

TRANSFERÊNCIA DE MASSA DIFUSIONAL-CONVECTIVA ENTRE ELETRÓLITO CONTENDO ÍONS AUROCIANETO E ESPONJAS DE NÍQUEL EM UM REATOR DO TIPO "FLOW-BY".

L. G. Sobral* e A. J. Monhemius**

*CETEM (Centro de Tecnologia Mineral) - Rio de Janeiro.

**Department of Mineral Resources Engineering-Royal School of Mines
Imperial College of Science and Technology-United Kingdom

Resumo

As propriedades dos eletrodos, confeccionados com esponjas de níquel, foram investigadas experimentalmente, com vistas a uma possível aplicação na recuperação eletroquímica de metais pesados. O processo de transporte de massa foi estudado através da redução dos íons de ouro, numa solução cianídrica, na superfície de eletrodos de esponja de níquel operando sob condições de corrente limite. Uma correlação de transporte de massa foi estabelecida entre os números de Sherwood e Reynolds e usada na comparação com as obtidas por outros autores para diferentes eletrodos porosos. As correlações de $K_m L$ vs u obtidas, utilizando-se soluções de ouro em meio cianídrico, foram reprodutíveis e dependentes do grau da esponja utilizada.

Abstract

The properties of nickel foam electrodes have been experimentally investigated with special attention to its possible application in the electrochemical recovery of heavy metals. The mass transfer process has been studied by means of the reduction of gold ions from cyanide solutions for a flow-by nickel foam electrode operating under limiting current conditions. A mass transfer correlation between the Sherwood and Reynolds numbers has been established and used to compare with those obtained by other authors for different porous electrodes. The correlations $K_m L$ vs u obtained with gold cyanide were reproducible and dependent on the foam grade.

Palavras Chave

Esponja de níquel, coeficiente de transporte de massa, número adimensional e sistema de reação.

Introdução

O estudo de eletrodos porosos é um assunto de interesse crescente em diversos campos, tais como: armazenamento de energia e eletrossíntese de compostos orgânicos. A aplicação de tais eletrodos tem sido sugerida na recuperação de metais pesados a partir de soluções diluídas. [1,2]

A introdução de eletrodos tridimensionais, em reatores eletroquímicos, funcionando em condições de regime permanente permite a obtenção de rendimentos elevados nas conversões químicas. A circulação forçada do eletrólito e a alta área superficial específica dos eletrodos são razões para a obtenção de um aumento da transferência de massa, o que possibilita aumentar a eficiência do processo de eletrodeposição quando comparada com aquelas obtidas com eletrodos convencionais.

As esponjas de níquel, produzidas no Japão pela *Sumitomo Electric Industries, Ltd.*, [3] possuem propriedades particulares, a saber: alta porosidade (acima de 90%), alta área superficial específica, alta permeabilidade, com possibilidade de produção de placas espessas e baixo peso. Tais propriedades tornam as esponjas de níquel potencialmente atrativas como eletrodos porosos no tratamento eletrolítico de soluções diluídas, tais como soluções cianídricas contendo ouro, efluentes das indústrias de galvanoplastia e químicas. Este estudo enfatiza a necessidade de estudos extensivos da aplicação de tais esponjas.

Lembramos que as esponjas são comercialmente designadas pelo valor do grau com um número correspondente de poros por polegada de esponja (p.p.p).

É bem conhecido que o valor do coeficiente de transferência de massa, em condições hidrodinâmicas conhecidas, é necessário na determinação do tamanho mínimo do eletrodo. A transferência de massa entre um líquido (em fluxo forçado) e as esponjas caracterizadas em [4] foi estudada com um procedimento experimental análogo àquele utilizado por Marracino *et al.* [5]. As esponjas foram consideradas como eletrodos porosos no sistema *flow-by* (corrente elétrica normal ao fluxo de eletrólito) num arranjo lado-a-lado.

Procedimento Experimental

A célula eletrolítica, utilizada nas medidas eletroquímicas, foi elaborada em acrílico. A Figura 1 mostra uma visão esquemática da célula e do circuito hidráulico. Os dois compartimentos da célula são separados por uma membrana trocadora de cátions (Nafion® 417 - DuPont) suportada por um separador poroso de polipropileno, localizado entre o catodo e a membrana, para assegurar que nenhuma extremidade afiada das esponjas de níquel danificasse a estrutura da membrana, comprometendo o seu funcionamento. Uma jaqueta de borracha de silicone (Silicoset 105-Ambersil) foi fundida entre a cobertura do compartimento catódico e um molde de acrílico (cortado nas dimensões das esponjas utilizadas), visando a evitar que a solução passe por caminhos outros a não ser através da estrutura porosa das esponjas. Usualmente, ambos

os compartimentos da célula permaneciam cheios com água destilada para evitar que a membrana secasse ou enrugasse antes de ser utilizada nos ensaios.

Uma placa de cobre com 0,25 mm de espessura e com as mesmas dimensões das esponjas de níquel foi usada como alimentador de corrente, após sofrer um revestimento eletrolítico com ouro. A superfície da placa de cobre, que não estava em contato com as esponjas de níquel, foi coberta com um verniz isolante (Lacomit-w, Canning Ltd.).

As esponjas utilizadas nos ensaios possuíam a mesma largura (0,048 m) e a mesma espessura (0,01 m) sendo que com comprimentos de 0,07, 0,09 e 0,12 m. As áreas superficiais específicas das esponjas grau 2, 3 e 4, determinadas anteriormente, [4] são 1000, 1700 e 2500 m⁻¹ respectivamente.

O potencial do catodo foi medido contra um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). Dois eletrodos de referência foram utilizados, sendo que um deles se encontrava faceando a superfície da membrana para controlar o potencial do catodo e o outro faceando o alimentador de corrente para se averiguar a queda de potencial ao longo da espessura das esponjas. Os eletrodos de referência estavam em contato com ambas as superfícies citadas através de capilares de Luggin. Todos os valores de potencial citados no texto estão referenciados a esse eletrodo.

O controle de potencial foi alcançado durante o trabalho experimental pelo uso de um potenciostato (EG&G - Princeton Applied Research, model 363), conjugado com um gerador de ondas (EG&G - Princeton Applied Research, Universal Programmer, model 175).

Neste estudo os eletrodos e eletrólitos sofreram os seguintes tratamentos:

a) para remover a possível interferência de filmes de óxidos, devido a exposição ao ar, os eletrodos sofreram uma limpeza no local com uma solução de H₂SO₄ 1M e em seguida, lavados exaustivamente com água destilada. Após esse tratamento a célula era acoplada ao circuito hidráulico;

b) nitrogênio foi introduzido no circuito hidráulico, em condições de grandes vazões de solução (> 2,5 x 10⁻⁵ m³ s⁻¹). Nessas condições, uma fina dispersão de nitrogênio gasoso se formava por todo o circuito hidráulico, possibilitando a de-aeração rápida da solução;

c) junto com o procedimento praticado em (b), o eletrólito suporte, *i.e.*, 0,5 M K₂SO₄ + 0,1 M NaOH, foi eletrolisado usando-se a esponja como um catodo em potencial controlado em -0,45 V(ECS), onde a redução do oxigênio ocorre em sua corrente limite controlada por difusão, e uma tela de titânio platinizada como anodo. Após um período aproximado de 30 minutos a corrente da célula alcançou um valor mínimo de 0,002 a 0,003 A.

Como resultado desses procedimentos, o tempo real necessário para a quase completa remoção do oxigênio e ativação dos eletrodos de níquel foi reduzido para menos que 3

horas. Um benefício adicional desse procedimento foi a redução do filme de Ni(OH)_2 [6] formado quando da adição de NaOH à solução.

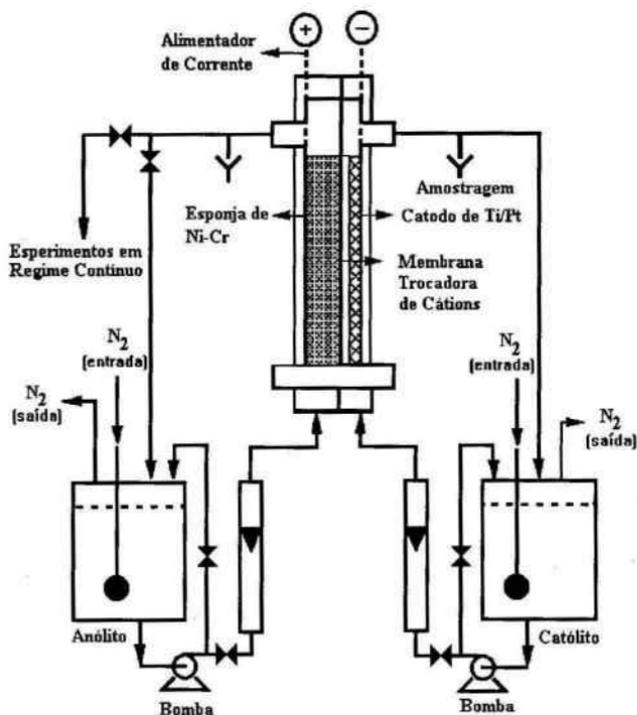


Fig. 1. Sistema de reação (célula eletrolítica e circuito hidráulico).

Quando a corrente residual era diminuída a valores mencionados em (c), a pré-eletrólise era interrompida e suficiente solução concentrada de aurocianeto de potássio ($1,015 \text{ mol m}^{-3}$) era então adicionada para se atingir uma concentração final de $0,254 \text{ mol m}^{-3}$. Após circulação através do circuito hidráulico o processo de deposição do ouro era então iniciado. A composição e propriedades do eletrólito de ouro podem ser visualizadas na Tabela 1.

O eletrólito do ânodo era constituído de uma mistura dos íons ferro e ferricianeto numa solução aquosa de hidróxido de sódio. Essa solução, preparada com água destilada e deionizada e reagentes pró-análise, era constituída de $0,125 \text{ mol dm}^{-3}$ em $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$,

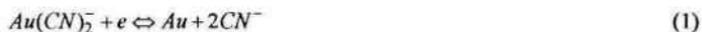
0,0025 mol dm⁻³ em K₃Fe(CN)₆ e 0,5 mol dm⁻³ em NaOH. Precauções foram tomadas para evitar a decomposição de ambos os sais de ferro pela ação da luz solar, especialmente no caso dos íons ferrocianeto, usando-se soluções recentemente preparadas e evitando-se exposições aos raios ultravioleta e raios solares. Para evitar exposições à luz solar, o recipiente contendo essa solução era envolto em uma folha de alumínio metálico. [7]

Tabela 1 - Composição e propriedades do eletrólito de ouro

Composição do Eletrólito	[Au] = 0,254 mol m ⁻³ [K ₂ SO ₄] = 500 mol m ⁻³ [NaOH] = 100 mol m ⁻³
Temperatura	298 K
Peso específico	$\rho = 1,06 \times 10^3 \text{ Kg m}^{-3}$
Viscosidade cinemática	$\nu = 9,97 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
Viscosidade Dinâmica	$\mu = 1,06 \times 10^{-3} \text{ Kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Coefficiente de difusão dos íons Au(CN) ₂ ⁻	$D = 7,08 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
Número de Schmidt	$Sc = \nu/D = 1288,46$

Reações Eletródicas

O ouro é deslocado eletroliticamente de soluções cianídricas alcalinas, de acordo com a seguinte reação:

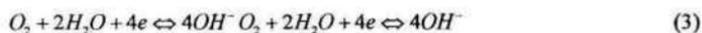


e de acordo com a equação do Nernst:

$$E_{\text{rev}} = -0,6 + 0,118 \log a_{\text{CN}^-} + 0,0591 \log a_{\text{Au}(\text{CN})_2^-} \quad (2)$$

A deposição do ouro ocorre em potenciais abaixo de -0,7 V(ECS), embora o potencial exato no qual a reação de redução se inicia dependa das condições do eletrólito, tais como condutividade, concentração das espécies iônicas presentes e temperatura. A literatura cita que esse potencial varia de -0,7 a 1,0 V(ECS). [8]

Quando a evolução de oxigênio na superfície do anodo é a principal reação de oxidação, em uma célula onde o ânodo e cátodo não são separados por uma membrana, este migra ou se difunde para o cátodo onde é reduzido de volta à água, de acordo com a seguinte reação:



onde

$$E_{\text{rev}} = 0,4 - 0,0591 \log a_{\text{OH}^-} \quad (4)$$

Tem sido mostrado que a redução do oxigênio pode consumir mais que 50% da corrente catódica. [9] O uso de uma membrana trocadora de ions minimiza consideravelmente esse problema.

Neste estudo a oxidação dos ions ferrocianeto a ferricianeto foi escolhido e a alta relação entre as concentrações de $K_4Fe(CN)_6$ e $K_3Fe(CN)_6$ (125 mol m^{-3} : $2,5 \text{ mol m}^{-3}$) evita a evolução de oxigênio na superfície do anodo. A oxidação acontece segundo a seguinte reação:



A reação anódica pode ocorrer com uma eficiência abaixo de 100%, visto que a reação concorrente contribui para essa redução (Reação 4). A extensão desta reação secundária depende das condições do processo eletrolítico e da composição do eletrólito.

Considerações Teóricas

A transferência de massa em direção ao eletrodo tridimensional, operado em condições de fluxo forçado (regime turbulento) e controle difusional, pode ser avaliada a partir da relação adimensional entre os números de Sherwood, Reynolds e Schmidt:

$$Sh = m Re^a Sc^b, \quad (6)$$

onde m , a e b são números reais. O expoente do número de Schmidt (Sc) tem sido determinado, *a priori*, de acordo com opiniões de pesquisadores no assunto como sendo constante para muitos eletrólitos diluídos, e m e a são constantes que podem ser determinadas experimentalmente.

Os números de Sherwood e Reynolds são definidos como segue:

$$Sh = K_m d_e / D \quad (7)$$

$$Re = V d_e \rho / \mu \quad (8)$$

e Sc é o número de Schmidt. O comprimento característico, d_e , foi definido baseado nas dimensões do canal de entrada de solução, usando-se o diâmetro hidráulico: [15]

$$d_e = 2BS / (B + S) \quad (9)$$

onde B e S são a largura e espessura do canal (são também as dimensões do catodo de esponja de níquel).

Expressando os números adimensionais para condições experimentais particulares (eletrólito suporte, reação eletroquímica, eletrodo, etc.), a equação 6 pode fornecer uma expressão do produto do coeficiente de transferência de massa médio (K_m) com a área superficial específica do eletrodo (A):

$$K_m A = \beta u^a, \quad (10)$$

onde u é a velocidade de fluxo de solução através do reator, e β é um número real. Diversas relações desse tipo têm sido propostas para diversos tipos de eletrodos. [1,5,10-12]

A partir da corrente limite de difusão, I_L , de um dado catodo percolado por um fluxo de solução, Q , com uma concentração de entrada das espécies de ouro, C_{Au} , a conversão dessas espécies (redução dos ions $Au(CN)_2^-$), X , assumindo que a eficiência Faradaica de 1(um), pode ser calculada através da seguinte expressão:

$$X = \frac{I_L}{nFQC_{Au}}, \quad (11)$$

na qual $n = 1$ é o número de eletrons envolvidos na reação eletroquímica e F o número de Faraday.

A partir dos valores de X e se o modelo de fluxo pistonado (*plug-flow*) se aplica ao transporte de massa difusional aos eletrodos de níquel (esponja), o coeficiente de transferência de massa, K_m , entre o eletrólito que flui através do sistema de reação e a matriz do eletrodo, depende de X através da seguinte expressão: [13]

$$K_m A = -\frac{Q}{V} \ln(1 - X) = \frac{u}{L} \ln(1 - X), \quad (12)$$

onde A é a área superficial do eletrodo por unidade de volume do eletrodo. [14]

Resultados e Discussão

A Figura 2 mostra algumas curvas corrente-potencial em regime permanente obtidas com uma velocidade de varredura de potencial de $0,010 \text{ V s}^{-1}$ para eletrodos de esponjas de níquel num reator do tipo *flow-by*. O eletrólito utilizado nesses ensaios continha $0,25 \text{ mol m}^{-3}$ em aurocianeto de potássio, 500 mol m^{-3} em K_2SO_4 em um $\text{pH}=13$. Foram utilizadas diversas velocidades de fluxo através do catodo de esponjas de níquel grau 2(0,12 m de comprimento). As curvas apresentam valores bem definidos de corrente limite (I_L) e aumentam com a velocidade de fluxo, como esperado. Comportamento similar foi observado com os três outros tipos de esponjas de níquel.

A equação 11 foi usada para calcular o produto $K_m A$ a partir dos valores de corrente limite, medida diretamente nas curvas corrente-potencial, considerando o valor da corrente correspondente a um potencial de $-1,15 \text{ V(ECS)}$.

Os valores de X calculados através da equação 11 estão expostos na Figura 3 como $\log(1-X)$ vs L para velocidades de fluxo u variando de $0,055$ a $0,165 \text{ m s}^{-1}$.

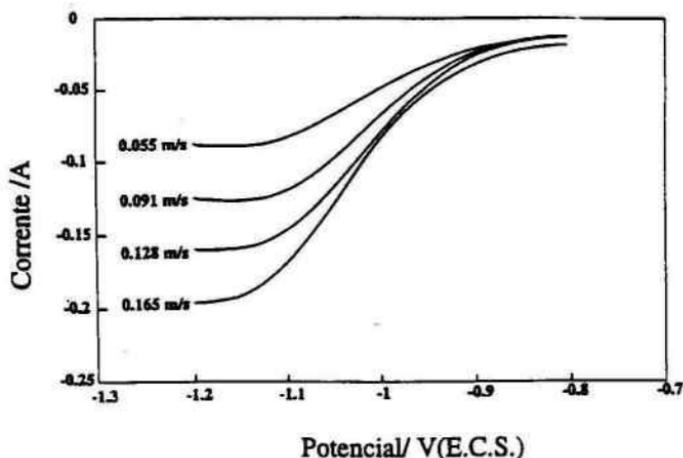


Fig. 2. Curvas corrente-potencial para a redução de ouro numa solução com concentração de $0,25 \text{ mol m}^{-3}$ neste metal, 500 mol m^{-3} em K_2SO_4 , num $\text{pH}=13$, utilizando-se um catodo de níquel grau 2 (0,12 m de comprimento). A velocidade de varredura de potencial foi de $0,010 \text{ V s}^{-1}$ e $T=298 \text{ K}$.

Observou-se que a forma da expressão 11 foi verificada, o que confirma que os eletrodos se comportaram, de forma aproximada, como um reator em fluxo pistonado. Para um dado valor de velocidade de fluxo, a esponja grau 4 proporcionou uma conversão duas vezes mais elevada quando comparada com a esponja grau 2 em um mesmo comprimento L . Uma esponja grau 4 com um comprimento de 0,12 m proporciona uma conversão X de aproximadamente 0,5 para uma velocidade de fluxo de $0,055 \text{ m s}^{-1}$, confirmando o comportamento favorável dessas esponjas. Além disso, extrapolando as linhas dos gráficos da Figura 3, observa-se que para uma velocidade de fluxo de $0,055 \text{ m s}^{-1}$ pode-se obter uma conversão de 90% pelo uso de 0,42 m da esponja grau 4, 0,75 m da esponja grau 3 e 0,95 m da esponja grau 2. Assim, fica claro que é possível obter elevadas conversões pelo uso dessas esponjas metálicas como eletrodos.

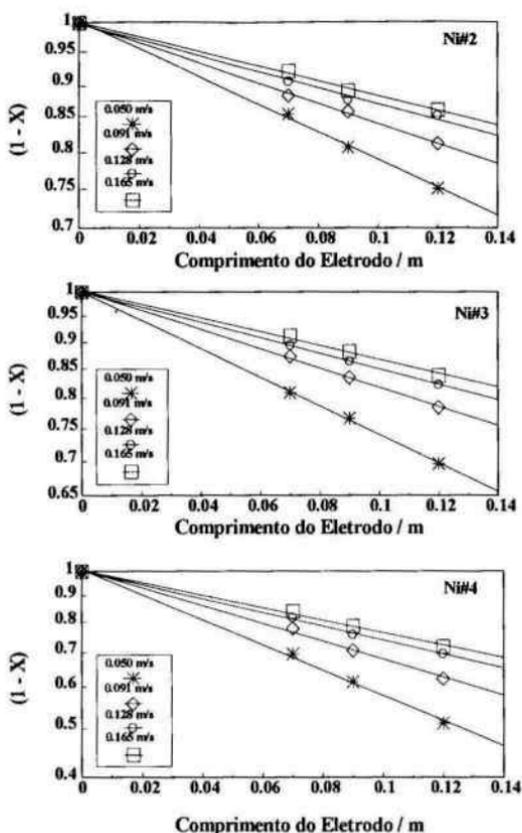


Fig. 3. Variação de $1-X$ com a velocidade de fluxo e comprimento do eletrodo (L).

A Figura 4 mostra a variação de $K_m A$ vs u .

Excetuando o caso da esponja de grau 4, para a qual o eletrodo com menor comprimento (0,07m) conduziu a diferentes resultados, em comparação com os outros comprimentos, não foi possível mostrar grandes variações de $K_m A$ com u considerando os comprimentos dos eletrodos utilizados. Essa foi a razão porque uma única correlação empírica foi proposta entre u e os valores das médias aritméticas correspondentes de $K_m A$ para todos os comprimentos de eletrodo de uma categoria de esponja. As retas da Figura 4 obedecem às seguintes expressões:

$$\text{Esponja 2} \rightarrow K_m A = (0,344 \pm 0,012)(u)^{0,34} \quad (13)$$

$$\text{Esponja 3} \rightarrow K_m A = (0,389 \pm 0,002)(u)^{0,30} \quad (14)$$

$$\text{Esponja 4} \rightarrow K_m A = (0,864 \pm 0,009)(u)^{0,35}, \quad (15)$$

onde a unidade de $K_m A$ e de u são S^{-1} e $m s^{-1}$, respectivamente.

Os valores das áreas superficiais das esponjas de níquel, A , medidas previamente,[4] podem ser usadas para separá-las dos fatores que contribuem para o aumento da corrente limite nos eletrodos tridimensionais e, portanto, converter os dados da Figura 4 em um gráfico adimensional do número de Sherwood contra o número de Reynolds. A Figura 5 mostra esse tipo de gráfico para as três esponjas de níquel utilizadas neste estudo.

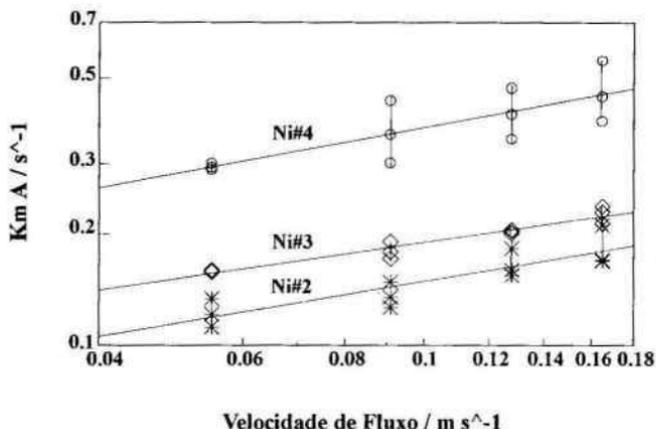


Fig. 4. Variação de $K_m A$ com a velocidade de fluxo para vários comprimentos de eletrodos.

Dentro dos erros provenientes das técnicas experimentais utilizadas, não foi possível demonstrar diferenças significativas nas propriedades de transporte de massa dos três graus das esponjas utilizadas neste estudo. Portanto, tais dados foram englobados em uma única correlação aproximada, como pode ser visto a seguir:

$$Sh = 1,9 Re^{0,60} Sc^{0,33} \quad (16)$$

Em comparando a correlação acima com aquelas obtidas por outros autores,[15] pode ser observado que existe uma concordância entre as várias fontes de dados. [1, 13, 17-19] e um regime de fluxo turbulento dentro da estrutura das esponjas de níquel. [13, 16, 18, 19]

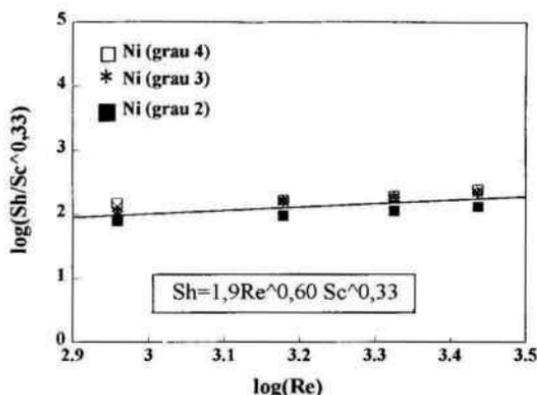


Fig. 5. Dados experimentais de transporte de massa na forma de números adimensionais. Os parâmetros utilizados no cálculo dos números adimensionais foram: $D = 5,15 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ e $\nu = 9,97 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Conclusões

Os resultados obtidos no presente estudo confirmam um bom desempenho dos eletrodos construídos com as esponjas de níquel, no que diz respeito ao transporte de massa.

Estudos experimentais estão em andamento, visando um melhoramento nas correlações quando da utilização de baixas velocidades de fluxo, necessárias no alcance da quase total recuperação dos metais com um comprimento de eletrodo aceitável. Outros estudos são também necessários para a avaliação da remoção de cobre e zinco de águas de lavagem em galvanoplastia, formas complexas de cobre em soluções para depósito galvânico deste metal e prata de fixadores fotográficos.

Os coeficientes de transporte de massa são elevados e aumentam da esponja de níquel grau 2 para a de grau 4, isto é, com o aumento da área superficial. Os dados de transporte de massa obtidos com estes eletrodos puderam ser ajustados a uma simples correlação (equação 15) para $900 < \text{Re} < 2800$.

Outros estudos são ainda necessários para avaliar a quantidade máxima de metal que pode ser depositado nesses eletrodos sem causar redução significativa na eficiência de transporte de massa.

Nomenclatura

- a** expoente na correlação de transporte de massa (Equação 6)
- A** área superficial específica ($\text{m}^2 \text{ m}^{-3}$)

b	parâmetro na correlação adimensional (Equação 6)
B	largura do eletrodo (m)
C _{Au}	concentração de entrada dos íons de ouro (mol m ⁻³)
D	coeficiente de difusão dos íons de ouro (m ² s ⁻¹)
d _e	comprimento característico (2BS/(B+S))
F	constante de Faraday (C mol ⁻¹)
I _L	corrente limite (A)
K _m	coeficiente de transporte de massa (m s ⁻¹)
L	comprimento do eletrodo (m)
Q	fluxo volumétrico de eletrólito (m ³ s ⁻¹)
Re	número de Reynolds ($Vd_e\rho/\mu$)
S	espessura do eletrodo (m)
Sc	número de Schmidt (v/D)
Sh	número de Sherwood ($K_m d_e / D$)
u	velocidade de fluxo de eletrólito (m s ⁻¹)
V	volume do eletrodo (m ³)
X	rendimento de conversão
β	parâmetro de correlação na equação 9
ρ	peso específico do eletrólito (Kg m ⁻³)
v	viscosidade cinemática (m ² s ⁻¹)
μ	viscosidade dinâmica (Kg m ⁻¹ s ⁻¹)

Referências Bibliográficas

1. M. Matlosz and J. Newmann, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1850 (1986).
2. R. E. Sioda and H. Piotrowska, *Electrochim. Acta*, **25**, 331 (1980).
3. Sumitomo Electric Industrie, Ltd. (Electronic Materials Division), 1-1-1, Koya, Itami, Hyogo, 664 Japan.
4. L. G. S. Sobral, Ph.D. Thesis, London University (Imperial College), England (1993).
5. J. M. Marracino, F. Coeuret and S. Langlois, *Electrochim. Acta*, **32**, 1303 (1987).
6. G. W. Briggs, G. W. Scott and W. F. K. Wynne-Jones, *Electrochim. Acta*, **7**, 249, (1962).
7. M. Eisemberg, C. W. Tobias and C. R. Wilke, *J. Electrochem. Soc.*, **103**, 413, (1956).
8. A. T. Kuhn, *Chem. & Ind.*, 447 (1978).
9. R. L. Paul, A. O. Filmer and M. J. Nicol; The Recovery of Gold from Concentrated Aurocyanide Solutions, in "Hydrometallurgy Research, Developmente and Plant Practice", ed. by Osseo-Asare and J. D. Miller, TMS-AIME, N.Y., 1983, p. 689.
10. S. Langlois, Thèse de Doctorat, Université de Rennes, (1988).
11. A. Tentorio and U. C. Ginelli, *J. Appl. Electrochem.*, **28**, 195 (1978).
12. J. Wang, *Electrochim. Acta*, **26**, 1721, (1981).
13. S. Langlois and F. Coeuret, *J. Appl. Electrochem.*, **19**, 51 (1989).
14. F. Coeuret and A. Storck, *Elements de Génie Electrochimique*, Tec-Doc, Lavoisier, Paris (1984).

15. D. Pletcher, I. Whyte, F. C. Walsh and J. P. Millington, *J. Appl. Electrochem.*, **21**, 659 (1991).
16. A. Storck, M. A. Enriquez-Granados, M. Roges and F. Coeuret, *Electrochim. Acta*, **27**, 293 (1982).
17. M. A. Enriquez-Granados, D. Hutin and A. Storck, *Electrochim. Acta*, **27**, No. 2, 203 (1982).
18. D. Pletcher, I. Whyte, F. C. Walsh and P. J. Millington, *J. Appl. Electrochem.*, **21**, 667 (1991).
19. A. K. Chu, M. Fleischmann and G. J. Hills, *J. Appl. Electrochem.*, **4**, 323 (1974).