

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DA REMOÇÃO DO ÍON COBRE DE
SOLUÇÃO AQUOSA DILUÍDA EM
ELETRODOS DE LEITO PARTICULADO**

MARIA JOSÉ JERÔNIMO DE SANTANA PONTE

SÃO CARLOS - SP

1998

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DA REMOÇÃO DO ÍON COBRE DE
SOLUÇÃO AQUOSA DILUÍDA EM
ELETRODOS DE LEITO PARTICULADO**

MARIA JOSÉ JERÔNIMO DE SANTANA PONTE

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de **Doutora em Engenharia Química**, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

SÃO CARLOS - SP

1998

AGRADECIMENTOS

Um trabalho, por muito que tenha do seu autor, nunca se faz sozinho. Muitas foram as pessoas e instituições envolvidas que me apoiaram e às quais agradeço:

Ao Professor José Carlos Gubulin, mestre e amigo, pela confiança no projeto, pela eficiente e segura orientação e, principalmente, por me inspirar, constantemente, oferecendo-me condições para realizar este trabalho.

Aos Professores Carlos Ventura D'Alkaine e Ivani Aparecida Carlos pelos proveitosos momentos de discussões e por inúmeras sugestões importantes em torno de questões científicas fundamentais que muito me impulsionaram a estudar uma série de aspectos básicos pertinentes a este trabalho.

Ao Prof. Haroldo Ponte que, com valiosas sugestões, tanto ajudou-me durante todas as etapas para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Processos de Separação em Meios Porosos pelas discussões e em especial a Christiane, Alessandra, Alexandre e Emanuel.

Aos técnicos Ademir Sartore, G.B. Lopes e Oscar da Silva pela confecção e manutenção dos dispositivos experimentais utilizados neste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Química e ao Programa de Pós-Graduação da UFSCar e a todo o corpo docente, com o qual convivi por possibilitar meu crescimento profissional e pessoal.

Aos Departamento de Engenharia Mecânica da UFPR pela concessão do meu afastamento para o termino deste trabalho.

Ao Setor de Tecnologia da UFPR, em especial as Usinas Piloto, por ter disponibilizado sua infra-estrutura laboratorial para a complementação de parte experimental deste trabalho.

Ao Laboratório Associado da Copel, (LAC) pelas análises por espectrofotometria de absorção atômica.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do estado de São Paulo, Fapesp, pelo suporte financeiro.

A CAPES, através de seu Programa de Incentivo e Capacitação a Docência - PICD, pelo suporte financeiro a mim concedido para a realização deste trabalho.

A todos aqueles que de alguma forma contribuirão para o êxito deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo estudar a reação de redução do íon cobre no interior de um reator particulado tendo como parâmetros do sistema: a distância entre as placas do cátodo e do ânodo (X), as expansões que correspondem à variação da porosidade (ϵ), as concentrações do íon cobre e do ácido sulfúrico e as correntes de alimentação mantidas constantes na fonte.

Foram realizadas voltametrias com as soluções de trabalho a fim de se obter informações sobre a reação de cobre em soluções diluídas com relação aos parâmetros cinéticos bem como os potenciais de evolução de hidrogênio e do começo da reação.

Mediu-se experimentalmente a distribuição do potencial metal-solução, no interior do reator, quando o sistema foi submetido às variações dos parâmetros do sistema, a fim de se verificar a influência dos mesmos. Esta medida é necessária para se entender o comportamento do sistema, já que a reação local depende da distribuição do potencial. A distribuição do potencial é alterada com a mudança da porosidade e também das distâncias entre as placas e surgem zonas de atividades eletroquímicas distintas no interior do leito.

Efetuaram-se medidas de eficiências de corrente e o reator mostrou-se mais eficiente para as distâncias entre as placas de 0,019m e 0,024m. As eficiências foram mais baixas para a distância de 0,029m. As eficiências são sempre mais baixas para a condição de maior densidade de corrente.

Foram aplicados aos resultados experimentais dois modelos disponíveis na literatura: o processo controlado pelo transporte de massa e processo controlado pela transferência de carga.

Os modelos utilizados, mostraram-se incapazes de prever completamente o comportamento dos reatores eletroquímicos aqui estudados. Provavelmente, um modelo que se adeque a este tipo de reator terá que considerar um processo controlado por controle misto.

ABSTRACT

The objective of this work was to study the reduction reaction of copper ion inside a Particulated Reactor taking in account system parameters as: the distance among the cathode and the anode plates (X), the expansions corresponding to porosity variations (ε), the copper ion and sulfuric concentrations and feed current maintained constant.

Voltammetries were accomplished with the working solutions in order to obtain necessary information about the copper reaction in diluted solutions with due attention to the kinetic parameters as well as the hydrogen evolution potential and that of the star-up of copper ion reduction reaction.

The metal-solution potential distribution was experimentally measured, inside the reactor, when the system was submitted to parameter variations, in order to verify the influence of the same ones. This measurement was necessary to understand the behavior of the system, since the local reaction depends on the potential distribution. This potential distribution is altered with the change of the porosity as well as the distance among the plates resulting in zones with different electrochemical activities inside the bed.

Measurements of current efficiency were made and the reactor was shown to be more efficient for distances of 0,019 m and 0,024 m between plates. The efficiencies went lower for distances of 0,029 m. Furthermore, the efficiencies were always lower for conditions of higher current density.

Two available models in the literature were applied to the experimental results : The process controlled by the mass transport and process controlled by

the charge transfer. The use of these models shown they are unable to foresee completely the behavior of the electrochemical reactor here studied. Hitherto, a mixed mechanism could be a better alternative.

SUMÁRIO

	Pág.
AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	v
ÍNDICE DE TABELAS.....	xii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
NOMENCLATURA.....	xxii
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. Fundamentação teórica.....	5
2.1.2. Aspectos gerais da eletroquímica.....	5
2.1.2.1. Condução dos eletrólitos.....	6
2.1.2.2. Lei de Faraday.....	8
2.1.2.3. Potencial do eletrodo.....	11
2.1.2.4. Sobrepotencial do eletrodo.....	15
2.1.2.4.1. Sobrepotencial de concentração η_c	16
2.1.2.4.2. Sobrepotencial de Ohmico η_Ω	18
2.1.2.4.3. Sobrepotencial de ativação η_a	19
2.1.3. Cinética da reação.....	19
2.1.3.1. Fatores que afetam a velocidade de reação.....	20
2.1.3.1.1. Controle por ativação.....	21
2.1.3.1.2. Controle por transporte de massa.....	28
2.2. Aspectos Gerais da eletroquímica do cobre.....	31

2.2.1. Mecanismo de reação.....	31
2.2.2. Parâmetros cinéticos.....	32
2.3. Eletrodos de leito particulado.....	34
2.3.1. Considerações gerais.....	34
2.3.2. Evolução do eletrodo de leito particulado.....	39
2.3.3. Modelo para reações no reator de leito particulado.....	49
2.3.3.1. Reações limitada pelo transporte de massa.....	50
2.3.3.2. Reações limitada pelo transporte de carga.....	51
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
3.1. Materiais.....	53
3.1.1. Equipamentos.....	53
3.1.2. Reator eletroquímico.....	55
3.1.3. Sonda e eletrodo de referência.....	61
3.1.4. Voltametrias.....	63
3.1.5. Sistema sólido-fluido.....	64
3.2. Métodos.....	65
3.2.1. Procedimento experimental.....	66
3.2.1.1. Testes preliminares.....	66
3.2.1.2. Análise das soluções.....	74
3.2.1.2.1 Análise por eletrogravimetria e voltametria.....	74
3.2.1.2.2 Análise da condutividade.....	76
3.2.2 Condições de operações do reator eletroquímico.....	76
3.2.2.1 Estabelecimento das vazões (Q).....	76
3.2.2.2 Estabelecimento das densidades de corrente (i).....	77
3.2.3 Realização dos experimentos.....	78

3.2.3.1 Planejamento da corrida experimental.....	78
3.2.3.2 Corrida experimental.....	79
3.2.4 Tratamento dos dados obtidos.....	81
3.2.4.1 Distribuição dos sobrepotenciais.....	81
3.2.4.2. Tratamento dos dados cinéticos.....	83
CAPÍTULO 4 – APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS.....	86
4.1. Estudo voltamétrico do cobre nas soluções.....	86
4.1.1 Análise voltamétrica do sistema Cu/solução.....	90
4.1.1.1 Variação da concentração de íons cobre.....	90
4.1.1.2 Variação da concentração de ácido.....	92
4.1.1.3 Potenciais de equilíbrio.....	94
4.1.2 Estudo voltamétrico da solução III.....	95
4.2. Apresentação da distribuição dos sobrepotenciais (η) no reator de leito particulado.(RLP).....	101
4.2.1 Localização dos pontos experimentais obtidos.....	101
4.2.2 Verificação da influência da posição y/Y nas medidas do sobrepotencial (η).....	103
4.2.3 Verificação da influência da posição z/Z nas medidas do sobrepotencial (η).....	109
4.2.4 Verificação da influência da porosidade (ϵ) do leito nas medidas do sobrepotencial (η).....	122
4.3. Estudo cinético do reator.....	139
4.3.1 Taxa de reação.....	139
4.3.2 Eficiência de corrente.....	140
CAPÍTULO 5 - ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	148
5.1 Análise do comportamento voltamétrico das soluções.....	149
5.1.1 Potenciais de equilíbrio.....	149

5.1.2 Densidade de corrente limite.....	150
5.1.3 Coeficiente de transporte de massa.....	150
5.1.4 Estudo do comportamento cinético da sol.III.....	152
5.2. Análise da distribuição dos sobrepotenciais (η) no reator(η).....	157
5.2.1 Análise das medidas dos sobrepotenciais com relação com relação à posição.....	157
5.2.2 Análise das medidas dos sobrepotenciais com relação à posição (z/Z).....	159
5.2.3 Análise da influência da porosidade (ε) nas medidas dos sobrepotenciais...(η).....	160
5.3. Análise da cinética da reação no reator.....	163
5.3.1 Análise da eficiência de corrente.....	163
5.3.1.1 Influência da distância entre as placas	163
5.3.1.2 Influência da porosidade.....	165
5.3.1.3 Influência da densidade de corrente	168
5.3.1.4 Influência da concentração do íon Cu^{2+}	169
5.3.1.5 Influência da concentração do íon hidrogênio H^+	170
5.4. Análise do tipo de controle da reação através da aplicação de modelos.....	171
5.4.1. Controle da reação por transporte de massa.....	173
5.4.1.1 Determinação do coeficiente de transporte de massa (K_m).....	173
5.4.1.2 Ajuste do coeficiente de transferência de carga (α) e da densidade de corrente de troca (i_o) efetivos.....	180
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES.....	185
CAPÍTULO 7 - SUGESTÕES.....	193
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	194
APÊNDICE A.....	204

APÊNDICE B.....	205
APÊNDICE C.....	208
APÊNDICE D.....	209
APÊNDICE E.....	211
APÊNDICE F.....	213
APÊNDICE G.....	215
APÊNDICE H.....	216

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
3.1.1 Apresentação dos valores das composições que constituem as soluções de trabalho.....	65
3.2.1 Apresentação dos potenciais (mV) metal-solução para as Quatro sondas (I, II, III e IV) utilizando o eletrodo de referência Hg/Hg ₂ SO ₄ /K ₂ SO ₄ sat.....	71
3.2.2 Apresentação dos potenciais (mV) utilizando o eletrodo de referência Hg/Hg ₂ SO ₄ /K ₂ SO ₄ sat. com as sondas (IL) lixadas e (NL) não lixadas.....	73
3.2.3 Apresentação dos valores das condutividades elétricas ($\Omega.m$) ⁻¹ a T=22°C.....	76
3.2.4 Apresentação dos resultados das vazões (Q) e velocidades (v) do eletrólito para com expansão 0% ($\epsilon=0,36$).....	77
3.2.9 Apresentação dos valores das correntes I(A) e suas densidades de corrente i(A.m ⁻²) correspondentes a várias porosidades (ϵ).....	78
3.2.10 Propriedades e constantes utilizadas nas equações apresentadas neste capítulo.....	85
4.1.1 Potenciais de equilíbrio (mV) obtidos para as diversas soluções. Sistema Cu/solução, velocidade de varredura de 5mV.s ⁻¹	95
4.3.1 Taxa de cobre eletroprocessado (dm/dt) em função dos parâmetros espessura X (m), porosidade (ϵ), e densidade de corrente i (A.m ⁻²) para a sol.I.....	140
4.3.6 Eficiência de corrente em função dos parâmetros espessura X (m) porosidade (ϵ) e densidade de corrente i (Am ⁻²) para a sol.I.....	141
5.1.2 Potenciais de equilíbrio (mV) obtidos através de voltametrias (Volt.) e medidos no interior do leito particulado com a sonda (Son.).....	149
5.4.1 Valores do coeficiente de transferência de massa K _M (m.s ⁻¹) obtido através da correlação (Eq.5.4.6), em função das porosidades para a distância entre as placas de 0,024.....	174
5.4.2 Valores do coeficiente de transferência de massa e das respectivas	

espessuras das camadas limites hidrodinâmica (δ) em função das porosidades, para uma distância entre as placas de $X=0,024\text{m}$	175
5.4.3 Eficiências de corrente experimental $EC(\%)_{\text{exp}}$ e do modelo $EC(\%)_{\text{mod}}$ em função das condições de operação.....	179
5.4.4 Eficiências de corrente experimental $EC_{\text{exp}}(\%)$ e do modelo $EC_{\text{mod}}(\%)$ em função das condições de operação.....	183
6.1 Apresentação das condições de operação para as maiores eficiências de corrente obtidas neste trabalho.....	192
D.1 Apresentação dos resultados das vazões (Q) e velocidades (v) do eletrólito para o leito com 10% de expansão($\epsilon=0,40$).....	209
D.2 Apresentação dos resultados das vazões (Q) e velocidades (v) do eletrólito para o leito com 20% de expansão ($\epsilon=0,43$).....	209
D.3 Apresentação dos resultados das vazões (Q) e velocidades (v) do eletrólito para o leito com 30% de expansão ($\epsilon=0,47$).....	210
D.4 Apresentação dos resultados das vazões (Q) e velocidades (v) do eletrólito para o leito com 40% de expansão ($\epsilon=0,50$).....	210
E.1 Taxa de cobre eletroprocessado ($\Delta m/\Delta t$) em função dos parâmetros espessura X (m), porosidade (ϵ), e densidade de corrente i (Am^{-2}) para a sol.III.....	211
E.2 Taxa de cobre eletroprocessado ($\Delta m/\Delta t$) em função dos parâmetros espessura X (m), porosidade (ϵ), e densidade de corrente i (Am^{-2}) para a sol.V.....	212
E.3 Taxa de cobre eletroprocessado (dm/dt) em função dos parâmetros espessura X (m), porosidade (ϵ), e densidade de corrente i (Am^{-2}) para a sol.VII.....	212
E.4 Taxa de cobre eletroprocessado (dm/dt) em função dos parâmetros espessura X (m), porosidade (ϵ), e densidade de corrente i (Am^{-2}) para a sol.IX.....	212
F.1 Eficiências de corrente em função dos parâmetros espessura X (m), porosidade (ϵ), e densidade de corrente i (Am^{-2}) para a sol.III.....	213
F.2 Eficiências de corrente em função dos parâmetros espessura X (m), porosidade (ϵ), e densidade de corrente i (Am^{-2}) para a sol.V.....	214
F.3 Eficiências de corrente em função dos parâmetros espessura X (m),	

porosidade (ε), e densidade de corrente i (Am^{-2}) para a sol.VII.....	214
F.4 Eficiências de corrente em função dos parâmetros espessura X (m), porosidade (ε), e densidade de corrente i (Am^{-2}) para a sol.IX.....	214
G.1 Valores médios com relação à corrente aplicada, das Eficiências de Corrente (%), foram calculadas pelo modelo a partir do valor médio K_M $= 3,02 \cdot 10^{-6} \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$, para as configurações estudadas.....	215
H.1 Valores médios com relação à corrente aplicada, das Eficiências de Corrente (%), que foram calculadas pelo modelo a partir do valor médio $\alpha = 0,17$ e $i_o = 4,5 \text{ Am}^{-2}$, para as configurações estudadas.....	216

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
2.1.1. Representação esquemática de uma placa de cobre imersa em uma solução de sulfato de cobre.....	11
2.1.2. Representação esquemática da dupla camada elétrica na superfície da placa de cobre apresentada na Fig.2.1.1.....	12
2.1.3. Representação da variação de potencial, com a distância, na região da superfície da placa de cobre da Fig.2.1.1, para o caso em que não existe adsorção específica.....	14
2.1.4. Representação da variação da concentração de íons de cobre, com a distância x , da superfície do eletrodo.....	17
2.1.5. Representação esquemática dos processos envolvidos durante a redução de uma espécie O para R.....	21
2.1.6. Representação esquemática de uma cela.....	21
2.1.7. Representação esquemática da relação entre a densidade de corrente e o potencial para as reações individuais e global.....	25
2.1.8. Representação esquemática da relação entre $\log i $ e o sobrepotencial.....	27
2.3.1. Curva de corrente em função do potencial.....	37
2.3.2. Representação esquemática para as diferentes configurações entre fluxos de corrente e eletrólito; (a) eletrodo de fluxos paralelos; (b) eletrodos de fluxos perpendiculares.....	43
2.3.3. Distribuição do sobrepotencial η em função da altura do leito, para uma porosidade $\varepsilon=0,55$ e uma densidade de corrente (i) de 1.590 Am^{-2} , em relação à área da placa do eletrodo alimentados, e L_0 a altura do leito fixo.....	47
2.3.4. (a)- Leito de jorro, (b)- Leito vórtice e (c)- Leito móvel. Legenda: b- região do leito; d- diafragma; e- entrada do eletrólito; f- alimentador de corrente (cátodo).....	49
3.1.1. Esquema da unidade experimental utilizada. (1) reator eletroquímico; (2) fonte de corrente; (3) bomba centrífuga; (4) reservatório de eletrólito; (5) válvula da linha principal; (6) válvula	

do by-pass; (7) válvula da linha de esgotamento.....	54
3.1.2. Reator utilizado representação esquemática da vista explodida.....	58
3.1.3. Reator eletroquímico de leito particulado, destacando; (a) bocal de entrada do eletrólito; (b) bocal de saída do eletrólito, (c) placa do cátodo; (d) placa do ânodo; (e) telas de aço-inoxidável e (f) parafusos e(g) partículas de polietileno.....	59
3.1.4. Visão do suporte mecânico da sonda.....	60
3.1.5. Visão esquemática do conjunto: (a) sonda que mede o potencial metal-solução, $E(x,y,z)$ e (b) do eletrodo de referência $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$, sat.....	62
3.2.1. Medida do potencial $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$, sat. na placa do ânodo (Pb/Sb) em função da altura da placa com alguns revestimentos.....	69
4.1.1. Voltamograma para o sistema $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{SO}_4$ 0,024M + H_2SO_4 0,1M obtido com uma velocidade de varredura de 10mV.s^{-1} . Solução mantida a 23°C	88
4.1.2. Voltamograma do sistema $\text{Cu}/\text{H}_2\text{SO}_4$, para diversas concentrações de ácido, obtido com uma velocidade de varredura de 10mV.s^{-1} . Solução mantida a 23°C	89
4.1.3. Voltamogramas do cobre nas soluções I, II e III para velocidade de varredura de 5mV.s^{-1}	90
4.1.4. Voltamogramas do cobre nas soluções IV, V e VI para velocidade de varredura de 5mV.s^{-1}	91
4.1.5. Voltamogramas do cobre nas soluções VII, VIII e IX para velocidade de varredura de 5mV.s^{-1}	92
4.1.6. Voltamogramas do cobre nas soluções I, IV e VII para velocidade de varredura de 5mV.s^{-1}	93
4.1.7. Voltamogramas do cobre nas soluções II, V e VII para velocidade de varredura de 5mV.s^{-1}	93
4.1.8. Voltamogramas do cobre nas soluções III, VI e IX para velocidade de varredura de 5mV.s^{-1}	94
4.1.9. Voltamogramas do cobre na sol.III para diversas velocidades de varredura.....	96

4.1.10. Variação da densidade de corrente de pico como o potencial de pico das voltametrias da sol.III, para diversas velocidades de varredura.....	97
4.1.11. Representação de i_p vs $v^{1/2}$ para a sol.III.....	98
4.1.12. Representação da variação do potencial de pico com a velocidade para sol.III.....	99
4.1.13. Representação da variação do potencial de pico contra $\log(v)$ para sol.III.....	100
4.1.14. Variação da densidade de corrente limite de reação com a velocidade de varredura para a sol.III.....	100
4.2.1. Visão esquemática da localização dos pontos experimentais, onde obteve-se o potencial metal-solução ($E(x,y,z)$).....	103
4.2.2. Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) para vários (y/Y) . Condições operacionais: $X=0,024m$, $v=0,023m.s^{-1}$, $\varepsilon=0,36$, $T=22^\circ C$ (a) $i=694,4A.m^{-2}$ e (b) $i=1289,7A.m^{-2}$	105
4.2.3. Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) para vários (y/Y) . Condições operacionais: $X=0,024m$, $v=0,098m.s^{-1}$, $\varepsilon=0,50$, $T=22^\circ C$ (a) $i=694,4A.m^{-2}$ e (b) $i=1289,7A.m^{-2}$	106
4.2.4. Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) para $y/Y=0,012$ e $y/Y=0,987$. Condições operacionais: $X=0,024m$, $v=0,023m.s^{-1}$, $T=22^\circ C$, $\varepsilon=0,36$ (a) $i=694,4A.m^{-2}$, (b) $i=1289,7A.m^{-2}$. 107	
4.2.5. Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) para $y/Y=0,012$ e $y/Y=0,987$. Condições operacionais: $X=0,024m$, $v=0,098m.s^{-1}$, $T=22^\circ C$, $\varepsilon=0,50$ (a) $i=694,4 A.m^{-2}$ e (b) $i=1289,7A.m^{-2}$. 108	
4.2.6. Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) para (z/Z) . Condições operacionais; sol.I, $v=0,023m.s^{-1}$, $i=694,4A.m^{-2}$, $\varepsilon=0,36$, $T=22^\circ C$ (a) $X=0,019m$ e (b) $X=0,029m$	111
4.2.7. Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) para (z/Z) . Condições operacionais; sol.I, $v=0,098m.s^{-1}$, $i=694,4A.m^{-2}$, $\varepsilon=0,50$, $T=22^\circ C$ (a) $X=0,019m$ e (b) $X=0,029m$	112
4.2.8 Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) para (z/Z) . Condições operacionais; sol.II, $X=0,019m$, $i=1289,7A.m^{-2}$, $T=22^\circ C$ (a) $v=0,070 m.s^{-1}$, $\varepsilon=0,43$ e (b) $v=0,098 m.s^{-1}$, $\varepsilon=0,50$	113

4.2.9 Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) para (z/Z) . Condições operacionais; sol.III, $X=0,024\text{m}$, $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$, $T=22^\circ\text{C}$ (a) $v=0,070\text{m.s}^{-1}$, $\varepsilon=0,43$ e (b) $v=0,098\text{m.s}^{-1}$, $\varepsilon=0,50$	114
4.2.10. Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) para várias (z/Z) . Condições operacionais; sol.IV, $X=0,029\text{m}$, $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$, $T=22^\circ\text{C}$ (a) $v=0,070\text{ m.s}^{-1}$, $\varepsilon=0,43$ e (b) $v=0,098\text{m.s}^{-1}$, $\varepsilon=0,50$	115
4.2.11. Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) para (z/Z) . Condições operacionais; sol.V, $v=0,023\text{ m.s}^{-1}$, $\varepsilon=0,36$, $i=694,4\text{A.m}^{-2}$, $T=22^\circ\text{C}$ (a) $X=0,024\text{m}$ e (b) $X=0,029\text{m}$	116
4.2.12. Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) para (z/Z) . Condições operacionais; sol.VI, $v=0,023\text{ m.s}^{-1}$, $\varepsilon=0,36$, $T=22^\circ\text{C}$, $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$ (a) $X=0,019\text{m}$ e (b) $X=0,024\text{m}$	117
4.2.13. Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) para (z/Z) . Condições operacionais; sol.VII, $v=0,023\text{ m.s}^{-1}$, $\varepsilon=0,36$, $T=22^\circ\text{C}$, $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$ (a) $X=0,019\text{m}$ e (b) $X=0,024\text{m}$	118
4.2.14. Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) para (z/Z) . Condições operacionais; $X=0,024\text{m}$, sol.VIII, $v=0,023\text{ m.s}^{-1}$, $\varepsilon=0,36$, $T=22^\circ\text{C}$ (a) $i=694,4\text{A.m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$	119
4.2.15. Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) para (z/Z) . Condições operacionais; $X=0,019\text{m}$, sol.IX, $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$, $T=22^\circ\text{C}$ (a) $v=0,023\text{m.s}^{-1}$, $\varepsilon=0,36$ (b) $v=0,098\text{ m.s}^{-1}$, $\varepsilon=0,50$	120
4.2.16. Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) para (z/Z) . Condições operacionais; $X=0,029\text{m}$, sol.IX, $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$, $T=22^\circ\text{C}$ (a) $v=0,023\text{m.s}^{-1}$, $\varepsilon=0,36$ e (b) $v=0,098\text{m.s}^{-1}$, $\varepsilon=0,50$	121
4.2.17. Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) tendo como parâmetro a porosidade (ε). Condições operacionais; sol.I, $X=0,019\text{m}$, $T=22^\circ\text{C}$ (a) $i=694,4\text{A.m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$	123
4.2.18. Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) tendo como parâmetro a porosidade (ε). Condições operacionais; sol.I, $X=0,024\text{m}$, $T=22^\circ\text{C}$ (a) $i=694,4\text{A.m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$	124
4.2.19. Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) tendo como parâmetro a porosidade (ε). Condições operacionais; sol.I, $X=0,029\text{m}$, $T=22^\circ\text{C}$ (a) $i=694,4\text{A.m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$	125
4.2.20. Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) tendo como parâmetro a porosidade (ε). Condições operacionais; sol.III,	

X=0,019m, T=22°C (a) $i=694,4\text{A.m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$	126
4.2.21. Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) tendo como parâmetro a porosidade (ϵ). Condições operacionais; sol.III, X=0,029m, T=22°C (a) $i=694,4\text{A.m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$	127
4.2.22. Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) tendo como parâmetro a porosidade (ϵ). Condições operacionais; sol.III, $i=694,4\text{A.m}^{-2}$ T=22°C (a) X=0,024m e (b) X=0,029m.....	128
4.2.23. Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) tendo como parâmetro a porosidade (ϵ). Condições operacionais; sol.V, X=0,019m, T=22°C (a) $i=694,4\text{A.m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$	129
4.2.24. Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) tendo como parâmetro a porosidade (ϵ). Condições operacionais; sol.V, X=0,024m T=22°C (a) $i=694,4\text{A.m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$	130
4.2.25. Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) tendo como parâmetro a porosidade (ϵ). Condições operacionais; sol.V, X=0,029m T=22°C (a) $i=694,4\text{A.m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$	131
4.2.26. Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) tendo como parâmetro a porosidade (ϵ). Condições operacionais; sol.VII, X=0,019m T=22°C (a) $i=694,4\text{A.m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$	132
4.2.27. Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) tendo como parâmetro a porosidade (ϵ). Condições operacionais; sol.VII, X=0,024m T=22°C (a) $i=694,4\text{A.m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$	133
4.2.28. Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) tendo como parâmetro a porosidade (ϵ). Condições operacionais; sol.VII, X=0,029m T=22°C (a) $i=694,4\text{A.m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$	134
4.2.29. Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) tendo como parâmetro a porosidade (ϵ). Condições operacionais; sol.VII, $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$ T=22°C (a) X=0,019m e (b) X=0,029m.....	135
4.2.30. Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) tendo como parâmetro a porosidade (ϵ). Condições operacionais; Sol.IX, X=0,019m T=22°C (a) $i=694,4\text{A.m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$	136
4.2.31. Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) tendo como parâmetro a porosidade (ϵ). Condições operacionais; sol.IX, X=0,024m T=22°C (a) $i=694,4\text{A.m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$	137
4.2.32. Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) tendo	

como parâmetro a porosidade (ϵ). Condições operacionais; sol.IX, $X=0,029\text{m}$ $T=22^\circ\text{C}$ (a) $i=694,4\text{A.m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$	138
4.3.1. Eficiência de corrente em função da densidade de corrente tendo como parâmetro a distância entre as placas (X) condição de operação, $v=0,023\text{m.s}^{-1}$ e $\epsilon=0,36$ (a) sol.I e (b) sol.III.....	142
4.3.2. Eficiência de corrente em função da densidade de corrente tendo como parâmetro a distância entre as placas (X) condição de operação, $v=0,070\text{m.s}^{-1}$ e $\epsilon=0,43$ (a) sol.I e (b) sol.III.....	143
4.3.3. Eficiência de corrente em função da densidade de corrente tendo como parâmetro a distância entre as placas (X) condição de operação, $v=0,098\text{m.s}^{-1}$ e $\epsilon=0,50$ (a) sol.I e (b) sol.III.....	144
4.3.4. Eficiência de corrente em função da densidade de corrente tendo como parâmetro a distância entre as placas (X) condição de operação, $v=0,023\text{m.s}^{-1}$ e $\epsilon=0,36$ (a) sol.VI e (b) sol.IX.....	145
4.3.5. Eficiência de corrente em função da densidade de corrente tendo como parâmetro a distância entre as placas (X) condição de operação, $v=0,070\text{m.s}^{-1}$ e $\epsilon=0,43$ (a) sol.VI e (b) sol.IX.....	146
4.3.6. Eficiência de corrente em função da densidade de corrente tendo como parâmetro a distância entre as placas (X) condição de operação, $v=0,098\text{m.s}^{-1}$ e $\epsilon=0,50$ (a) sol.VI e (b) sol.IX.....	147
5.1.1. Densidade de corrente limite ($i_{\text{lim.}}$) em função das concentrações do íon cobre tendo como parâmetro as sol.I, sol.II e sol.III e velocidade de varredura de 10mV/s	151
5.1.2. Variação do coeficiente de transporte de massa com a velocidade de varredura para a sol.III.....	152
5.1.3. Representação da variação de E_p contra $\log(v)$ para a sol.III.....	154
5.1.4. Curva tipo Tafel para o cobre na solução III considerando o efeito do transporte de massa.....	156
5.2.1 Medidas do sobrepotencial (η) em função de (y/Y) para sol III, $i=694,4\text{A.m}^{-2}$ e $\epsilon=0,36$	158
5.2.2 Distribuição dos sobrepotenciais em função da distância dos eletrodos cátodo e ânodo.....	162
5.2.3 Medidas do sobrepotencial (η) em função da porosidade(ϵ). Para sol.III, $X=0,024\text{m}$, $i=694,4\text{A.m}^{-2}$	163

5.3.1 Medidas da eficiência de corrente (EC) em função da porosidade (ϵ) para a sol.VI, $i=892,8\text{A.m}^{-2}$ e $X=0,024\text{m}$	166
5.3.2. Medidas da eficiência de corrente (EC) em função da porosidade (ϵ) para a sol.I, $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$ e $X=0,029\text{m}$	167
5.3.3. Distribuição dos sobrepotenciais em função de (x/X) nas condições de operação: <u>sol.I</u> , $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$ $\epsilon=0,36$ e $X=0,029\text{m}$ para a <u>sol VI</u> $i=892,8\text{A.m}^{-2}$ $\epsilon=0,50$ e $X=0,024\text{m}$	168
5.4.1. Comparação entre os valores observados experimentalmente e valores previstos pelo modelo de transporte de massa, para a eficiência de corrente.....	177
5.4.2. Diagrama de fases dos valores das densidades de corrente de troca (i_o) efetiva e dos valores da transferência de carga (α) efetiva.....	181
5.4.3. Comparação entre os valores observados experimentalmente e valores previstos pelo modelo de transferência de carga para a eficiência de corrente.....	182

NOMENCLATURA

A = área dos eletrodos (m^2)

A = área lateral do leito (m^2)

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

A_v = área do eletódo utilizado na voltametria (cm^{-1})

C = condutividade da solução (Ω^{-1})

C = concentração dos cátions em solução (mol)

C_i = concentração da espécie i

C_R = concentração da espécie reduzida

C_o = concentração da espécie oxidada

C_o^* = concentração superficial da espécie O

C_o^∞ = concentração da espécie O no seio da solução

$C_{k,S}^\infty$ = concentração da espécie química k na fase líquida na superfície do eletrodo ($g.m^{-3}$)

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

$C_i(t)$ = concentração de cobre no eletrólito no instante t , ($g.l^{-1}$);

$C_i(0)$ = concentração de cobre no eletrólito no instante $t=0$, ($g.l^{-1}$)

$C_{z/Z=0}$ = concentração da espécie ativa na entrada do reator

$C_{z/Z=1}$ = concentração da espécie ativa na saída do reator

D_i = coeficiente de difusão da espécie química i ($m^2.s^{-1}$)

D_k = coeficiente de difusão da espécie química k ($m^2.s^{-1}$)

d_p = diâmetro da partícula (m)

dm_{Cu}/dt = taxa de eletrodeposição (g/s)

E_{eq} = potencial de equilíbrio observado em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (V) quando o circuito estiver aberto ($I=0$)

E^0 = potencial padrão (V)

E'^0 = potencial formal (V), isto é, o potencial de eletrodo, com relação ao de referência, quando a concentração da solução é igual a 1 molar e considera-se o efeito da constante de proporcionalidade do coeficiente de atividade

E_p = potencial de pico (mV)

EC = eficiência de corrente (%)

F = constante de Faraday ($96.487 \text{ A.s.mol}^{-1}$)

$\vec{i} = \vec{i}$ = densidades de corrente anódica e catódica (A.m^{-2})

i_c = densidades de corrente catódica A.m^{-2}

i = densidade de corrente aplicada (A.m^{-2})

i_o = densidade de corrente de troca (A.m^{-2})

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

i_p = densidade de corrente de pico (A.m^{-2})

I = corrente elétrica aplicada (A)

k_M = coeficiente de transferência de massa (m.s^{-1})

k_o = taxa de reação da espécie química (m.s^{-1})

$\vec{k}$ = constante de velocidade da reação

L = distância entre os eletrodos (m)

m = massa de partículas (g)

$m_i(t)$ = massa eletroprocessada em um instante t , (g);

$m_i^R(t)$ = massa de cobre no reator em um instante t , (g)

$m_i^R(0)$ = massa de cobre no reator em um instante $t=0$, (g)

m_i = é a massa efetivamente processada por uma corrente I em um intervalo de tempo Δt (g)

m_i^* = é a massa prevista pela Equação 2.1.17

M_i = massa atômica da espécie química (g/mol)

n = número de elétrons envolvidos na reação

n_a = número de elétrons transferidos na reação de passo determinante

Q = carga (C)

Q = vazão volumétrica do eletrólito ($m^3.s$)

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

R = resistência da solução (Ω)

$R_{k,s}$ = taxa de reação da espécie química k por unidade de volume da fase líquida ($g.m^{-3}.s^{-1}$)

t = tempo (s)

T = temperatura do eletrólito ($^{\circ}C$)

U_i = mobilidade da espécie i ;

V_v = volume do eletrólito utilizado nas voltametrias (em litros ou ml)

V_e = volume de eletrólito que está sendo processado (em litros)

v = velocidade superficial do eletrólito (cm/s ou m/s)

v = velocidade de varredura ($mV.s^{-1}$)

X = distância entre as placas do eletrodo cátodo e ânodo (m)

x, y e z = coordenadas retangulares (m)

Z_i = número de valência

Símbolos gregos

α = coeficiente de transferência de carga

β = constante de Tafel

Δt = intervalo de tempo (s)

ε = porosidade do leito

ϕ = potencial do eletrodo (V)

γ = condutividade específica (S.cm ou $(\Omega.\text{cm})^{-1}$)

ρ = resistência específica ($\Omega.\text{cm}$)

η = sobrepotencial (V)

η_a = sobrepotencial de ativação (V)

η_c = sobrepotencial de concentração (V)

η_d = sobrepotencial de difusão (V)

η_r = sobrepotencial de reação (V)

ρ_m = densidade da partícula que compõe a matriz porosa (kg.m^3)

δ = espessura da camada limite (m)

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

Números adimensionais

$$\text{Re} = \text{número de Reynolds} = \frac{vd_p}{\nu}$$

$$\text{Sc} = \text{número de Schmidt} = \frac{\nu}{D}$$

Subscritos

a = anódica

a = ativação

c = catódica

c = concentração

d = difusão

i, k = espécie química

m = metal

s = solução

Ω = resistência