 minutos de eletrólise; ^bPlanejamento fatorial; ^cGASPAROTTO *et al.* (2006).

Comparando-se os resultados obtidos para o ponto ótimo em condição galvanostática com aqueles obtidos previamente por GASPAROTTO *et al.* (2006) em condição potencioestática, concluí-se que o sistema eletroquímico empregado foi mais eficiente em condição galvanostática. Entretanto, é importante ressaltar que o desempenho do sistema eletroquímico, quando avaliada em modo potencioestático por GASPAROTTO *et al.* (2006), não foi otimizada, como no presente trabalho, usando planejamento fatorial e metodologia de superfície de resposta.

É importante ressaltar que diferentes valores de corrente e fluxo, próximos ao ponto ótimo podem fornecer resultados similares, visto que a superfície de resposta forneceu uma região de melhor resposta e não um ponto.

Como a operação efetiva de um reator eletroquímico utilizando catodos porosos é dependente da distribuição de potencial dentro destes catodos porosos, tratamentos teóricos foram desenvolvidos visando a sua compreensão (PICKETT, 1979). Segundo DOHERTY *et al.* (1996), a profundidade de penetração da densidade de corrente limite (p em cm) para eletrodeposição de metais em reatores eletroquímicos operando em configuração “flow-through” é dada por:

$$p = \sqrt{\frac{2\theta k_s \Delta\eta}{A_e k_m n F C_0}} \quad (4.17)$$

onde θ é a porosidade do catodo, k_s a condutividade do eletrólito (S cm^{-1}), $\Delta\eta$ a faixa de potencial onde a eletrodeposição do metal ocorre sob condições de corrente limite (V), A_e a área superficial específica do catodo (cm^{-1}), k_m o coeficiente de transporte de massa (cm s^{-1}), n a carga do íon metálico depositado, F a constante de Faraday ($96.485 \text{ A s mol}^{-1}$) e C_0 a concentração do íon metálico (mol cm^{-3}).

Segundo os autores, a velocidade máxima de eletrodeposição por unidade de volume da célula é alcançada quando a espessura do eletrodo é igual ao valor de p . Neste caso, assume-se que toda a área do eletrodo esteja operando em condições de corrente limite. Entretanto, LANZA e BERTAZZOLI (2000) encontraram resultados experimentais de penetração da densidade de corrente bem superiores ao valor calculado pela equação (4.17) para a remoção de íons Zn(II).

Utilizando-se a equação (4.17) para o sistema eletroquímico operando no ponto ótimo, foi encontrado um valor de p ($1,21 \pm 0,17 \text{ cm}$) próximo ao valor da espessura do eletrodo ($1,60 \text{ cm}$), reforçando a idéia de que praticamente toda área específica da esponja de aço inoxidável opera sob controle de transporte de massa (corrente limite) para corrente de $-0,25 \text{ A}$ e fluxo de eletrólito de 250 L h^{-1} . Os valores das grandezas físicas utilizadas na equação (4.17), espessura do catodo de esponja de aço inoxidável, bem como o valor calculado de p são apresentados na Tabela 4.10.

TABELA 4.10 – Valores das grandezas físicas utilizadas na equação (4.17), espessura do catodo de esponja de aço inoxidável e valor calculado de p .

k_s (S cm^{-1})	$\Delta\eta$ (V)	C_0 (mol cm^{-3})	$p_{\text{teórico}}$ (cm)	Espessura da esponja de aço (cm)
7,59	0,20*	$2,41 \times 10^{-7}$	$1,21 \pm 0,17$	1,60

* $-0,75 \text{ V}$ a $-0,95 \text{ V}$ vs. ECS é a faixa de potencial onde o processo de deposição de Pb(II) sobre aço ocorre sob controle de transporte de massa, segundo GASPAROTTO *et al.* (2006).

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Os planejamentos fatoriais e a metodologia de superfície de resposta foram úteis para otimização do processo de remoção de íons Pb(II), usando um reator eletroquímico “flow-through” operando em condição galvanostática, bem como para a obtenção da condição ótima de operação do reator nos intervalos de corrente e fluxo de eletrólitos investigados. De acordo com os dados experimentais, o aumento da corrente catódica favoreceu positivamente o processo de remoção de íons Pb(II), atingindo eficiências de remoção (*ER*) acima de 90 % em 30 minutos de eletrólise. Entretanto, o mesmo comportamento não foi observado para as eficiências de corrente (*EC*), cujos maiores valores (22 %) foram obtidos para correntes catódicas intermediárias (próximas a -0,24 A). Para correntes catódicas muito elevadas, os valores de *EC* foram menores devido provavelmente ao favorecimento de reações simultâneas como a redução de oxigênio, água e nitrato. Já para valores de correntes catódicas menores, os valores de *EC* também foram baixos, pois nem toda a área superficial do eletrodo de esponja de aço inoxidável estava operando sob controle de transporte de massa.

As superfícies de resposta mostraram que o fluxo de eletrólito não promoveu mudanças significativas tanto nos valores de *ER* como nos de *EC* no intervalo de valores investigado. Para valores de fluxos de eletrólitos menores (180 L h^{-1} – 250 L h^{-1}), não ocorreram mudanças significativas do coeficiente de transporte de massa, enquanto que para valores maiores (250 L h^{-1} – 350 L h^{-1}) a ocorrência de “zonas-mortas” e/ou formação de canais preferências de fluxo contribuíram para a diminuição dos valores de *EC*.

A análise de variância mostrou que as regressões foram estatisticamente significativas e não apresentaram falta de ajuste. Isto foi confirmado pela distribuição aleatória dos resíduos.

As superfícies de resposta desenvolvidas para valores de eficiências de remoção (*ER*) e corrente (*EC*) em função da corrente e fluxo de eletrólito revelaram que

a região próxima de $-0,25$ A e 250 L h⁻¹ foi a melhor para a remoção eletroquímica de íons Pb(II) de efluentes simulados. Nestas condições, os valores obtidos de *ER* e *EC* foram iguais a 93 % e 22%, respectivamente. A concentração de íons Pb(II) caiu de 50 mg L⁻¹ para $0,5$ mg L⁻¹ em 90 minutos de eletrólise, correspondendo a 99 % de remoção. Em 40 minutos de eletrólise, quase 99 % de remoção de íons Pb(II) já havia sido alcançada. O tempo necessário para remoção de 90 % dos íons Pb(II) ($t_{90\%}$) foi de 25 minutos. Um coeficiente de transporte de massa (k_m) de $1,8 \times 10^{-5}$ m s⁻¹ foi obtido para o reator eletroquímico utilizado.

Finalmente, a utilização de planejamentos fatoriais e a metodologia de superfície de resposta permitiu a obtenção de resultados superiores àqueles relatados na literatura para remoção eletroquímica de íons Pb(II) de efluentes aquosos.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHLUWALIA, S. S. & GOYAL, D. "Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater". *Bioresour. Technol.*, 98:2243, 2007.

BAIRD, C. "Química ambiental". 2.ed. Porto Alegre, Bookman, 2002, p. 418-430.

BARD, A.J. & FAULKNER, L.R. "Electrochemical methods: fundamentals and applications". Chichester, John Wiley & Sons, 1980. p. 283-295.

BENEFIELD, L. D. & MORGAN, J. M. "Chemical precipitation: Water quality and treatment". New York, McGraw-Hill, 1999, p 10.1-10.57.

BERTAZZOLI, R., RODRIGUES, C.A.; DALLAN, E.J.; FUKUNAGA, M. .; LANZA, M.R.V.; LEME, R.R. & WIDNER, R.C. "Mass transport properties of a flow-through electrolytic reactor using a porous electrode: performance and figures of merit for Pb(II) removal". *Braz. J. Chem. Eng.*, 15:396, 1998.

BERTAZZOLI, R.; WIDNER, R.C.; LANZA, M.R.V.; DI IGLIA, R.A. & SOUZA, M.F.B. "Electrolytic removal of metal using a flow-through cell with a reticulated vitreous carbon cathode". *J. Braz. Chem. Soc.*, **8**(5):487, 1997.

BLAEDEL, W.J. & WANG, J. "Flow electrolysis on a reticulated vitreous carbon electrode". *Anal. Chem.*, 51:799, 1979.

- BOCKRIS, J. O'M.; REDDY, A. K. N.; ALDECO, M. G. "Modern Electrochemistry: Fundamentals of Electrode Processes". 2.ed. New York, Kluwer Academic Publishers, 2002, p.1052-1056.
- BOUZEK, K.; CHMELÍKOVÁ, R.; PAIDAR, M. & BERGMANN, H. "Study of mass transfer in a vertically moving particle bed electrode". *J. Appl. Electrochem.*, 33:205, 203.
- BOX, G. E. P. & DRAPER, N. R. "Empirical Model-Building and Response Surfaces". New York, Wiley, 1987.
- BOX, G. E. P.; HUNTER W. G. & HUNTER, J. S. "Statistics for Experimenters". New York, Wiley, 1978.
- BOX, G. E. P. & WETZ, J. "Criteria for judging adequacy of estimation by an approximate response function". *University of Wisconsin Technical report*, Wiley, 1973.
- BRUNS, R. E.; SCARMINIO, I. S. & NETO, B. B. "Statistical Design-Chemometrics". Amsterdam, Elsevier, 2006.
- CARREÑO, G.; SOSA, E.; GONZÁLES, I.; PONCE-DE-LEÓN, C.; BATINA, N. & OROPEZA, M.T. "Anion influence in lead removal from aqueous solution by deposition onto a vitreous carbon electrode". *Electrochim. Acta*, 44:2633, 1999.
- CHICARONI, E. P. "Remoção de metais de efluentes: uma comparação entre métodos eletrolítico e fotocatalítico". São Paulo, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP, 2003. Relatório de Iniciação Científica (Processo nº 01/05544-1).
- COULSON, J. M. & RICHARDSON, J. F. "Chemical Engineering". London, Pergamon Press, 1968, vol. 2, p. 1-22.

- DABROWSKI, A.; HUBICKI, Z.; PODKOSCIELNY, P.; ROBENS, E. "Selective removal of the heavy metals from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method". *Chemosphere*, **56**(2):91, 2004.
- DANIEL, S.E.; PAPPIS, C.P. & VOUTSINAS, T.G. "Applying life cycle inventory to reverse supply chains: a case of lead recovery from batteries". *Resources, Conservation & Recycling*, **37**:251, 2003.
- DOHERTY, T.; SUNDERLAND, J.G.; ROBERTS, E.P.L. & PICKETT, D.J. "An improved model of potential and current distribution within a flow-through porous electrode". *Electrochim. Acta*, **41**(4):519, 1996.
- DUFFUS, J.H. "Heavy metals - a meaningless term?". *Pure Appl. Chem.*, **74**(5):793, 2002.
- DUTRA, A.J.B.; ESPÍNOLA, A. & BORGES, P.P. "Cadmium removal from diluted aqueous solutions by electrowinning in a flow-by cell". *Miner. Eng.*, **13**:1139, 2000.
- EL-DEAB, M.S.; SALEH, M.M.; EL-ANADOULI, B.E. & ATEYA, B.G. "Electrochemical removal of lead ions from flowing electrolytes using packed bed electrodes". *J. Electrochem. Soc.*, **146**(1):208, 1999.
- ELSHERIEF, A.E. "Removal of cadmium from simulated wastewaters by electrodeposition on a spiral wound steel electrode". *Electrochim. Acta*, **48**:2667, 2003.
- FERRACIN, L. C.; SANHUEZA, A. E. C.; DAVOGLIO, R. A.; ROCHA, L. O.; CAFFEU, D. J.; FONTANETTI, A. R.; ROCHA-FILHO, R. C.; BIAGGIO, S. R. & BOCCHI, N. "Lead recovery from a typical Brazilian sludge of exhausted lead-acid batteries using an electrohidrometallurgical process". *Hidrometallurgy*, **65**:137, 2002.

- FLAME ATOMIC ABSORPTION – ANALYTICAL METHODS – VARIAN – Manual do aparelho de Absorção Atômica Modelo EspectrAA 200. Victoria, ed. rev. Março 1989.
- FONTANETTI, A.R. “Estudos sobre a recuperação de chumbo de baterias chumbo-ácido esgotadas, através de eletrodeposição”. *Tese de doutorado*, DEQ/UFSCar, 2003.
- GABE, D. R.; WILCOX, G. D.; GONZÁLES-GARCIA, J & WALSH, F. C. “The rotating cylinder electrode: its continued development and application”. *J. Appl. Electrochem.*, 28:759, 1998.
- GASPAROTTO, L. H. S. “Remoção de Pb(II) de efluentes simulados usando um catodo de esponja de aço inoxidável em um reator eletroquímico de fluxo”. *Dissertação de mestrado*, DEQ/UFSCar, 2005.
- GASPAROTTO, L. H. S.; BOCCHI, N.; ROCHA-FIHO, R. C. & BIAGGIO, S. R. “Removal of Pb(II) from simulated wastewaters using a stainless-steel wool cathode in a flow-through cell”. *J. Appl. Electrochem.*, 36:677, 2006.
- HOR, Y. P. & MOHAMED, N. “Removal and recovery of copper via a galvanostatic cementation system part II: batch-recycle reactor”. *J. Appl. Electrochem.*, 35:609, 2005.
- JÜTTNER, K.; GALLA, U. & SCHMIEDER, H. “Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry”. *Electrochim. Acta*, 45:2575, 2000.
- KOENE, L. & JANSSEN, L. J. J. “Removal of nickel from industrial process liquids”. *Electrochim. Acta*, 47:695, 2001.
- KURNIWAN, T. A.; CHAN, G. Y. S.; LO, W. H.; BADEL, S. “Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals”. *Chem. Eng. J.*, 118:83, 2006.

- LANGLOIS, S., COEURET, F. "Flow-through and flow-by porous electrodes of nickel foam. I. Material characterization". *J. Appl. Electrochem.*, 19:43, 1989.
- LANZA, M. R. V. & BERTAZZOLI, R. "Removal of Zn(II) from chloride medium using a porous electrode: current penetration within the cathode". *J. Appl. Electrochem.*, 30:61, 2000.
- LANZA, M. R. V. "Desenvolvimento de um Processo para Remoção Eletrolítica de Zinco em Efluentes Aquosos". *Dissertação de mestrado*, FEM/UNICAMP, 1997.
- LEMONS, F. A.; SOBRAL, L. G. S. & DUTRA A. J. B. "Copper electrowinning from gold plant waste streams". *Miner. Eng.*, 19:388, 2006.
- Levenspiel, O. "Chemical Reaction Engineering". New York, Wiley, (1972).
- MYERS, R. H. & MONTGOMERY, D. C. "Response Surface Methodology". New York, Wiley, 2002.
- PAIDAR, M.; BOUZEK, K.; LAURICH, M. & THONSTAD, J. "Application of a three-dimensional electrode to the electrochemical removal of copper and zinc ions from diluted solutions". *J. Water Environ. Res*, 72:618, 2000.
- PICKET, D. J. "Electrochemical Reactor Design". 1.ed. Elsevier Scientific, 1979.
- PLETCHER, D. & WALSH, F. "Industrial electrochemistry". 2.ed. New York, Chapman and Hall, 1990, p.97-108.
- PLETCHER, D., WHITE, I., WALSH, F. C. & MILLINGTON, J. P. "Reticulated vitreous carbon cathodes for metal ion removal from process streams. Part I: Mass transport studies", *J. Appl. Electrochem.*, 21:659, 1991a.

- PONCE DE LEON, C. & PLETCHER, D. "The removal of Pb(II) from aqueous solutions using a reticulated vitreous carbon cathode cell – The influence of the electrolyte medium". *Electrochim. Acta*, 41:541, 1996.
- RAGNINI, C. A. R.; DI IGLIA, R. A.; BIZZO, W. & BERTAZZOLI, R. "Recycled niobium felt as an efficient three-dimensional electrode for electrolytic metal ion removal". *Wat. Res.*, **34**(13):3269, 2000.
- RAGNINI, C. A. R. "Desenvolvimento e Otimização de Reatores com Eletrodos Tridimensionais para Eletrogeração de H₂O₂". *Tese de Doutorado*, FEM/UNICAMP, 2001.
- RAJESHWAR, K. & IBAÑES, J. G. "Environmental electrochemistry: Fundamentals and Applications in pollution abatement". S. Diego, Academic press, 1997.
- RESOLUÇÃO CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005. Disponível em: http://www.ambiente.sp.gov.br/leis_internet/leis_principal.htm. Acesso em 22 jan. 2008.
- RESOLUÇÃO CONAMA nº 257 de 22 de julho de 1999. *Saneamento Ambiental*, **61**:30, 1999.
- RUOTOLO, L. A. M. "Estudo cinético e hidrodinâmico da eletrodeposição de íons cobre em eletrodos tridimensionais de leito fixo". *Dissertação de mestrado*, DEngQ/UFSCar, 1998.
- RUOTOLO, L. A. M. "Redução de cromo hexavalente utilizando-se filmes de polímeros condutores como materiais eletródicos". *Tese de doutorado*, DEQ/UFSCar, 2003.

RUOTOLO L. A. M. & GUBULIN, J. C. "A factorial-design study of the variables affecting the electrochemical reduction of Cr(VI) at polyaniline-modified electrodes". *Chem. Eng. J.*, 110:113, 2005.

SANHUEZA, A. E. C. "Consultor Industrial das Indústrias Tudor de Baterias Ltda." Comunicação verbal, 2003.

SOLISIO, C., PANIZZA, M., PAGANELLI, M. & CERISOLA, G. "Electrochemical remediation of Cooper (II) from an industrial effluent Part 1: monopolar plate electrodes". *Resources, Conservation and Recycling*, 26:115, 1999.

STANKOVIC, V. D. & WRAGG, A. A. "Modeling of time-dependent performance criteria in a three-dimensional cell system during batch recirculation copper recovery". *J. Appl. Electrochem.*, 25:565, 1995.

TRAMONTINA, J., AZAMBUJA, D. S. & PIATNICK, C. M. S. "Removal of Cd²⁺ ion from diluted aqueous solutions by electrodeposition on reticulated vitreous carbon electrode". *J. Braz. Chem. Soc.*, 13:469, 2002.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1987. Disponível em: <http://www.epa.gov/lead>. Acesso em: 22 jan. 2008.

WALKER, A. T. S. & WRAGG, A. A. "The modelling of concentration-time relationships in recirculating electrochemical reactor systems". *Electrochim. Acta*, 22:1129, 1977.

WALSH, F. C. "Electrochemical technology for environmental treatment and clean energy conversion". *Pure Appl. Chem.*, **73**(12):1819, 2001.

- WALSH, F. C. & READE, G. W. "Electrochemical Techniques for the Treatment of Dilute Metal-Ion Solutions". In: *Environmental Oriented Electrochemistry*. Amsterdam, Elsevier, 1994, p.3.
- WANG, L. K.; VACCARI, D. A.; LI, Y.; SHAMMAS, N. K. "Chemical precipitation: Physicochemical treatment process". New Jersey, Humana Press, 2004, vol. 3, p. 141-198.
- WIDNER, R. C., SOUZA, M. F. & BERTAZZOLI, R. "Electrolytic removal of lead using a flow-through cell with a reticulated vitreous carbon cathode". *J. Appl. Electrochem.*, 28:201, 1998.
- ZAKI, M. M.; NIRDOSH, I. & SEDAHMED, G. H. "Mass transfer characteristics of reciprocating screen stack electrochemical reactor in relation to heavy metal removal from dilute solutions". *Chem. Eng. J.*, 126:67, 2007.

APÊNDICE A

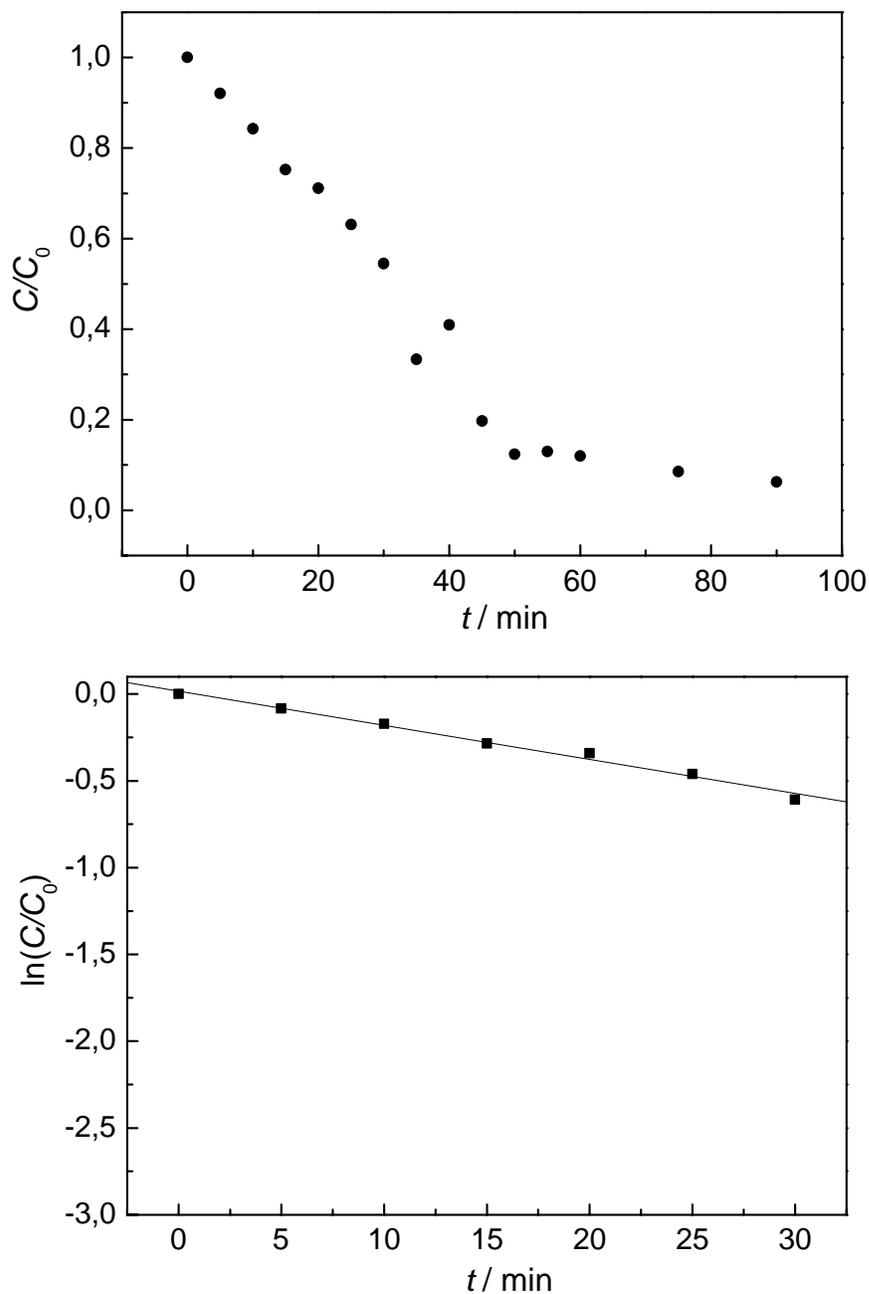


Figura A1 – (a) Concentração de Pb(II) normalizada vs. tempo para experimento de remoção eletrolítica de Pb(II) para o nível codificado (-1, -1) utilizado no planejamento fatorial completo 2^2 com esponja de aço inoxidável de menor massa; (b) Logaritmo neperiano da concentração normalizada de Pb(II) vs. tempo para 30 minutos de eletrólise; Solução: NaNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + 50 mg L^{-1} de Pb(II); (pH 4,8).

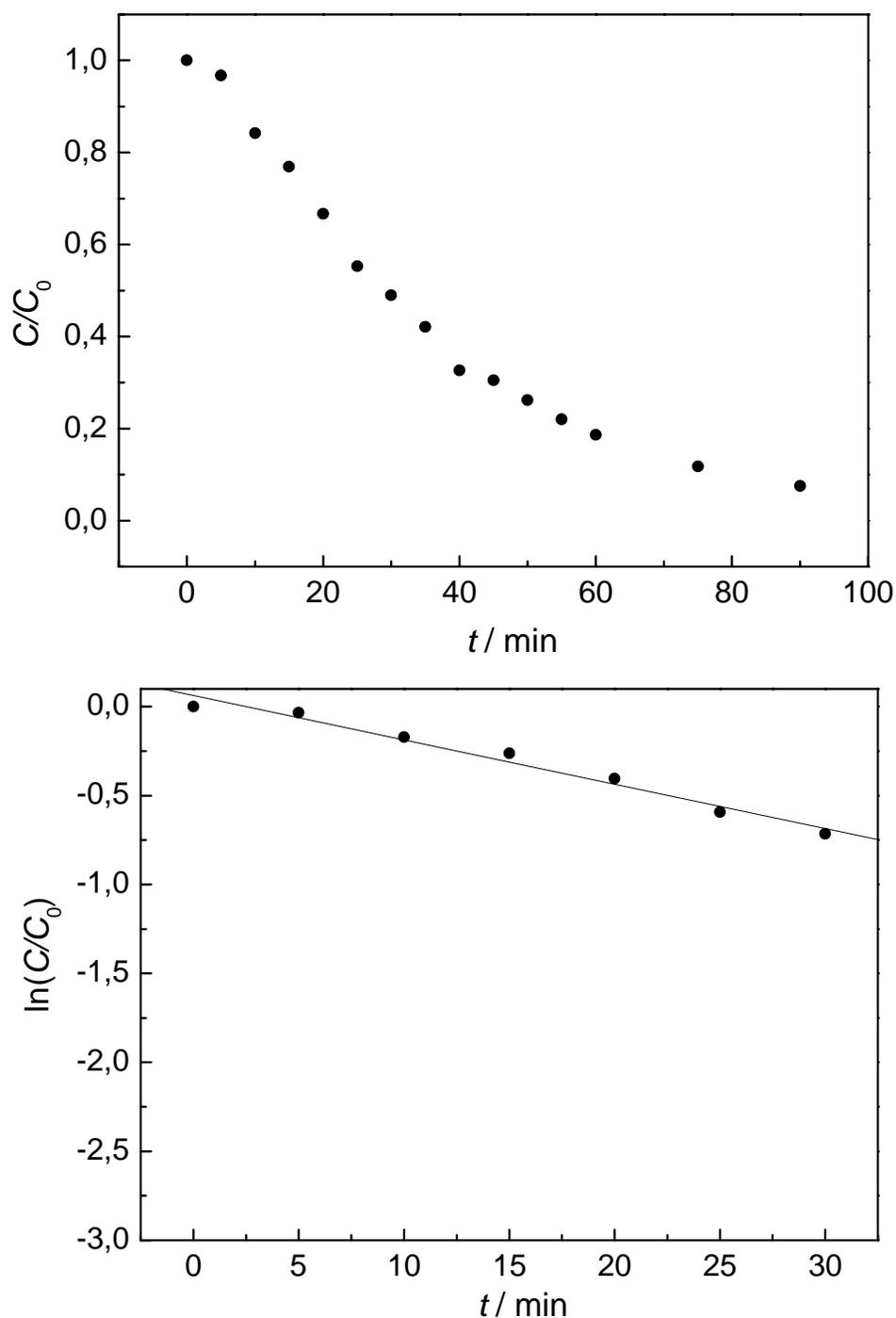


Figura A2 – (a) Concentração de Pb(II) normalizada vs. tempo para experimento de remoção eletrolítica de Pb(II) para o nível codificado (+1, -1) utilizado no planejamento fatorial completo 2^2 com esponja de aço inoxidável de menor massa; (b) Logaritmo neperiano da concentração normalizada de Pb(II) vs. tempo para 30 minutos de eletrólise; Solução: NaNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + 50 mg L^{-1} de Pb(II); (pH 4,8).

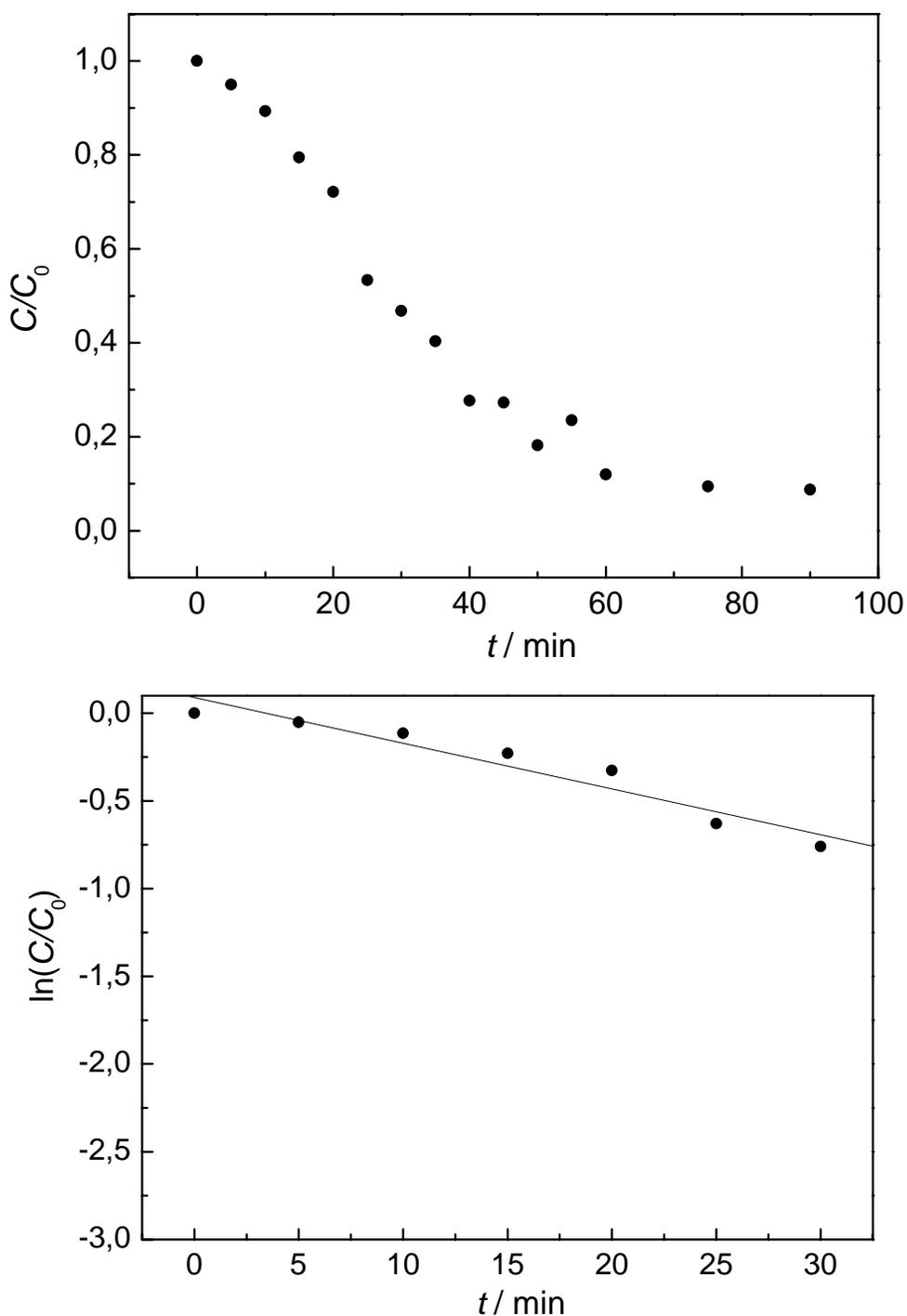


Figura A3 – (a) Concentração de Pb(II) normalizada vs. tempo para experimento de remoção eletrolítica de Pb(II) para o nível codificado (-1, +1) utilizado no planejamento fatorial completo 2^2 com esponja de aço inoxidável de menor massa; (b) Logaritmo neperiano da concentração normalizada de Pb(II) vs. tempo para 30 minutos de eletrólise; Solução: NaNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + 50 mg L^{-1} de Pb(II); (pH 4,8).

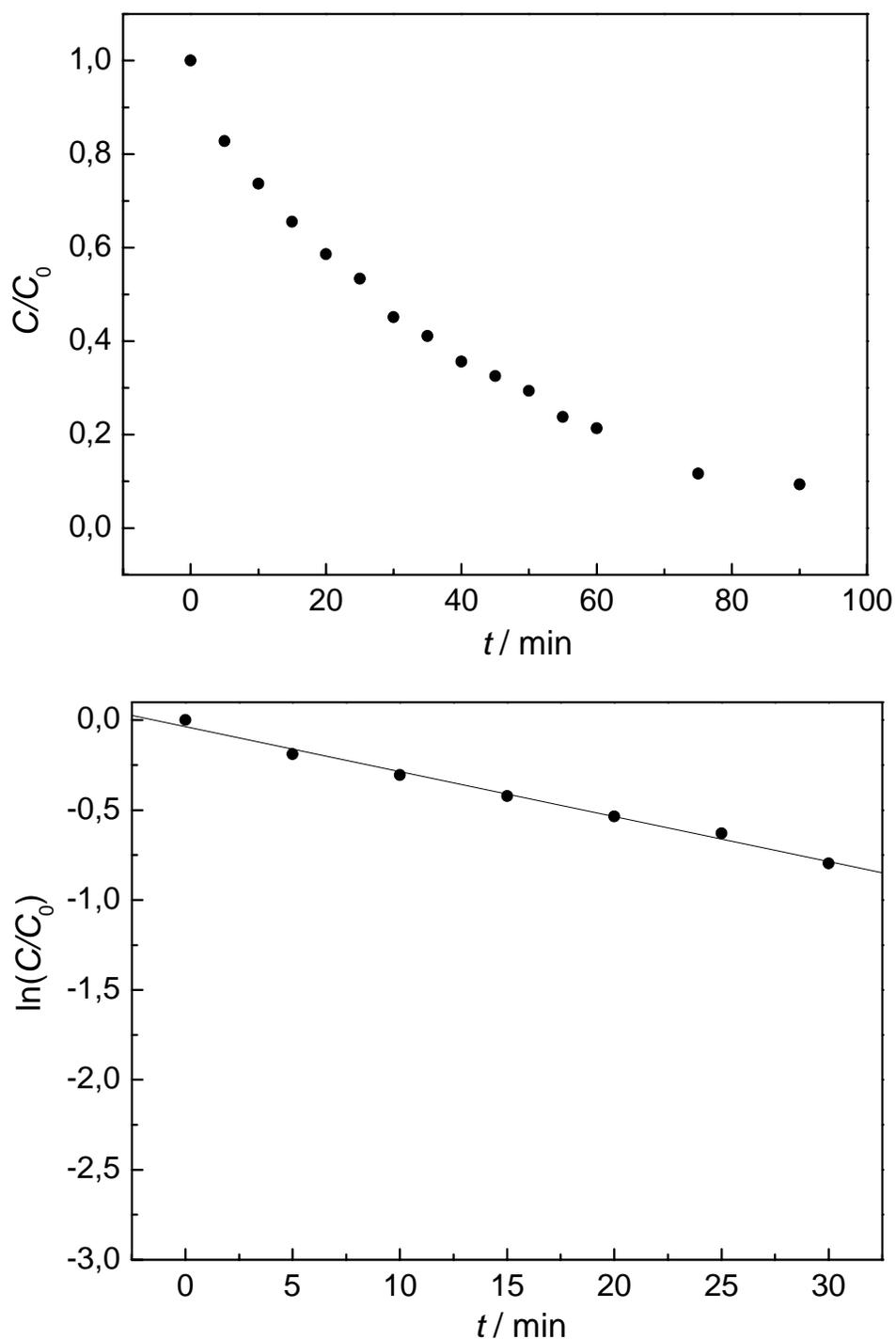


Figura A4 – (a) Concentração de Pb(II) normalizada vs. tempo para experimento de remoção eletrolítica de Pb(II) para o nível codificado (+1, +1) utilizado no planejamento fatorial completo 2^2 com esponja de aço inoxidável de menor massa; (b) Logaritmo neperiano da concentração normalizada de Pb(II) vs. tempo para 30 minutos de eletrólise; Solução: NaNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + 50 mg L^{-1} de Pb(II); (pH 4,8).

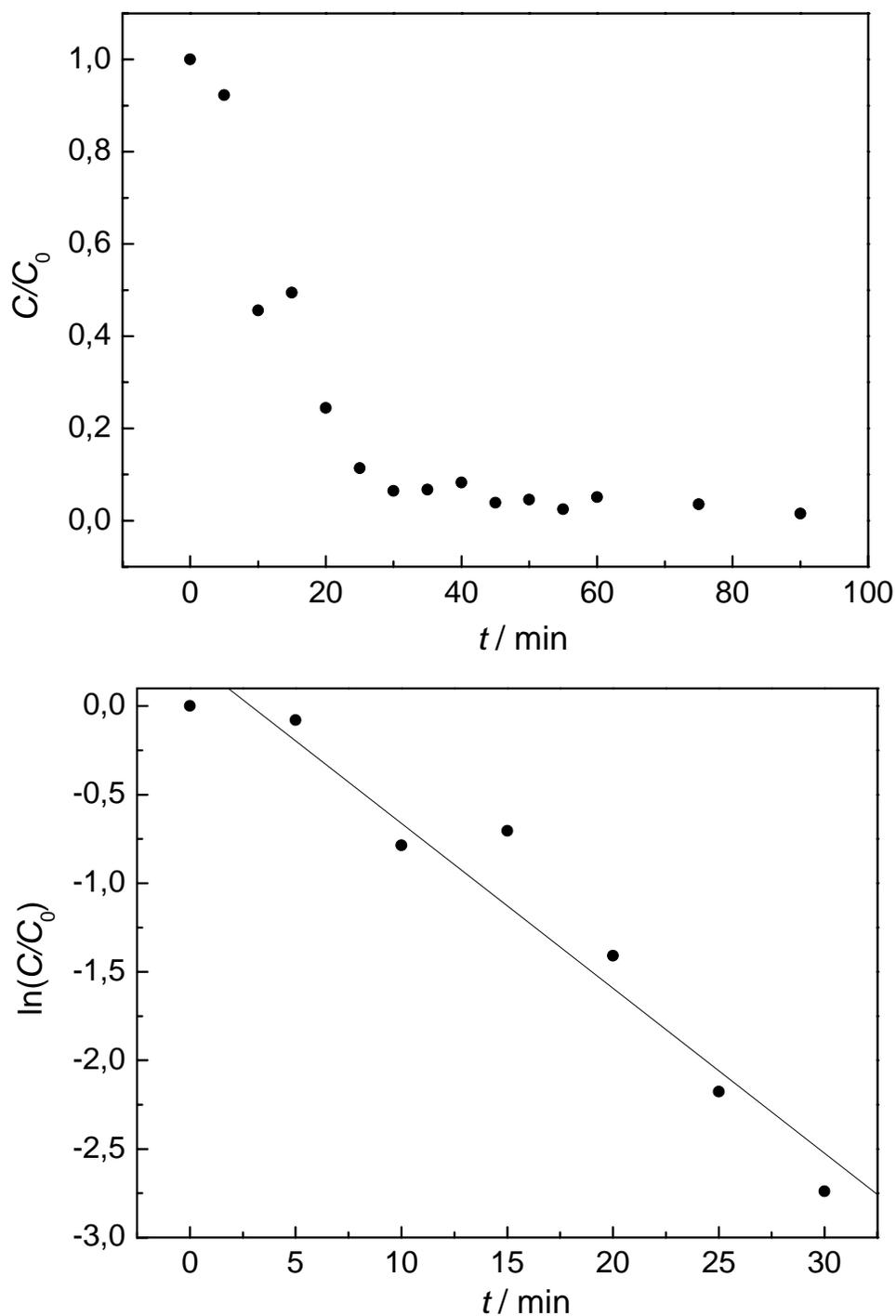


Figura A5 – (a) Concentração de Pb(II) normalizada vs. tempo para experimento de remoção eletrolítica de Pb(II) para o nível codificado (-1, -1) utilizado no planejamento fatorial completo 2^2 com esponja de aço inoxidável de maior massa; (b) Logaritmo neperiano da concentração normalizada de Pb(II) vs. tempo para 30 minutos de eletrólise; Solução: NaNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + 50 mg L^{-1} de Pb(II); (pH 4,8).

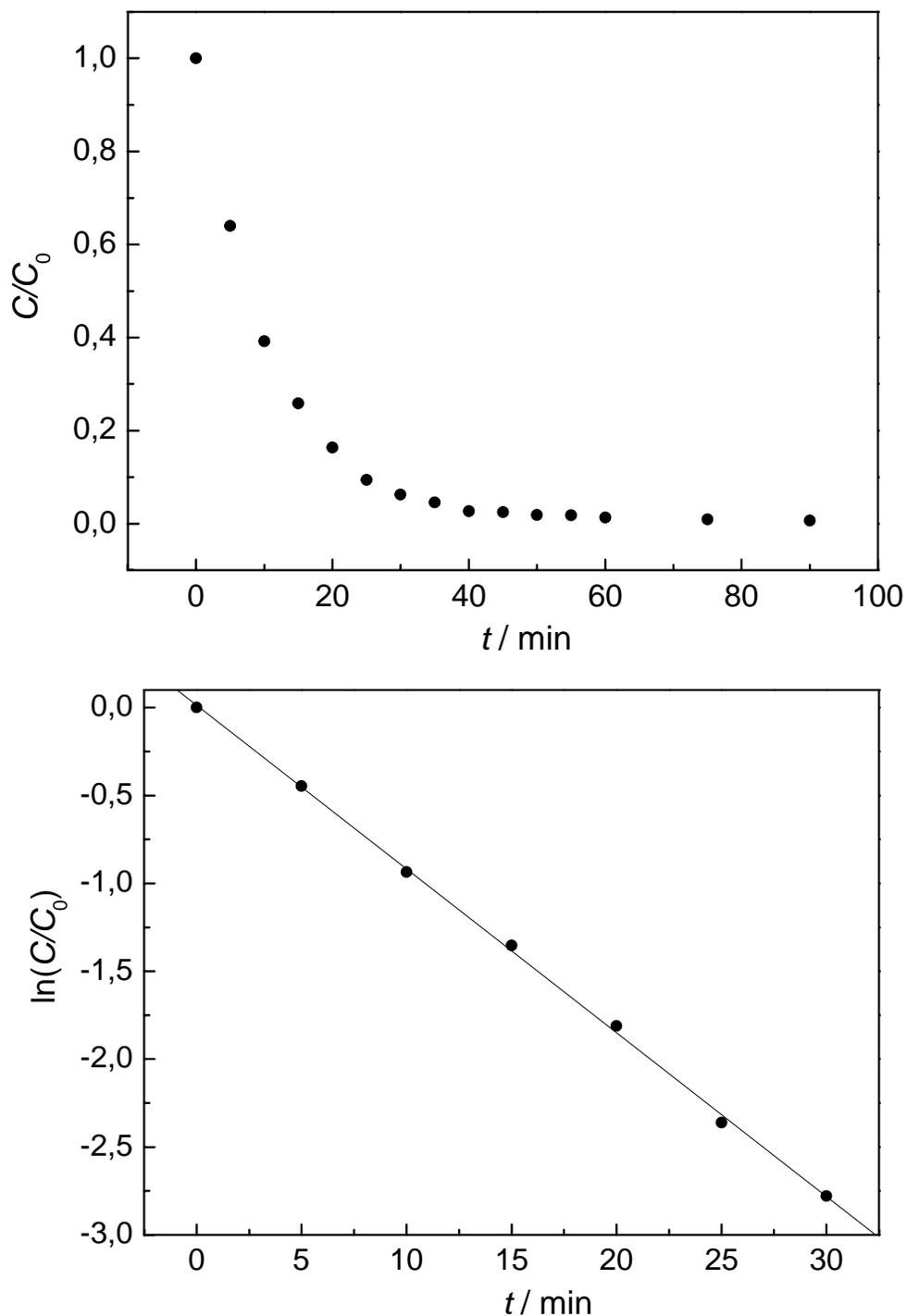


Figura A6 – (a) Concentração de Pb(II) normalizada vs. tempo para experimento de remoção eletrolítica de Pb(II) para o nível codificado (+1, -1) utilizado no planejamento fatorial completo 2^2 com esponja de aço inoxidável de maior massa; (b) Logaritmo neperiano da concentração normalizada de Pb(II) vs. tempo para 30 minutos de eletrólise; Solução: NaNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + 50 mg L^{-1} de Pb(II); (pH 4,8).

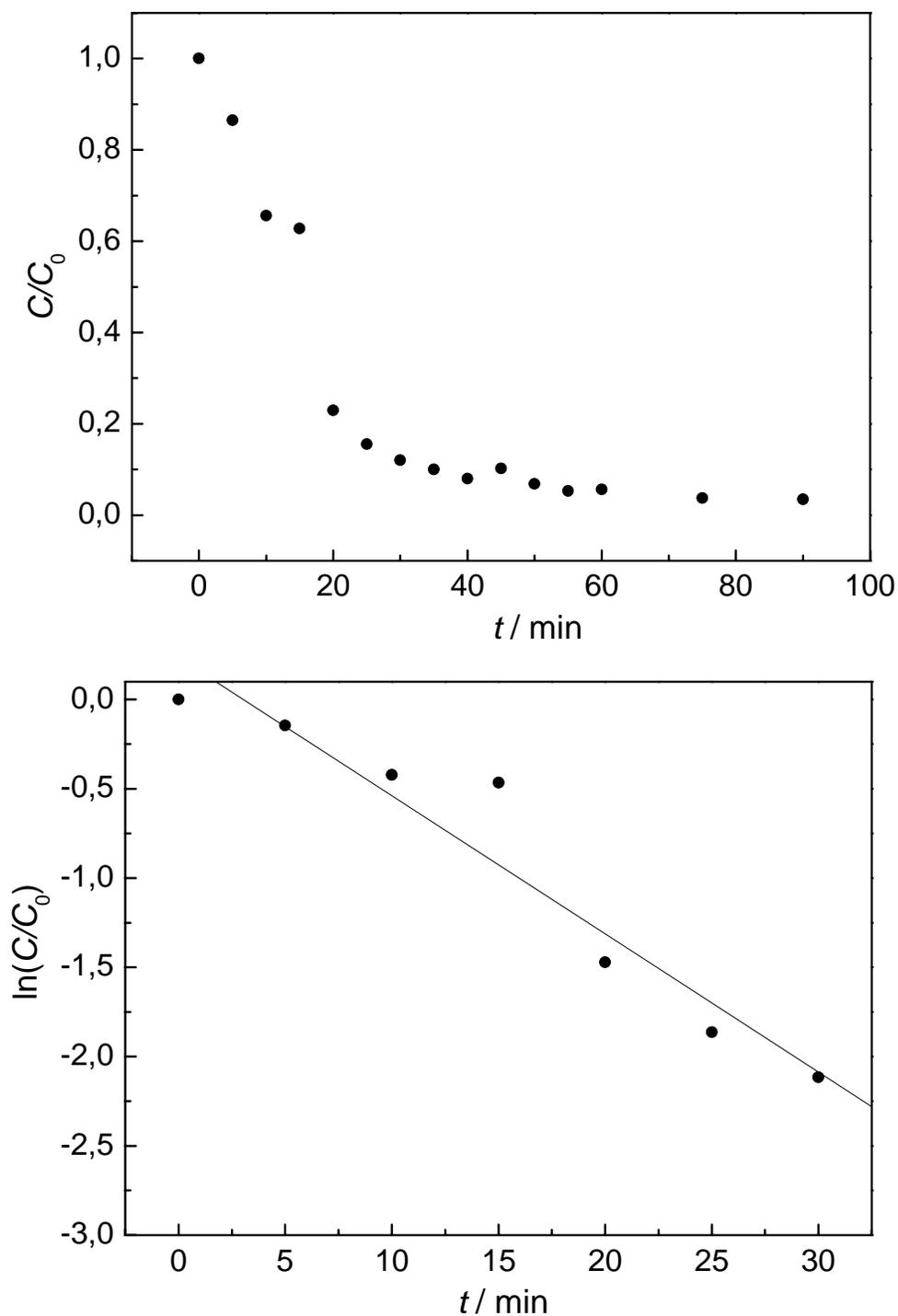


Figura A7 – (a) Concentração de Pb(II) normalizada vs. tempo para experimento de remoção eletrolítica de Pb(II) para o nível codificado (-1, +1) utilizado no planejamento fatorial completo 2^2 com esponja de aço inoxidável de maior massa; (b) Logaritmo neperiano da concentração normalizada de Pb(II) vs. tempo para 30 minutos de eletrólise; Solução: NaNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + 50 mg L^{-1} de Pb(II); (pH 4,8).

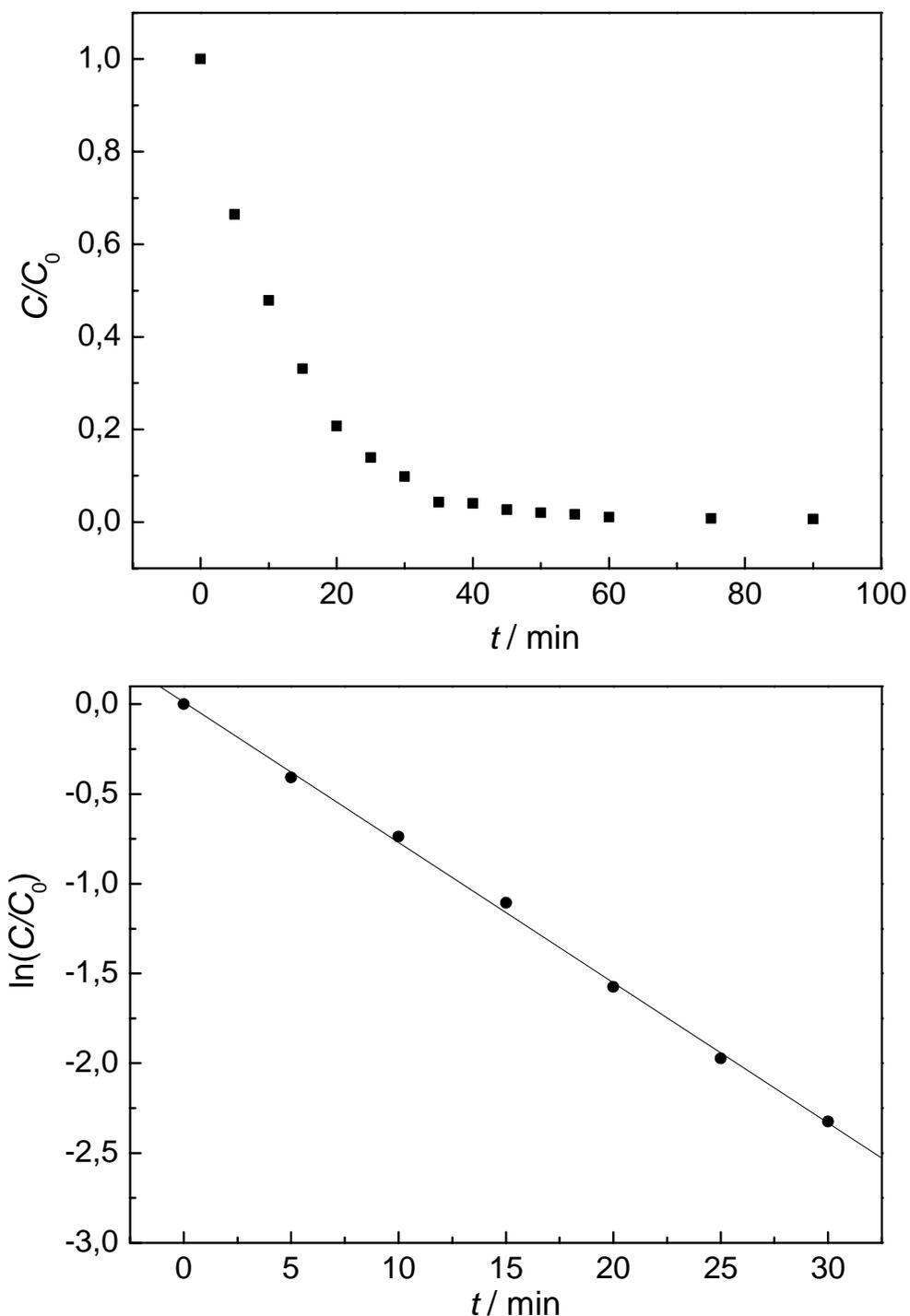


Figura A8 – (a) Concentração de Pb(II) normalizada vs. tempo para experimento de remoção eletrolítica de Pb(II) para o nível codificado (+1, +1) utilizado no planejamento fatorial completo 2^2 com esponja de aço inoxidável de maior massa; (b) Logaritmo neperiano da concentração normalizada de Pb(II) vs. tempo para 30 minutos de eletrólise; Solução: NaNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + 50 mg L^{-1} de Pb(II); (pH 4,8).

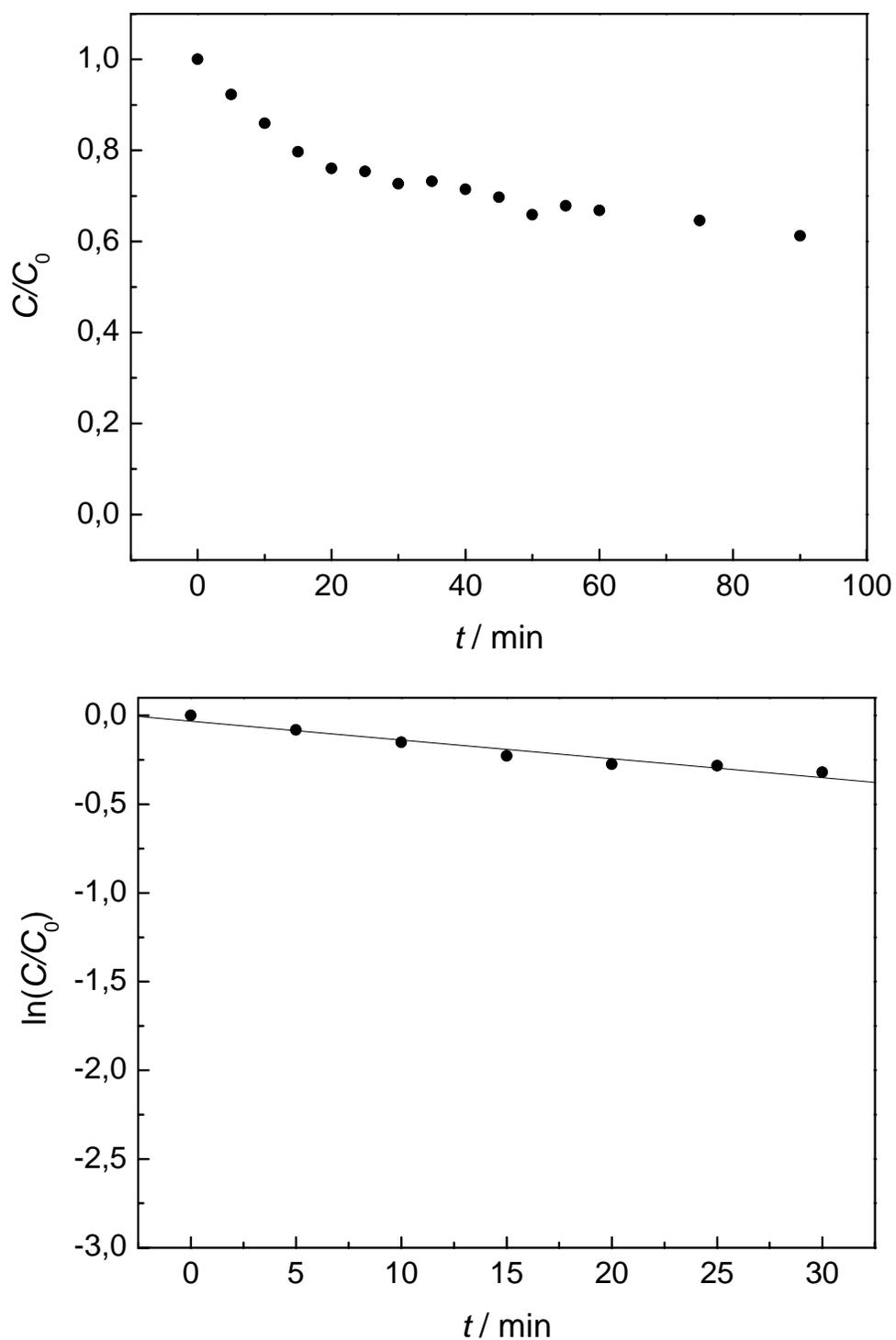


Figura A9 – (a) Concentração de Pb(II) normalizada vs. tempo para experimento de remoção eletrolítica de Pb(II) para o nível codificado (-1, -1) utilizado no planejamento fatorial composto central; (b) Logaritmo neperiano da concentração normalizada de Pb(II) vs. tempo para 30 minutos de eletrólise; Solução: NaNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + 50 mg L^{-1} de Pb(II); (pH 4,8).

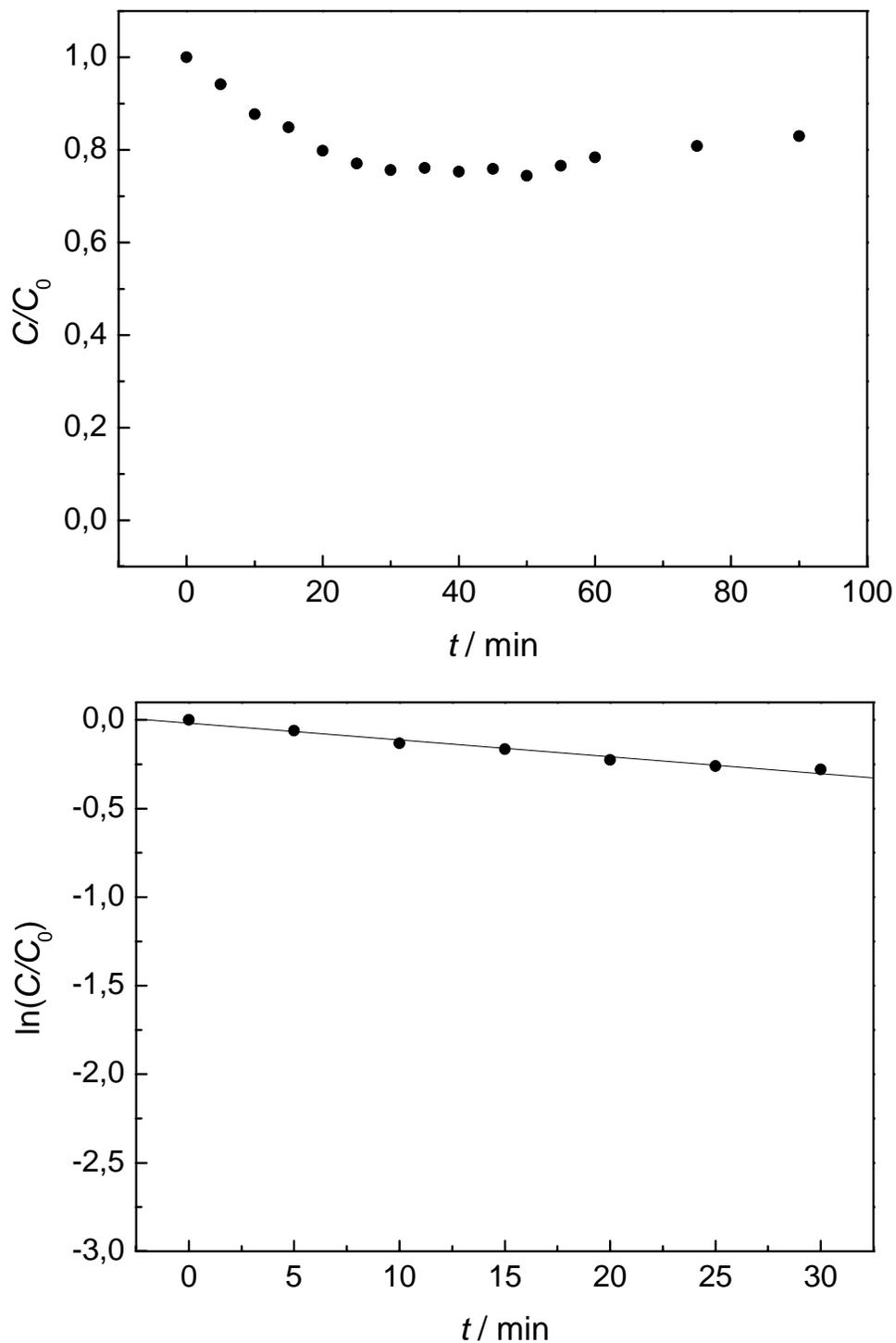


Figura A10 – (a) Concentração de Pb(II) normalizada vs. tempo para experimento de remoção eletrolítica de Pb(II) para o nível codificado (-1,41, 0) utilizado no planejamento fatorial composto central; (b) Logaritmo neperiano da concentração normalizada de Pb(II) vs. tempo para 30 minutos de eletrólise; Solução: NaNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + 50 mg L^{-1} de Pb(II); (pH 4,8).

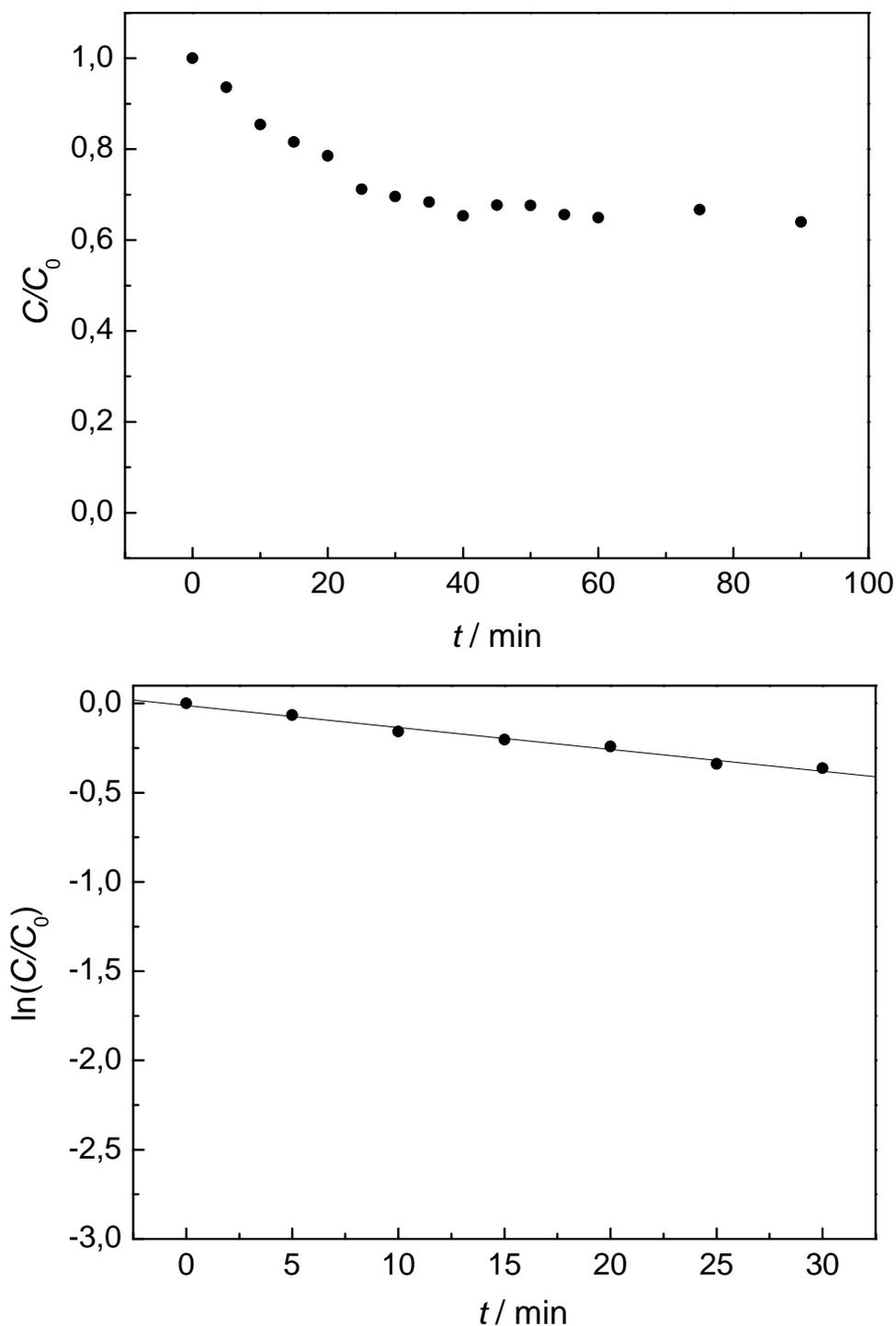


Figura A11 – (a) Concentração de Pb(II) normalizada vs. tempo para experimento de remoção eletrolítica de Pb(II) para o nível codificado (-1, +1) utilizado no planejamento fatorial composto central; (b) Logaritmo neperiano da concentração normalizada de Pb(II) vs. tempo para 30 minutos de eletrólise; Solução: NaNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + 50 mg L^{-1} de Pb(II); (pH 4,8).

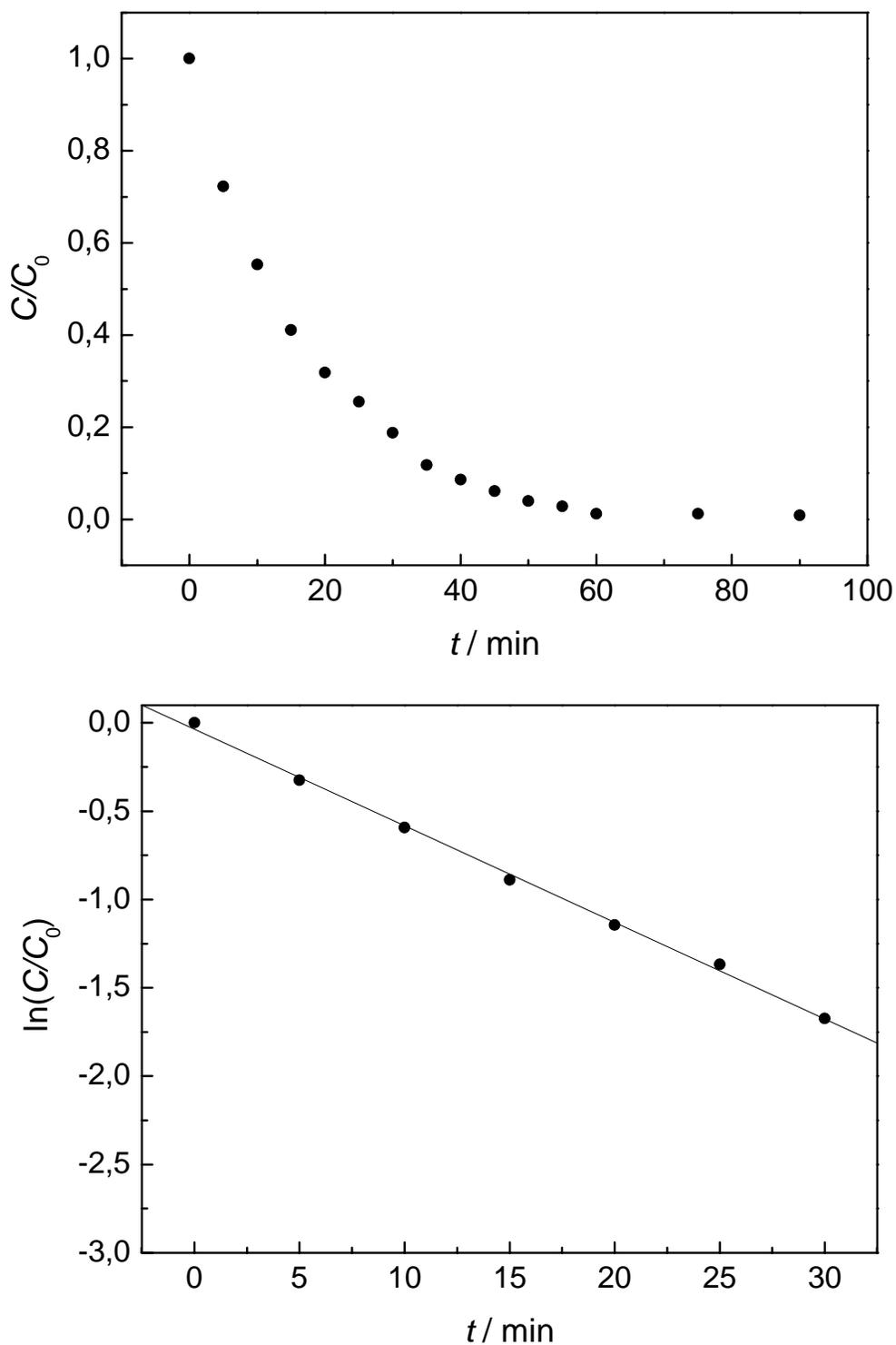


Figura A12 – (a) Concentração de Pb(II) normalizada vs. tempo para experimento de remoção eletrolítica de Pb(II) para o nível codificado (0, -1,41) utilizado no planejamento fatorial composto central; (b) Logaritmo neperiano da concentração normalizada de Pb(II) vs. tempo para 30 minutos de eletrólise; Solução: NaNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + 50 mg L^{-1} de Pb(II); (pH 4,8).

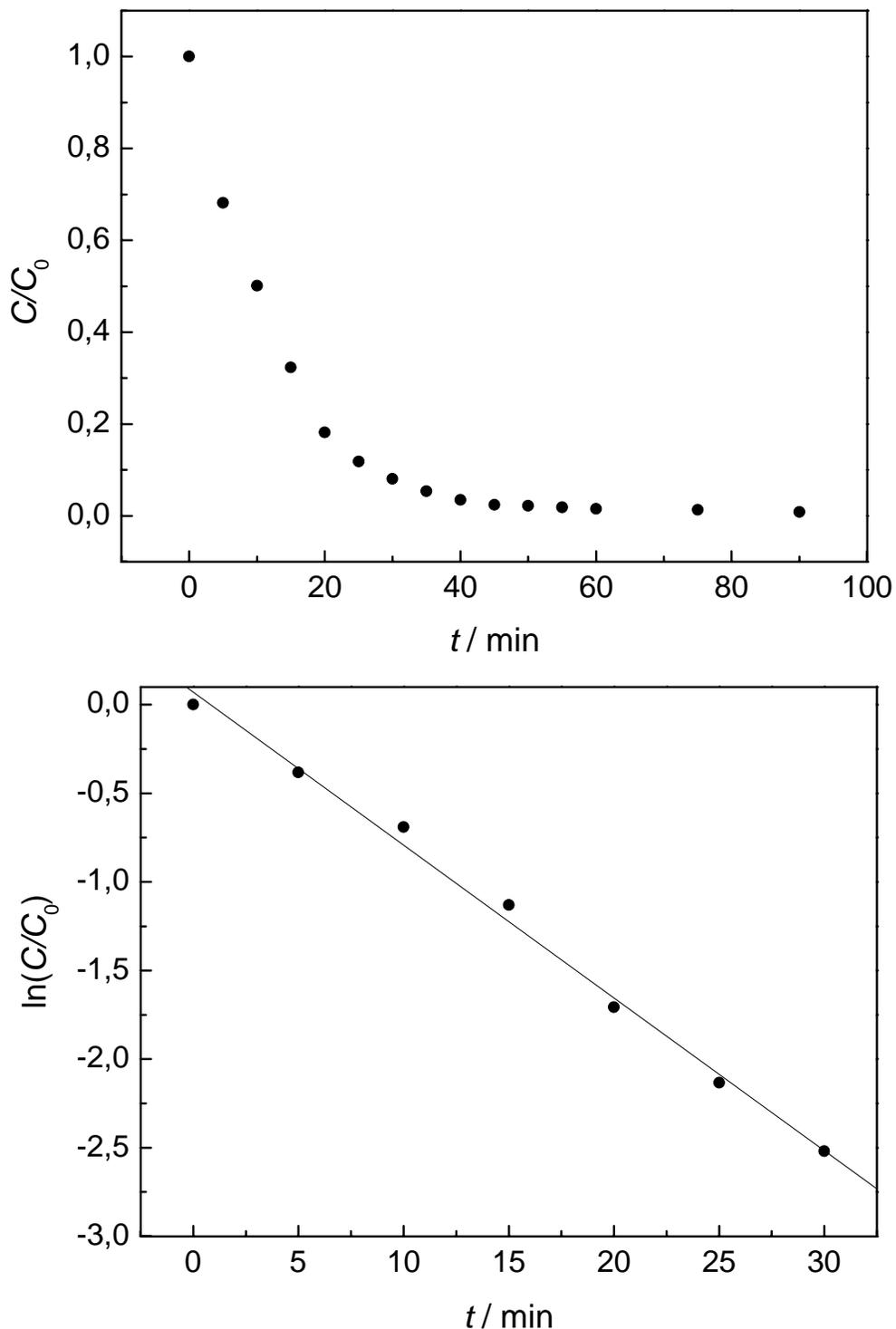


Figura A13 – (a) Concentração de Pb(II) normalizada vs. tempo para experimento de remoção eletrolítica de Pb(II) para o nível codificado (+1, -1) utilizado no planejamento fatorial composto central; (b) Logaritmo neperiano da concentração normalizada de Pb(II) vs. tempo para 30 minutos de eletrólise; Solução: NaNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + 50 mg L^{-1} de Pb(II); (pH 4,8).

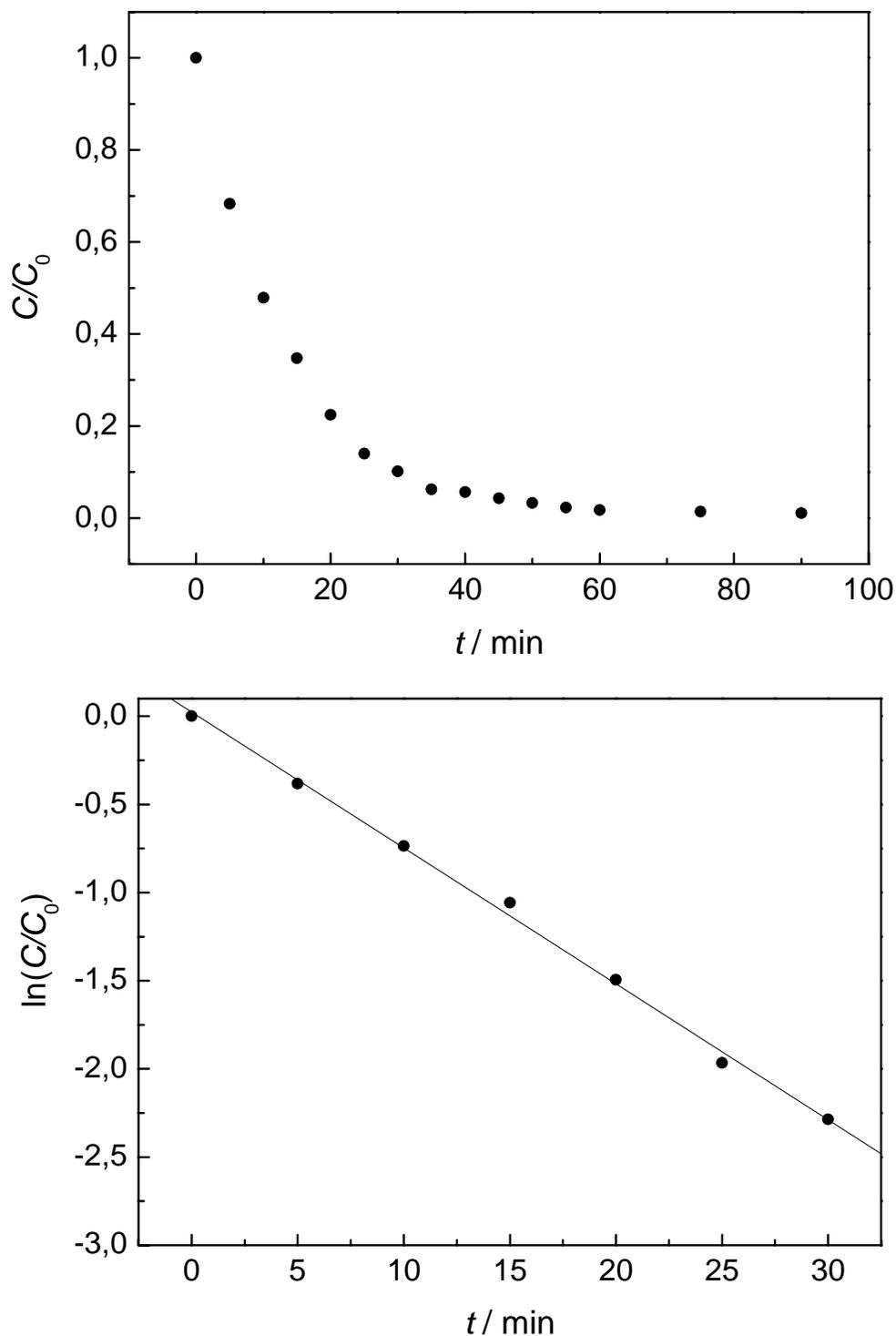


Figura A14 – (a) Concentração de Pb(II) normalizada vs. tempo para experimento de remoção eletrolítica de Pb(II) para o nível codificado (+1, +1) utilizado no planejamento fatorial composto central; (b) Logaritmo neperiano da concentração normalizada de Pb(II) vs. tempo para 30 minutos de eletrólise; Solução: NaNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + 50 mg L^{-1} de Pb(II); (pH 4,8).

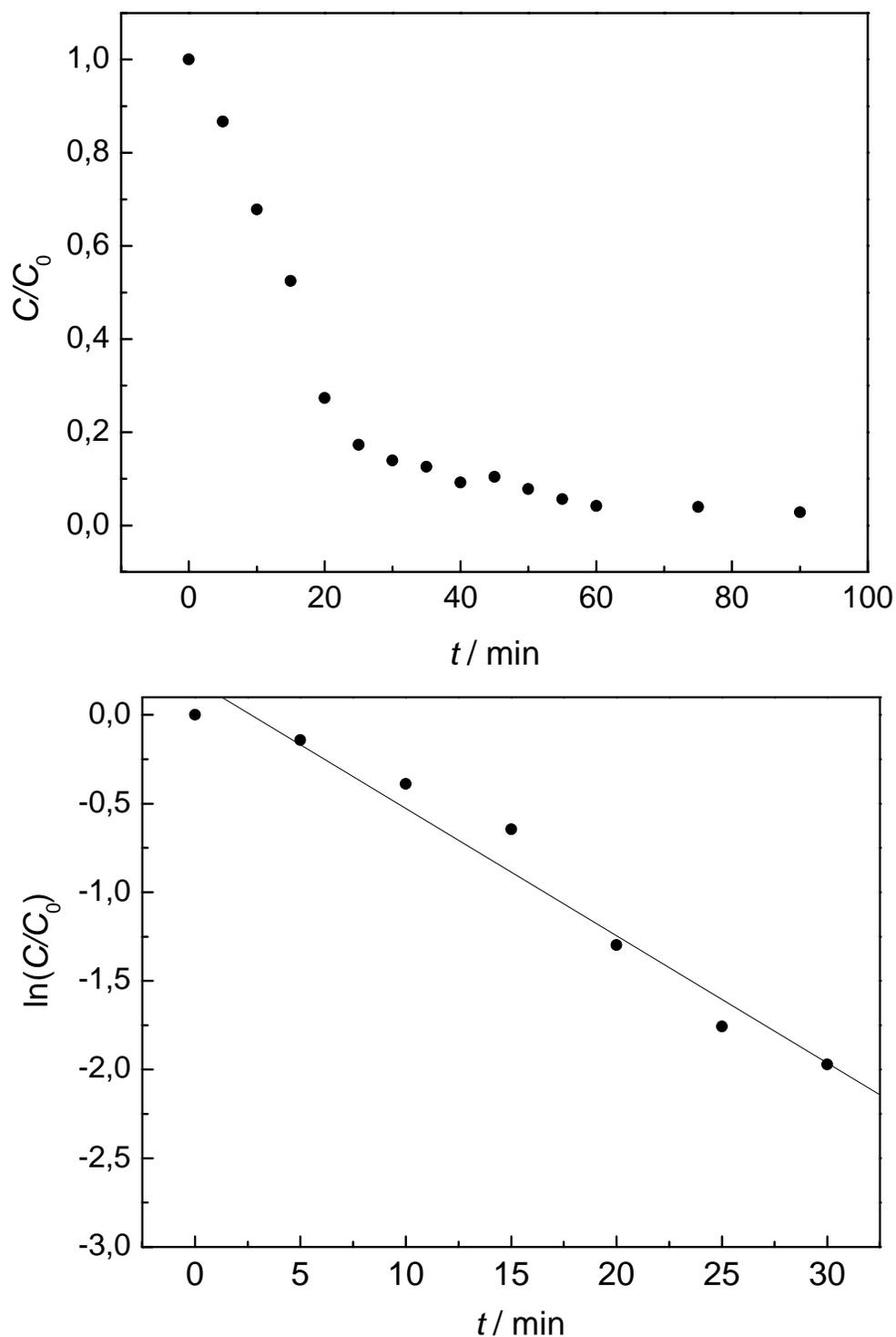


Figura A15 – (a) Concentração de Pb(II) normalizada vs. tempo para experimento de remoção eletrolítica de Pb(II) para o nível codificado (0, +1,41) utilizado no planejamento fatorial composto central; (b) Logaritmo neperiano da concentração normalizada de Pb(II) vs. tempo para 30 minutos de eletrólise; Solução: NaNO_3 0,10 mol L^{-1} + H_3BO_3 0,10 mol L^{-1} + 50 mg L^{-1} de Pb(II); (pH 4,8).

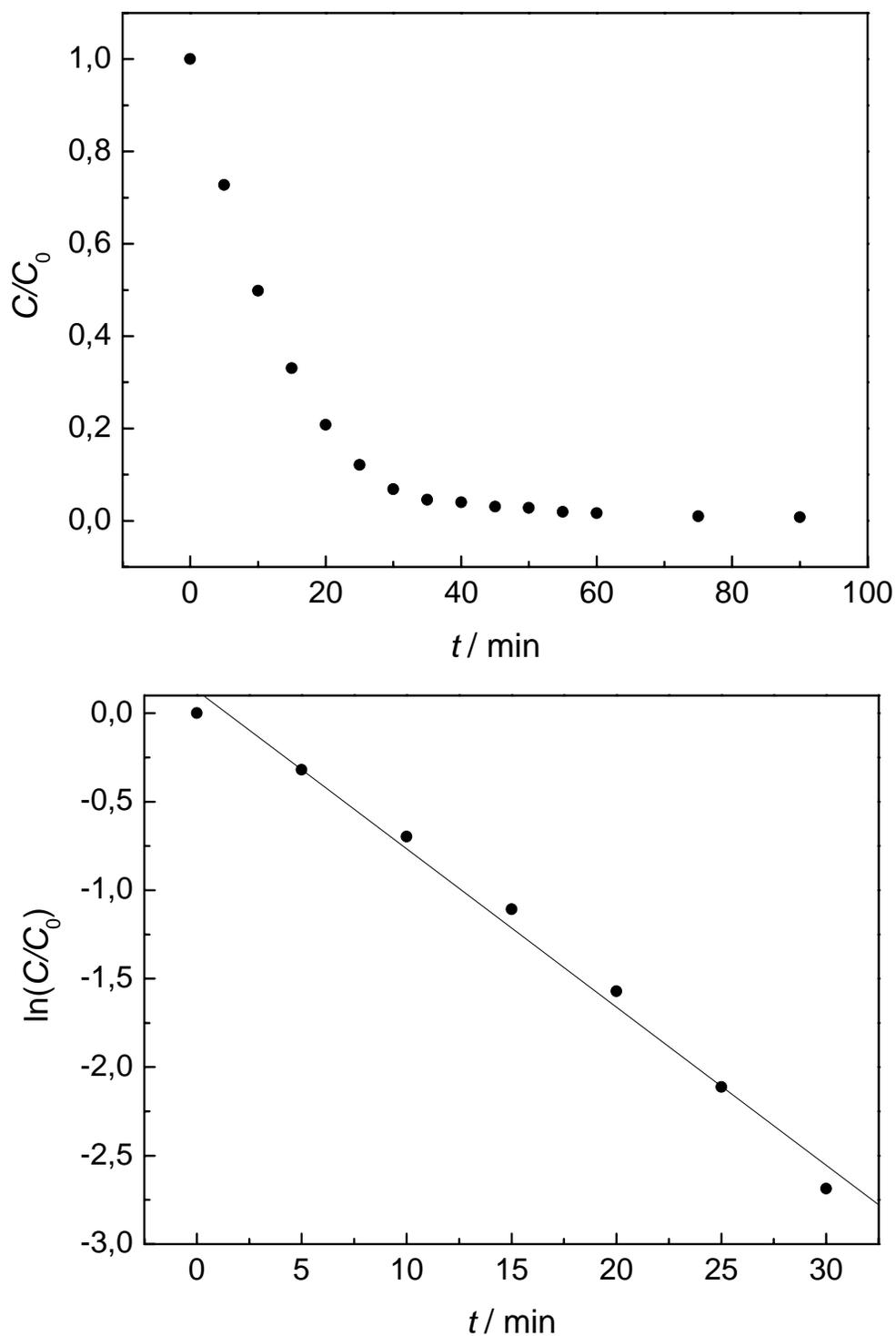


Figura A16 – (a) Concentração de Pb(II) normalizada vs. tempo para experimento de remoção eletrolítica de Pb(II) para o nível codificado (+1,41, 0) utilizado no planejamento fatorial composto central; (b) Logaritmo neperiano da concentração normalizada de Pb(II) vs. tempo para 30 minutos de eletrólise; Solução: NaNO_3 0,10 mol L^{-1} + H_3BO_3 0,10 mol L^{-1} + 50 mg L^{-1} de Pb(II); (pH 4,8).

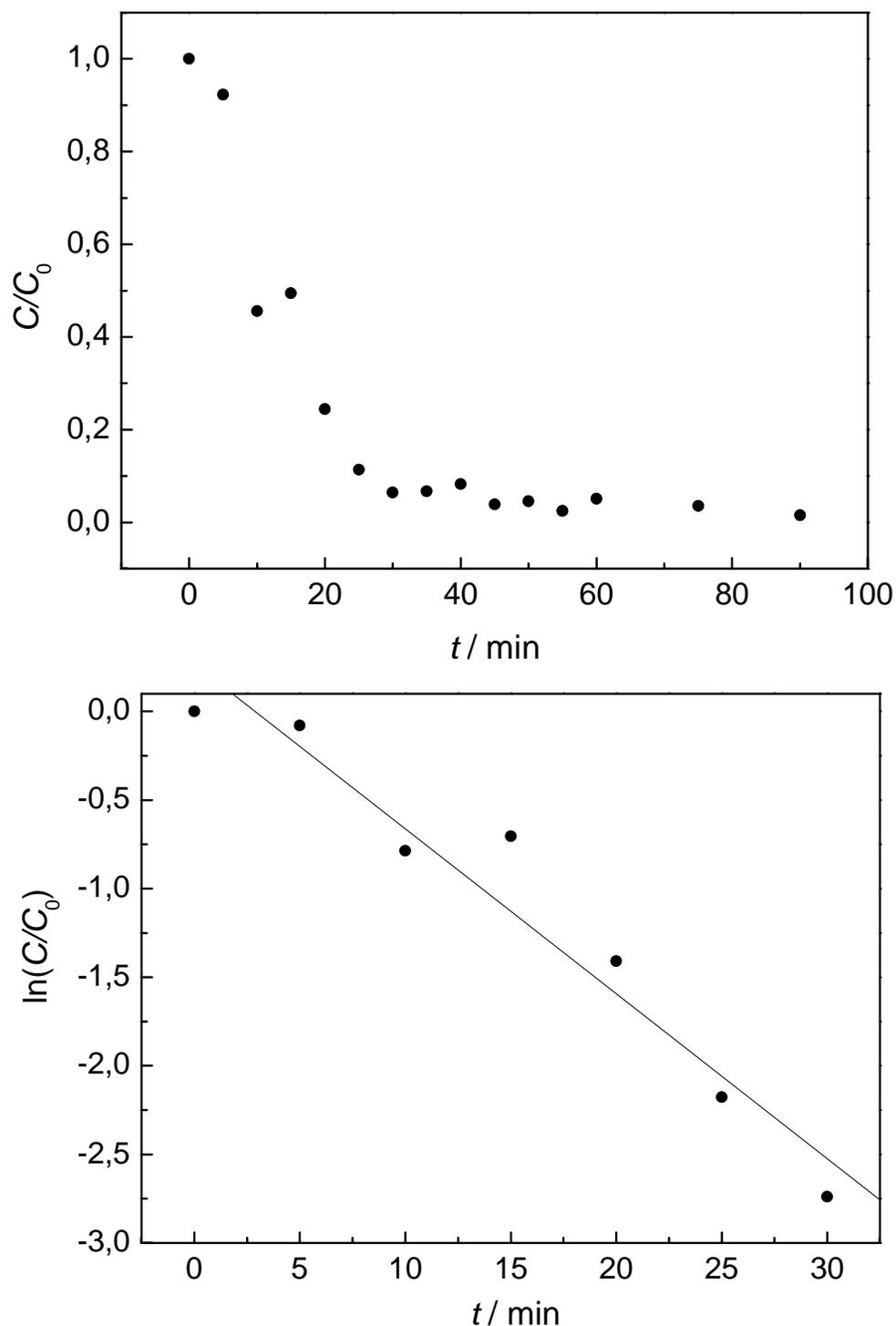


Figura A17 – (a) Concentração de Pb(II) normalizada vs. tempo para experimento de remoção eletrolítica de Pb(II) para o nível codificado (0, 0) utilizado no planejamento fatorial composto central; (b) Logaritmo neperiano da concentração normalizada de Pb(II) vs. tempo para 30 minutos de eletrólise; Solução: NaNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + 50 mg L^{-1} de Pb(II); (pH 4,8).

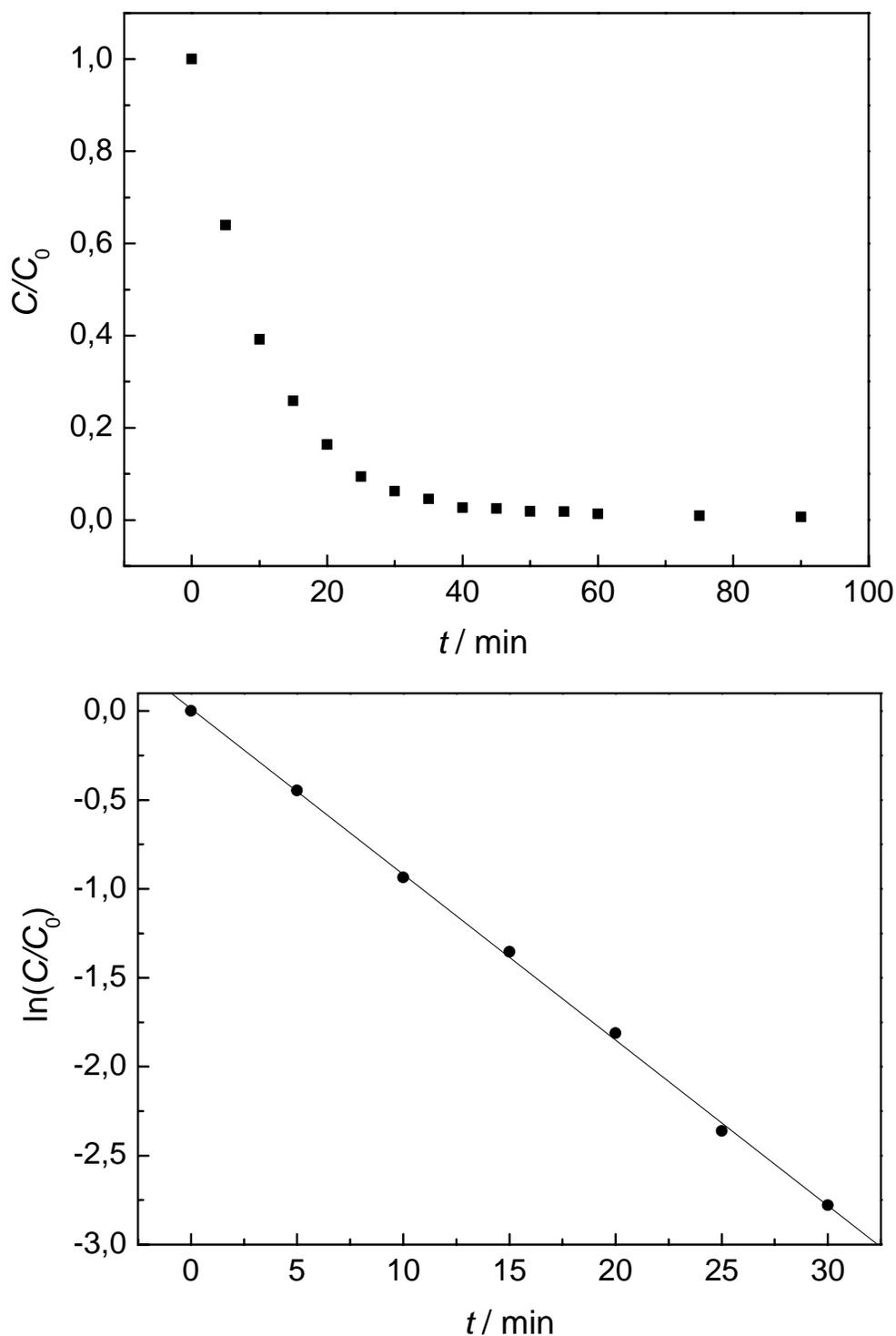


Figura A18 – (a) Concentração de Pb(II) normalizada vs. tempo para experimento de remoção eletrolítica de Pb(II) para o nível codificado (0, 0) utilizado no planejamento fatorial composto central; (b) Logaritmo neperiano da concentração normalizada de Pb(II) vs. tempo para 30 minutos de eletrólise; Solução: NaNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + 50 mg L^{-1} de Pb(II); (pH 4,8).

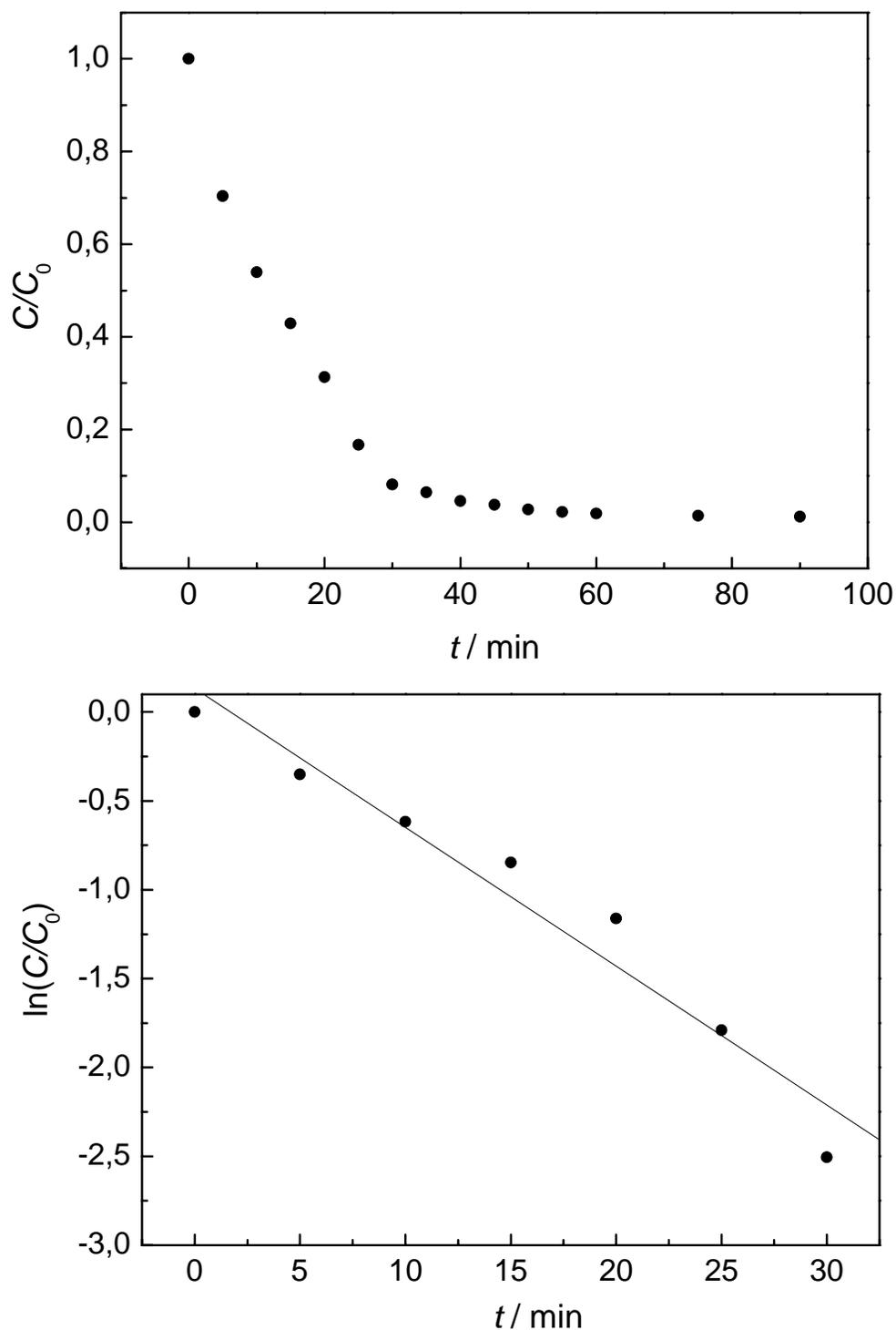


Figura A19 – (a) Concentração de Pb(II) normalizada vs. tempo para experimento de remoção eletrolítica de Pb(II) para o nível codificado (0, 0) utilizado no planejamento fatorial composto central; (b) Logaritmo neperiano da concentração normalizada de Pb(II) vs. tempo para 30 minutos de eletrólise; Solução: NaNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + 50 mg L^{-1} de Pb(II); (pH 4,8).

APÊNDICE B

TABELA B1 – Resumo da ANOVA com os dados obtidos usando o planejamento fatorial composto central para eficiência de remoção (*ER*).

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	$F_{\text{calculado}}$
Regressão	8317,8	5	1663,6	23,45 ^a
Resíduo	354,64	5	70,928	
Falta de ajuste	340,87	3	113,62	16,50 ^b
Erro puro	13,775	2	6,8874	
Total	8672,4	10	—	

Coeficiente de regressão (R^2): 0,960 em nível de confiança de 95 %; ^a $F_{5,5} = 5,05$ e ^b $F_{3,2} = 19,16$; ^a F (regressão/residual), ^b F (falta de ajuste/ erro puro).

TABELA B2 – Resumo da ANOVA com os dados obtidos usando o planejamento fatorial composto central para eficiência de corrente (*EC*).

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	$F_{\text{calculado}}$
Regressão	256,47	5	51,294	13,524 ^a
Resíduo	18,964	5	3,7929	
Falta de ajuste	17,904	3	5,9681	11,258 ^b
Erro puro	1,0602	2	0,5301	
Total	275,44	10	—	

Coeficiente de regressão (R^2): 0,931 em nível de confiança de 95 %; ^a $F_{5,5} = 5,05$ e ^b $F_{3,2} = 19,16$; ^a F (regressão/residual), ^b F (falta de ajuste/ erro puro).