

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados alguns conceitos gerais da eletroquímica e também alguns dos trabalhos que tratam sobre a eletrodeposição de metais pesados em eletrodos de leito tridimensionais ou particulados, desde o seu surgimento e a posterior evolução dos mesmos.

#### 2.1. Fundamentação teórica

##### 2.1.2. Aspectos gerais da eletroquímica

Uma reação eletroquímica é um processo químico heterogêneo (que envolve uma interface sólido/solução) envolvendo a transferência de cargas para ou de um eletrodo, geralmente um metal ou semicondutor.

A transferência de carga pode ser um processo catódico no qual uma espécie é reduzida pela transferência de elétrons do eletrodo. Exemplos de tais importantes reações na tecnologia eletroquímica incluem:



---

Ao contrário, a transferência de carga pode ser um processo anódico onde uma espécie é oxidada pela remoção de elétrons para o eletrodo e exemplos deste caso são:



Um processo eletroquímico só é possível em uma cela que apresente ambas as reações catódica e anódica de forma a se manter um balanço de cargas, isto é, a quantidade de carga envolvida no processo de redução tem que ser a mesma que a envolvida no processo de oxidação.

$$Q_a = Q_c \quad (2.1.7)$$

#### 2.1.2.1. Condução dos eletrólitos

Os eletrólitos são geralmente substâncias aquosas constituídas por íons, e são estes íons que alimentam a corrente elétrica. A quantidade de corrente (carga) que flui através de um eletrólito depende da voltagem aplicada (potencial) e da resistência da solução. Nos processos de eletrodeposição costuma-se considerar a condutividade (C) da solução que é o inverso da resistência (R).

---

Com um propósito de possibilitar comparações, utilizam-se termos como resistência específica,  $\rho$  que é definida como a resistência oferecida à passagem de corrente em uma área de  $1,0\text{cm}^2$  e um comprimento de  $1,0\text{cm}$ , e condutividade específica  $\gamma$  que é o recíproco de  $\rho$ . Desta forma, se "A" é a área dos eletrodos, em centímetros quadrados, posicionados a uma distância "L" de  $1,0\text{cm}$ ;

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (2.1.8)$$

ou

$$C = \gamma \frac{A}{L} \quad (2.1.9)$$

onde;

R = resistência da solução ( $\Omega$ );

L = distância de  $1,0\text{cm}$  entre os eletrodos;

A = área dos eletrodos ( $\text{cm}^2$ );

C = condutividade do eletrólito ( $\Omega^{-1}$ );

$\rho$  = resistência específica ( $\Omega.\text{cm}$ ); e

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

Portanto, desejando-se aumentar o fluxo de corrente (carga) num processo de eletrodeposição tem-se como alternativas:

- melhorar a condutividade específica do banho pela adição de sais ou ácidos, aumentando assim o número de transportadores de carga;
- aumentar a área dos eletrodos;

- 
- diminuir a distância entre os eletrodos; e
  - aumentar a temperatura que, por aumentar a mobilidade dos íons, causa um aumento da condutividade.

### 2.1.2.2. Lei de Faraday

Para que qualquer reação eletroquímica ocorra numa cela, os elétrons devem passar através de um circuito conectando os dois eletrodos. Por esta razão, a corrente  $I$  é uma medida conveniente da taxa de reação na cela enquanto que a carga  $Q$ , que passa durante um período " $\Delta t$ ", indica a quantidade total de reação que ocorreu. Os resultados das investigações deste fenômeno, chamado de eletrólise, podem ser resumidos, segundo Faraday nas seguintes leis.

A quantidade, ou seja, a massa da substância eletrolisada é diretamente proporcional à carga que atravessa a solução, resultado que é expresso pela relação:

$$m = K_1 Q \quad (2.1.10)$$

Utilizando-se a mesma carga, a massa da substância eletrolisada é diretamente proporcional ao respectivo equivalente grama,  $E_g$  (g/mol), da substância, como mostra a relação:

$$K_1 = KE_g \quad (2.1.11)$$

---

Das Equações 2.1.10 e 2.1.11 resulta:

$$m = KE_g Q \quad (2.1.12)$$

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

$$K = \frac{1}{96487} \text{ mol/C} \quad (2.1.13)$$

O inverso do valor de K foi denominado de constante de Faraday, F.

Assim se tem:

$$\frac{1}{K} = 96487 \text{ C/mol} \quad (2.1.14)$$

e como,

$$Q = I\Delta t \quad (2.1.15)$$

e

$$E_g = \frac{M_i}{Z_i} \quad (2.1.16)$$

chega-se a uma forma utilizada da Eq. 2.1.12 que é:

---

$$m = \frac{M_i}{FZ_i} I\Delta t \quad (2.1.17)$$

onde:

$M_i$  = massa da espécie química;

$I$  = corrente aplicada ao sistema (A);

$\Delta t$  = intervalo de tempo;

$F$  = constante de Faraday (96.487 A.s.mol<sup>-1</sup>); e

$Z_i$  = número de valência.

A Eq. 2.1.17 é fundamental em eletroquímica e geralmente é utilizada para o cálculo da massa máxima que pode ser eletroprocessada a uma dada corrente  $I$  atuando no intervalo de tempo  $\Delta t$ .

No caso geral a corrente aplicada a um sistema poderá ser usada para reações outras que não a reação de interesse. Nestas condições é conveniente a definição de uma Eficiência de Corrente definida por:

$$EC = \frac{m_i}{m_i^*} \quad (2.1.18)$$

onde:

$m_i$  = massa efetivamente processada por uma corrente  $I$  em um intervalo de tempo  $\Delta t$  (g); e

$m_i^*$  = massa prevista pela Equação 2.1.17 nas mesmas condições.

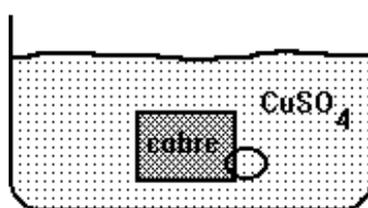
Assim:

$$EC = \frac{Z_i F m_i}{M_i I \Delta t} \quad (2.1.19)$$

### 2.1.2.3. Potencial do eletrodo

Considere um metal puro imerso numa solução aquosa (eletrólito), por exemplo cobre em sulfato de cobre ( $CuSO_4$ ), conforme apresentado na Figura 2.1.1.

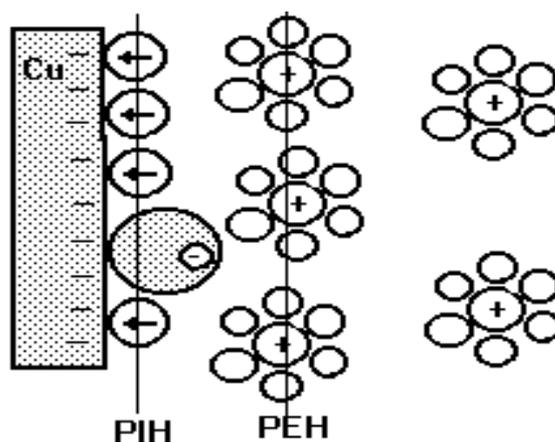
Na superfície do metal irão ocorrer duas reações, sendo uma catódica e outra anódica. As reações são, respectivamente:



**Figura 2.1.1** Representação esquemática de uma placa de cobre imersa em uma solução de sulfato de cobre

Após um certo tempo será atingido um equilíbrio entre estas reações de forma que a taxa de redução (reação catódica) se iguale à taxa de oxidação (reação anódica). Neste momento, pode-se representar, esquematicamente, a

interface eletrodo/solução, marcada pelo círculo na Figura 2.1.1 acima, através da representação esquemática da Figura 2.1.2.



**Figura 2.1.2** Representação esquemática da dupla camada elétrica na superfície da placa de cobre apresentada na Figura 2.1.1 (BARD e FAULKNER (1980))

onde se observam os dipolos (moléculas de água) adsorvidos na superfície do metal bem como ânions especificamente adsorvidos, isto é, atraídos por interações químicas e não elétricas. Também estão representados os cátions metálicos que encontram-se envolvidos por moléculas de solvatação. Esta estrutura formada na interface entre o metal e a solução, que se assemelha à de um capacitor, é denominada de Dupla Camada.

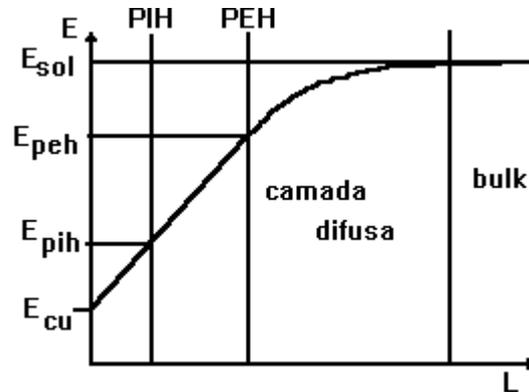
A primeira linha, traçada paralelamente à superfície do metal, representa o plano que passa pelo centro dos íons especificamente adsorvidos. Este plano é denominado de Plano Interno de Helmholtz (PIH). A segunda linha traçada representa o plano que corta a região central das cargas dos cátions solvatados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

---

Plano Externo de Helmholtz (PEH). A região compreendida entre o PEH e a superfície do metal é denominada de Camada de Helmholtz ou simplesmente Camada Interna ou Compacta.

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

Observa-se, portanto, que se forma, como já comentado, uma estrutura semelhante à de um capacitor apresentando uma diferença de potencial entre a superfície do metal e a solução. Esta diferença de potencial tem uma variação, com a distância  $L$  da superfície, como mostra o gráfico a seguir, na Figura 2.1.3.



**Figura 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

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

Esta diferença de potencial  $E_{eq} = E_m - E_{sol}$  é que corresponde ao potencial de equilíbrio do eletrodo, potencial de corrente zero, circuito aberto e é representada pela Equação de Nernst, quando o potencial se mede com relação a um eletrodo de referência por onde não passa corrente:

$$E_{eq} = E^{\circ} + \frac{2,3RT}{nF} \log C \quad (2.1.22)$$

onde:

$E_{eq}$  = potencial de equilíbrio observado em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (V), [VETTER (1962)];

$E'^0$  = 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;

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

$T$  = temperatura da solução (K);

$n$  = número de cargas envolvidas na reação;

$F$  = constante de Faraday ( $96.487\text{C/mol}$ ); e

$C$  = concentração dos cátions em solução.

Considerando-se que a temperatura da solução seja a ambiente, o termo  $2,3RT/F$  assume o valor de 0,059. Desta forma a Equação de Nernst pode ser simplificada para:

$$E_{eq} = E'^0 + \frac{0,059}{n} \log C \quad (2.1.23)$$

#### 2.1.2.4. Sobrepotencial do eletrodo.

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

$$\eta = (\phi_M - \phi_S)(I) - (\phi_M - \phi_S)(I = 0) \quad (2.1.24)$$

---

onde:

$(\phi_M - \phi_S)(I)$  = potencial interno metal-solução durante a passagem de corrente (V); e

$(\phi_M - \phi_S)(I = 0)$  = potencial de equilíbrio metal-solução e definido quando o circuito esta aberto (V).

Quando o sobrepotencial referido,  $\eta$ , tem origem no processo de deposição, ele é chamado de sobrepotencial de deposição. Em geral, mesmo a baixas densidades de corrente ocorre um deslocamento do potencial de equilíbrio e sua magnitude depende das condições de trabalho e da natureza do processo de redução dos íons. A presença de um sobrepotencial torna o potencial de deposição do cátion mais negativo.

O sobrepotencial total observado no eletrodo é composto, basicamente, por três fatores:

sobrepotencial de concentração;

polarização ôhmica; e

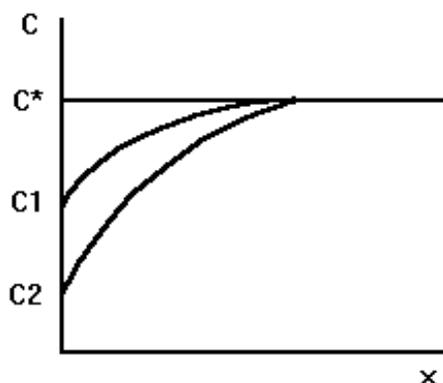
sobrepotencial de ativação.

#### **2.1.2.4.1. Sobrepotencial de concentração $\eta_C$**

Como resultado da passagem de corrente e da reação eletroquímica, haverá uma diminuição da concentração das espécies ativas gerando um sobrepotencial de concentração  $\eta_C$ . Esta reação química pode proceder tanto de forma homogênea quanto heterogênea na superfície do eletrodo. Se o transporte

de massa (das espécies ativas) para ou da superfície do eletrodo for o passo mais lento, surgirá um sobrepotencial de difusão  $\eta_d$ .

Considere a eletrólise em uma solução de  $CuSO_4$  com um eletrodo de cobre. Quando passamos uma corrente através da solução, os íons de cobre na solução próximos do cátodo se reduziram incorporando-se ao cátodo de cobre. Isso resulta na diminuição da concentração de íons na vizinhança imediata do cátodo. A Figura 2.1.4 apresenta o perfil de concentração,  $C$ , com a distância da superfície do eletrodo,  $x$ , onde  $C_1$  e  $C_2$  são as concentrações após um certo tempo  $t_1 < t_2$ , e  $C^*$  é a concentração no seio da solução.



**Figura 2.1.4** Representação da variação da concentração de íons de cobre, com a distância  $x$ , da superfície do eletrodo

A reposição dos íons de Cu consumidos é feita através de processos de transporte de massa como a migração, difusão e/ou convecção, a partir do seio da solução.

Na ausência de variações na densidade do banho, a convecção é produzida pela energia cinética proveniente de  $T$  ser distinta de  $0^\circ K$ . Uma vez que

---

o fluxo gerado pela diferença de temperatura não é significativo, a contribuição da convecção pode ser desprezada.

A migração dos íons depende do número e natureza dos íons presentes (íons transportadores de carga). Geralmente, as soluções de deposição contêm ácidos ou outros eletrólitos, denominados de eletrólito suporte, ( $H^+$ ,  $OH^-$ , ânions e cátions) em quantidade suficiente para que a maior parte da corrente seja transportada por eles.

Portanto, a reposição dos íons de Cu, removidos pela deposição no cátodo, é, praticamente, dependente da difusão.

O resultado desta variação de concentração dos íons de Cu na superfície do eletrodo, torna, portanto (de acordo com Nernst), o potencial do cátodo mais negativo que seu valor reversível, gerando um sobrepotencial  $\eta_c$  mais negativos, por ser a concentração na superfície menor.

Outra forma de se ter  $\eta_c$  é quando se tem evolução de  $H_2$ , pois isso causa uma diminuição na concentração de  $H^+$  na superfície do cátodo, levando a um aumento da concentração de  $OH^-$ . Como exemplo, para o caso do níquel ou do cobre, pode ocorrer a formação e precipitação de hidróxido ou sais metálicos ( $Ni(OH)_2$  ou  $Cu(OH)_2$ ), reduzindo a concentração de  $Ni^{2+}$ . Uma forma de se reduzir este efeito é através do aumento da concentração de  $H^+$  ou da utilização de soluções tampões.

#### 2.1.2.4.2. Polarização ôhmico $\eta_\Omega$

---

Quando o eletrodo é recoberto com um filme pouco condutor, tal como uma camada de óxido, sulfato, sal insolúvel, graxa, gás ou outro material isolante, ou camada de líquido pouco condutora, a resistência dessas camadas difere da correspondente ao eletrólito. Na prática, isso é indicado por um aumento do potencial necessário para o processo de deposição.

Também, durante o processo de deposição, há uma certa distância entre o posicionamento do cátodo e do ânodo de forma que sempre haverá uma resistência adicional decorrente da resistividade do eletrólito.

#### **2.1.2.4.3. Sobrepotencial de ativação $\eta_a$**

A reação global num eletrodo é composta por uma série de reações parciais sendo que pelo menos uma delas é uma reação na qual transportadores de carga (elétrons ou íons) são transferidos através da dupla camada elétrica; tais reações são, portanto, chamadas de reações de transferência de carga. A taxa destas reações de transferência de carga é determinada pela diferença de potencial através da dupla camada elétrica e é de fundamental importância na cinética eletroquímica, uma vez que é a única reação diretamente afetada pelo potencial do eletrodo.

Estas reações de transferência de carga geram um sobrepotencial conhecido como sobrepotencial de transferência de carga ou, simplesmente, Sobrepotencial de Ativação  $\eta_a$ .

#### **2.1.3. Cinética da reação**

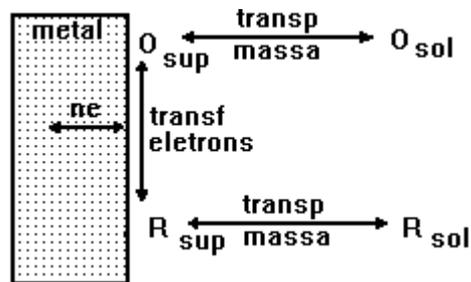
### 2.1.3.1. Fatores que afetam a velocidade de reação

Existem vários passos envolvidos num processo de eletrodeposição, começando com os íons hidratados no seio da solução e terminando com o átomo do metal incorporado a estrutura metálica no cátodo. O passo mais lento irá decidir a taxa global de reação e é chamado de "passo determinante". A lentidão de um passo é equivalente a uma "resistência" oferecida ao processo de deposição e é observado através de um sobrepotencial.

Considere a reação no eletrodo do tipo  $O + ne \leftrightarrow R$ , em que **O** é a espécie que é reduzida para **R** e **R** é a espécie que é oxidada para **O**. Esta reação será portanto governada pela velocidade dos seguintes processos, apresentados na Figura 2.1.5:

-transporte de massa da espécie **O** do seio da solução para a superfície do eletrodo ou da espécie **R** da superfície do eletrodo para o seio da solução; e

-transferência de elétrons na superfície do eletrodo provocando a redução da espécie **O** em **R** ou a oxidação de **R** em **O**.

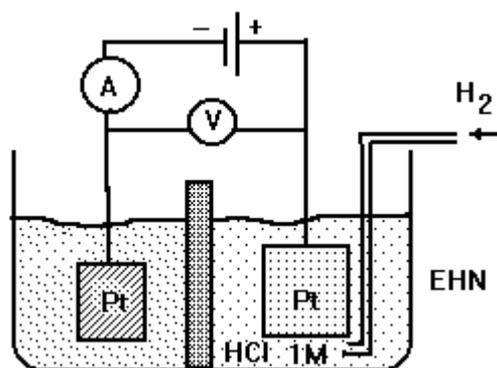


**Figura 2.1.5** Representação esquemática dos processos envolvidos durante a redução de uma espécie **O** para **R** (COEURET (1992))

Desta forma, a taxa da reação estará controlada pela etapa que for mais lenta e a reação estará controlada ou por transporte (transporte de massa) ou por ativação (transferência de elétrons).

#### 2.1.3.1.1. Controle por ativação

Considerando mais uma vez a reação eletroquímica no eletrodo  $O + ne \leftrightarrow R$  que ocorre numa cela, como a apresentada esquematicamente na Figura 2.1.6.



**Figura 2.1.6** Representação esquemática de uma cela

Esta cela contém dois eletrodos, um de trabalho, ET, com menor área e de material inerte (Platina) e um outro de referência do tipo Eletrodo de Hidrogênio Normal (EHN). A solução no compartimento do ET é desoxigenada e contém baixas concentrações  $C_O$  e  $C_R$  de espécies eletroativas **O** e **R**. Desta forma as características da cela são determinadas apenas pelas variações das propriedades na superfície do ET.

Se for monitorado o potencial da cela, verificar-se-á que após algum tempo o potencial do eletrodo de trabalho atingirá um valor estacionário, indicando que a corrente na cela está em equilíbrio. Neste momento o potencial do ET estará em acordo com a equação de Nernst, em que o potencial de equilíbrio,  $E_{eq}$ , está relacionado ao potencial formal,  $E^{o'}$ , do par **O/R** e às concentrações superficiais,  $C_O$  e  $C_R$ , de **O** e **R**.

$$E_{eq} = E^{o'} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{C_O}{C_R} \right) \quad (2.1.25)$$

Observa-se claramente que o potencial de equilíbrio assume o valor do potencial formal quando  $C_O$  e  $C_R$  são iguais. Observa-se também que quando se atinge o equilíbrio a corrente indicada no amperímetro é zero. Entretanto, este equilíbrio é dinâmico, isto é, na realidade continua a ocorrer uma reação de oxidação e uma de redução, porém, com mesma intensidade de forma que

$$\vec{i} = |\vec{i}| = i_o \quad (2.1.26)$$

onde  $i_0$  é a corrente de troca e, portanto, a corrente resultante é zero.

Se o potencial do ET for deslocado para valores mais negativos que o potencial de equilíbrio, de acordo com a Equação de Nernst, para que o equilíbrio seja reestabelecido, tem que haver um aumento da concentração de R que é obtido pela conversão de O em R, gerando uma corrente catódica. Ao contrário, se o potencial do ET for deslocado para valores mais positivos que o de equilíbrio, será gerada uma corrente anódica, devido a conversão de R em O.

Esta previsão simplificada do relacionamento entre o potencial e a corrente está baseada apenas nos aspectos termodinâmicos de forma que também é necessário serem considerados os aspectos cinéticos da transferência de elétrons.

A taxa de redução de O depende de uma taxa constante,  $k$ , e da concentração superficial de O,  $C_o$ .

$$\text{Taxa de Redução de O} = f(\vec{k}, C_o)$$

e portanto a densidade de corrente de redução pode ser dada por

$$i = \frac{I}{A} = nF\bar{k}C_o \quad (2.1.27)$$

onde:

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

$A$  = área do eletrodo ( $m^2$ );

$$\bar{k} = k_0 \exp\left[-\left(\frac{\alpha n F}{RT} E\right)\right] \quad (2.1.28)$$

$\alpha$  = coeficiente de transferência de carga;

$\vec{k}$  = constante de velocidade de reação ( $\text{m.s}^{-1}$ );

$\vec{k}$  = constante de reação padrão; e

$C_o$  = concentração da espécie eletroativa **O**.

A equação da densidade de corrente de redução assume, então, a forma:

$$|\vec{i}| = nF\vec{k}_o C_o \exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT} E\right] \quad (2.1.29)$$

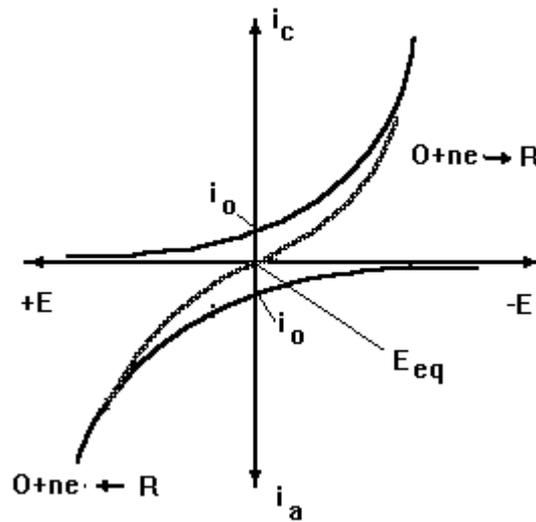
Para a reação de oxidação, seguindo-se o mesmo procedimento, chega-se à Equação 2.1.30.

$$\vec{i} = nF\vec{k}_o C_R \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT} E\right] \quad (2.1.30)$$

de forma que a densidade de corrente resultante "i" será dada pela diferença entre a densidade de corrente de redução e da de oxidação, isto é, pela Equação 2.1.31.

$$i = nF \left\{ \vec{k}_o C_o \exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT} E\right] - \vec{k}_o C_R \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT} E\right] \right\} \quad (2.1.31)$$

A representação esquemática destas curvas está apresentada na Figura 2.1.7 de forma a se poder visualizar a curva resultante da densidade de corrente total, a densidade de corrente de troca e o potencial de equilíbrio.



**Figura 2.1.7** Representação esquemática da relação entre a densidade de corrente e o potencial para as reações individuais e global

Como no equilíbrio a corrente resultante é zero, tem-se que  $\vec{i} = |\vec{i}| = i_o$

e, portanto, a densidade de corrente de troca que é dada por

$$i_o = nF \bar{k}_o C_o \exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT} E_{eq}\right] = nF \bar{k}_o C_R \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT} E_{eq}\right] \quad (2.1.32)$$

de forma que, se for definido um novo parâmetro, o sobrepotencial como sendo  $\eta = E - E_{eq}$ , que pode ser considerado como o potencial do ET (eletrodo de

trabalho) usando-se o potencial de equilíbrio do par **O/R** como referência, pode-se obter uma equação mais simples e fundamentalmente mais importante:

$$i = i_o \left\{ \exp \left[ -\frac{\alpha n F}{RT} \eta \right] - \exp \left[ \frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta \right] \right\} \quad (2.1.33)$$

que é conhecida como equação de Butler-Volmer e que apresenta uma forma de se calcular a relação I-E para qualquer solução de **O** em **R** desde que o sistema esteja controlado por ativação e se conheça:

o potencial padrão do par **O/R**;

a densidade de corrente de troca,  $i_o$ ; e

o coeficiente de transferência de carga,  $\alpha$ .

Para o caso de um processo de deposição, a Equação de Butler-Volmer se resume a

$$\bar{i} = i_c = i_o \exp \left[ -\frac{\alpha n F}{RT} \eta \right] \quad (2.1.34)$$

de maneira que, passando para a forma logarítmica, obtém-se:

$$\log \bar{i} = \log i_o - \frac{\alpha n F}{2,3RT} \eta \quad (2.1.35)$$

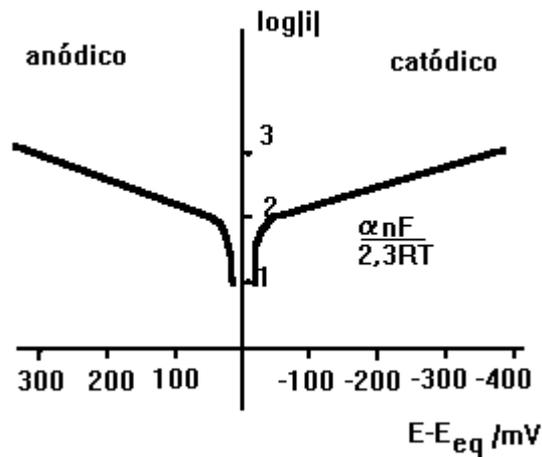
ou seja, obtém-se uma expressão do tipo:

$$\eta = a + b \log \bar{i} \quad (2.1.36)$$

onde:

$$a = \frac{2,3RT}{\alpha nF} \log i_0 \text{ e } b = -\frac{2,3RT}{\alpha nF} \quad (2.1.37)$$

tornando possível o cálculo do valor do coeficiente de transferência de carga, a partir do coeficiente angular da região linear da curva obtida, e da densidade de corrente de troca, pela extrapolação da região linear sobre o eixo de  $\log |i|$  para o sobrepotencial igual a zero. Uma representação esquemática da relação entre  $\log |i|$  e o sobrepotencial está apresentada na Figura 2.1.8.



**Figura 2.1.8** Representação esquemática da relação entre  $\log |i|$  e o sobrepotencial

### 2.1.3.1.2. Controle por transporte de massa

Em geral, num sistema eletroquímico, é necessário se considerar três modos de transporte de massa (GOODRIDGE e SCOTT (1995)):

difusão: quando o movimento de espécies ocorre devido a um gradiente de concentração;

Migração: quando o movimento de espécies carregadas ocorre devido a um gradiente de potencial elétrico; e

Convecção: quando o movimento de espécies ocorre devido a forças mecânicas ou térmicas.

Desta forma, o fluxo total de espécies "i" é dado por

$$(\textit{fluxo})_i = -D_i \nabla C_i - U_i C_i \nabla \phi_s + C_i v \quad (2.1.38)$$

onde:

$D_i$  = coeficiente de difusão da espécie i;

$C_i$  = concentração da espécie i;

$U_i$  = mobilidade da espécie i;

$v$  = velocidade do eletrólito; e

$\phi_s$  = potencial interno da solução.

Na Equação 2.1.38, o primeiro termo da direita representa a contribuição devido à difusão, o segundo termo representa a contribuição devido à migração e o terceiro termo devido à convecção. Com relação ao segundo termo, na camada interna, na presença de eletrólito suporte, tem-se que o gradiente de

potencial é zero e portanto este termo pode ser desconsiderado. O terceiro termo, como a velocidade do fluido (eletrólito) na superfície do eletrodo é zero, também pode ser desprezado. Entretanto deve-se ressaltar que a convecção pode se tornar importante na manutenção da concentração constante dos íons metálicos entre a camada difusa e o seio da solução. Uma maior agitação da solução diminui a espessura da camada de Nernst onde há variação da concentração.

O primeiro termo, referente à difusão, é definido pela 1ª Lei de Fick que relaciona o fluxo (corrente) à variação da concentração das espécies "i" com a distância a partir da superfície do eletrodo. Pode-se também utilizar esta Lei de Fick, juntamente com a Lei de Faraday, para relacionar a densidade de corrente à variação química no eletrodo, através do relacionamento do fluxo de **O** e **R** com o fluxo de elétrons obtendo-se:

$$\frac{i}{nF} = -D_o \left( \frac{\partial C_o}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (2.1.39)$$

onde tem-se que, para um processo controlado por transporte de massa;

$$i = -nFD_o \left( \frac{dC_o}{dx} \right)_{x=0} = -nFD_o \left[ \frac{C_o^* - C_o^\infty}{\delta} \right] \quad (2.1.40)$$

onde:

$\delta$  = espessura da camada limite;

$C_o^*$  = concentração superficial da espécie **O**;

$C_o^\infty$  = concentração da espécie **O** no seio da solução.

Observa-se nesta equação que, quando  $C_o^*$  tem um valor próximo de zero, a densidade de corrente atinge um valor limite definido como densidade de corrente limite dada pela expressão;

$$i_{\text{lim}} = \frac{nFD_0C_o^\infty}{\delta} = nFk_M C_o^\infty \quad (2.1.41)$$

onde:

$k_M$  = coeficiente de transporte de massa.

Na condição de transporte de massa a densidade de corrente do processo catódico, para a espécie eletroativa em análise, pode ser expressa como na Equação 40.

Neste caso, considerando o efeito do transporte de massa, para a reação catódica a Equação 2.1.33 assume a forma:

$$i_c = i_o \left[ 1 - i_o / (nFk_M C_o) \exp(-\alpha n \eta F / RT) \right] \quad (2.1.42)$$

ou seja:

$$i_c = \frac{1}{\frac{1}{nFk_m C_o} + \frac{1}{i_o \exp(-\alpha n \eta F / RT)}} \quad (2.1.43)$$

A Equação 2.1.43 se reduz à Equação. 2.1.41 quando o controle do processo é por transporte de massa puro. Quando há competição entre processos de controle por ativação e por transporte de massa, a Equação. 2.1.43 pode ser reescrita na forma:

$$\frac{i_o}{i_c} = \frac{i_o}{i_{\text{lim}}} + \frac{1}{\exp(-\alpha n \eta F / RT)} \quad (2.1.44)$$

onde:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{i_o}{i_{\text{lim}}} + \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{i_{\text{lim}}}{i_c} - 1 \right] \quad (2.1.45)$$

A representação de  $\ln \left[ \frac{C_o}{i_c} - \frac{1}{nFk_M} \right]$  contra E, sendo  $E = E_m - E_s$ ,

fornece o valor de  $\alpha n F / RT$ , através do coeficiente angular, e  $-\ln[nFk_o]$  na intersecção, para  $E = 0$ .

## 2.2. Aspectos gerais da eletroquímica do cobre

### 2.2.1. Mecanismo de reação

O mecanismo de reação para o processo de eletrodeposição do cobre, a partir de uma solução diluída de sulfato de cobre e ácido sulfúrico, considera dois passos [MATTSON e BOCKRIS (1962)].



---

de forma que a reação global para a reação de dissolução e deposição do cobre será:



Este mecanismo tem sido utilizado e verificado por vários outros autores. Dentre eles podem ser citados STANKOVIC (1983) e HINATSU e FOULKES (1991).

A eletrodeposição do cobre, neste sistema, portanto, envolve a transferência de dois elétrons sendo que o Cu(I) é muito mais facilmente reduzido a Cu que o Cu(II) na solução  $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ .

Neste caso, numa análise voltamétrica, apenas um pico é observado correspondendo à reação global da transferência dos dois elétrons.

Segundo observado por MATTSON e BOCKRIS (1962), a curva de Tafel para esta reação indica uma reação irreversível. Desta forma, a reação apresentada na Equação 2.2.1 é irreversível e o pico voltamétrico corresponde à reação global de transferência de carga irreversível de dois elétrons. Estes autores, então, aplicaram a teoria desenvolvida para reações irreversíveis na Varredura Voltamétrica Linear (VVL).

### 2.2.2. Parâmetros cinéticos

A determinação de parâmetros cinéticos, considerando uma reação irreversível, está descrito por BARD e FAULKNER (1980). Através da medida do potencial de pico,  $E_p$ , e da densidade de corrente de pico,  $i_p$ , num voltamograma,

podem ser calculados parâmetros cinéticos como o coeficiente de transferência de carga,  $\alpha$ , a densidade de corrente de troca,  $i_0$  e a taxa de reação  $k_0$ . Estes parâmetros são calculados a partir das equações:

$$i_p = 2,985 \times 10^5 n (\alpha n_a)^{1/2} C D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.2.4)$$

$$E_p = E^{o'} \left\{ \left[ 0,059 / (2 \alpha n_a) \right] \left[ 0,6777 + \log(38,925 D \alpha n_a / k_0^2)^{1/2} + \log v^{1/2} \right] \right\} \quad (2.2.5)$$

onde:

$C$  = concentração das espécies eletroativas ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ );

$D$  = coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ ) das espécies eletroativas;

$v$  = velocidade de varredura voltamétrica ( $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ );

$n$  = número de elétrons transferidos na reação global ( $n=2$ ); e

$n_a$  = número de elétrons transferidos na reação do passo determinante ( $n_a=1$ ).

O coeficiente de transferência de carga  $\alpha$  é obtido a partir da representação de  $i_p$  contra  $v^{1/2}$ . Já a densidade de corrente de troca  $i_0$  e a taxa de reação  $k_0$  são obtidas a partir da representação de  $E_p$  contra  $\log v$ .

O valor do coeficiente de transferência de carga, obtido por HINATSU e FOULKES (1991), para o cobre numa solução diluída composta por  $\text{CuSO}_4$  0,008M e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M, utilizando técnica de varredura voltamétrica linear, foi de 0,43. Para tanto foi considerado um coeficiente de difusão  $D = 5,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  e um

fator de rugosidade de 1,6. Este mesmo valor de  $\alpha$  também pôde ser obtido através do coeficiente angular da curva de  $E_p$  vs.  $\log v$ .

A variação linear de  $E_p$  vs.  $\text{Log}v$  é um indicativo de que a reação é controlada por ativação.

Utilizando a Equação 2.2.5 e o valor obtido para  $\alpha$  e calculado para  $E^o$  ( $E^o = E_{eq} - (0,059/2)\log C$ ), pode ser obtido o valor da velocidade de reação  $k_o$   $= 3,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ , na intersecção de  $E_p$  para  $\log v = 0$ .

O valor de  $i_o$  pode ser calculado a partir de  $k_o$  pela equação:

$$i_o = 10^4 n F k_o C \exp\left[(-\alpha n F / RT)(E_{eq} - E^o)\right] \quad (2.2.6)$$

onde o fator  $10^4$  é utilizado para converter  $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  em  $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ . O valor de  $i_o$  obtido foi de  $7,4 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ , considerando o fator de rugosidade de 1,6.

## 2.3. Eletrodos de leito particulado (ELP)

### 2.3.1. Considerações gerais

A concepção do eletrodo de leito particulado (ELP) ocorreu quase simultaneamente na França e na Inglaterra, por volta de 1966, em decorrência da necessidade de se recuperar metais pesados de soluções diluídas, provenientes de processos industriais, além de se diminuir a concentração de metais pesados, que freqüentemente eram descartados nos rios, lagos ou esgotos, trazendo danos ao ambiente e causando despesas adicionais no processo, mesmo que em

---

concentrações muito baixas [BENNION e NEWMAN (1972), SURFLEET e CROWLE (1972) e SCHÖLLER e VAN DUK (1991)]. Uma solução ideal para este problema seria, portanto, um processo que recuperasse e reciclasse o metal. Uma opção para este processo é a eletrodeposição de metais pesados em sistemas como os eletrodos de leito particulado ou tridimensionais.

Os eletrodos de leito particulado têm sido considerados promissores devido a sua grande área superficial específica [vantagem sobre o eletrodo convencional plano FLETT (1971), KREYSA et alii (1975) e WALKER e WRAGG (1980)], e às altas taxas de transferência de massa obtidas, o que o torna um sistema atrativo para um grande número de processos eletroquímicos como aqueles que utilizam soluções diluídas [WILKINSON (1971), SARFARAZI e GHOROGHCHIAN (1994)] levando o sistema a apresentar polarização por concentração [WILKINSON (1972)]. Estes eletrodos têm aplicações em áreas de interesse industrial, tais como:

- Tratamento de Efluentes [WILKINSON (1971), BENNION e NEWMAN (1972), CHU et alii (1974), ESREF AVCI (1988) e SARFARAZI e GHOROGHCHIAN(1994)], SILVA (1996), ARGONDIZO (1996), RODRIGUES (1997), LINS (1998) e RUOTOLO (1998);
- Obtenção de metais (metalurgia extrativa) [WILKINSON (1972), MONHENIUS e COSTA (1975) e WENGER e BENNION (1976)];
- Celas combustíveis e baterias [BACKHURST et alii (1969) e BERENT et alii (1971)]
- Eletrossíntese orgânica [GOODRIDGE e HAMILTON (1980) e GOODRIDGE e KING (1974)].

---

Além de ser um processo que permite a recuperação seletiva de metais este processo apresenta ainda uma série de outras vantagens que são:

- Diminuição da mão de obra;
- Eliminação parcial ou total de áreas de estocagem;
- Diminuição do custo final do produto;
- Reaproveitamento quase que total dos subprodutos e
- Reintegração dos metais recuperados ao processo principal devido a

seu alto grau de pureza.

Por outro lado, o processo eletroquímico esbarra em vários desafios tecnológicos a serem superados, incluindo os seguintes: 1) a diminuição da concentração com o tempo leva o sistemas a apresentar baixas eficiências de corrente; 2) um eletrólito suporte deve ser adicionado quando a concentração do íon é muito baixa; 3) a interferência da reação de evolução de hidrogênio e/ou oxigênio tem que ser prevenida ou minimizada; 4) a taxa de deposição e a composição da solução em alguns casos podem favorecer a produção de dendritas ou depósitos esponjosos (RAJESHWAR e IBAÑEZ, (1997)).

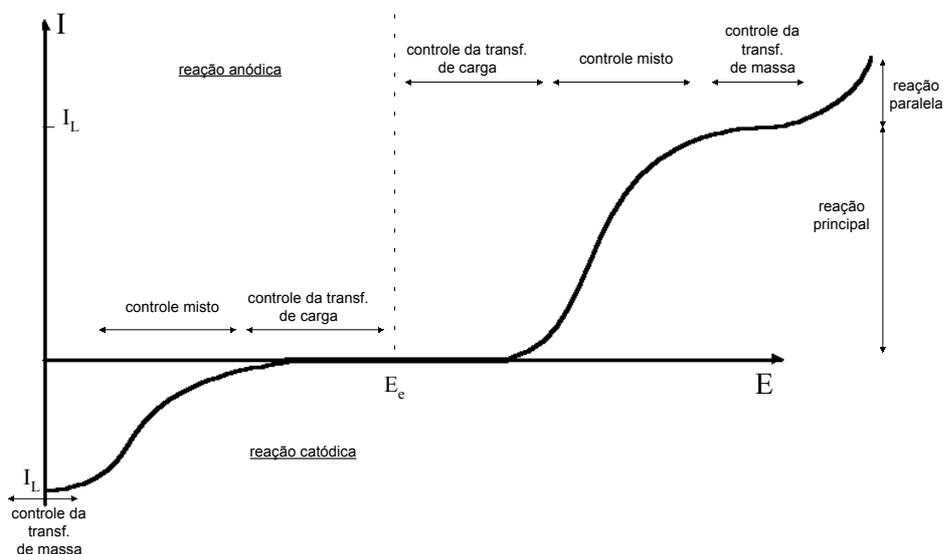
Alguns aspectos fundamentais devem ser considerados a princípio para o bom projeto e operação de um reator eletroquímico. Entre os mais importantes estão os conceitos de potencial de eletrodo, já que a reação eletroquímica depende do seu valor, e sobrepotencial de eletrodo uma vez que estes determinam a seletividade da reação que irá acontecer (GERMAIN e GOODRRIDGE, (1976), GAUNAND et alii (1977)).

O potencial de eletrodo consiste na diferença de potencial interno local partícula- solução e o sobrepotencial nos indica o quanto o potencial de

eletrodo se distancia ou se aproxima do potencial de equilíbrio de determinada reação, ou seja na Equação 2.1.24. Dependendo do valor do sobrepotencial podem ocorrer reações anódicas de oxidação (valores de  $\eta$  positivos) ou reações catódicas de redução (valores de  $\eta$  negativos).

Eletrodos tridimensionais geralmente apresentam maiores problemas com distribuição de potencial e corrente do que os eletrodos bidimensionais; isto se deve primariamente à anisotropia dos eletrodos porosos e de leitos particulados com relação à condutividade do eletrodo, fluxo de eletrólito e concentração das espécies eletroativas.

A Figura 2.3.1 ajuda a explicar melhor os fenômenos relacionados à corrente e ao sobrepotencial e seus efeitos sobre as reações que ocorrem no sistema.



**Figura 2.3.1** Curva de corrente em função do potencial (PLETCHER e WALSH, 1990).

---

O aumento da corrente elétrica imposta ao sistema faz com que o sobrepotencial aumente, ocorrendo assim três regiões distintas como pode ser observado na Figura 2.3.1. Quando baixas correntes são aplicadas a reação se dá por controle ativado, ou seja, toda a carga fornecida ao sistema reage imediatamente com os íons presentes em solução e a limitação do processo se dá por transferência de carga. Quando a reação ocorre sob controle de transferência de massa significa que não basta apenas a existência de carga disponível para a reação, mas também a existência do íon que deve estar presente na superfície do eletrodo para que a reação ocorra. O transporte de massa em sistemas eletroquímicos pode ocorrer de três maneiras: difusão, migração ou convecção, como apresentado no item anterior.

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

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

O caso ideal de operação de um reator eletroquímico seria fazê-lo funcionar apenas em corrente limite. Entretanto, esta última sofre a influência de

---

diversas variáveis ao longo do processo, tais como: velocidade, concentração, temperatura e condutividade do eletrólito.

Muitos autores têm estudado os efeitos dos fatores acima citados visando a otimização e uma melhor compreensão dos reatores eletroquímicos.

A seguir se discorre a respeito da evolução dos eletrodos de leito particulados e também a apresentação de alguns autores que serviram de base tanto para a compreensão dos fundamentos envolvidos como também para a comparação com resultados obtidos neste trabalho.

### **2.3.2. Evolução do eletrodo de leito particulado**

Eletrodos particulados do tipo fixo foram tema de vários trabalhos mostrando-se bons para sistemas de remoção de íons metálicos de soluções diluídas, fornecendo altas eficiências de correntes, porque apresentam uma condutividade efetiva uniforme da fase particulada. O conhecimento desta condutividade efetiva é um fator de grande importância para uma melhor compreensão do comportamento eletroquímico do ELP.

Alguns autores elaboraram modelos para o comportamento deste tipo de eletrodo, SABACK e EVANS (1979), KREYSA et alii (1993), SUN et alii. (1995).

OLIVE e LACOSTE (1979) utilizaram um eletrodo de leito fixo e obtiveram uma correlação para a determinação do coeficiente do transporte de massa com o auxílio de medidas das concentrações do eletrólito entre a entrada e saída do reator. Foram utilizadas na obtenção da correlação diferentes valores para o diâmetro da partícula e a vazão de eletrólito empregada e parâmetros geométricos e hidrodinâmicos.

---

OLIVE e LACOSTE (1980) propuseram um sistema de equações o qual a partir do estabelecimento de um campo elétrico axial no eletrodo permitia estabelecer condições ótimas para o projeto de um eletrodo particulado fixo. O perfil de potencial no leito foi obtido para diferentes condições nas quais parâmetros geométricos, como a espessura do leito, e hidrodinâmicos, como a vazão de eletrólito, foram alterados.

SIMONSSON (1984) realizou estudos em eletrodo de leito fixo com dimensões de escala piloto e concluiu ser este de efetiva utilidade na remoção de metais pesados de soluções diluídas, tendo realizado testes para diferentes tipos de soluções eletrolíticas: ácidas contendo íons cobre livres; contendo íons cobre complexados com quadrol; contendo íons zinco livres e banhos contendo íons prata provenientes de filmes fotográficos.

DOHERTY et alii (1995) apresentam em seu estudo um modelo numérico para eletrodos porosos de leito fixo utilizando como hipótese que o sistema operava sob condições de corrente limite. Realizando a simulação de distribuição de densidade de corrente dentro deste eletrodo estes autores obtiveram como resultado que a penetração de corrente no leito é muito baixa, estando esta concentrada em uma pequena região (aproximadamente 3 milímetros) próxima ao contra-eletrodo, o que significaria, em termos práticos que a reação ocorre preferencialmente nesta região enquanto as demais seriam inativas. Contudo, o resultado da simulação mostra que esta pequena região de 3 milímetros onde a reação aconteceria mais intensamente possui uma densidade de corrente praticamente constante.

---

Entretanto, quando se opera um eletrodo de leito fixo durante um tempo muito prolongado como consequência do crescimento do depósito metálico há uma diminuição da porosidade. Comprometendo a vida operacional destes eletrodos limitados devido à aglomeração das partículas que ocorre durante o processo de deposição tornando o leito compactado (RUOTOLO (1998)), como também observado por FLETT (1972), SCOTT (1981) e ENRIQUE- GRANADOS et alii (1982).

O fato de que o eletrodo de leito fixo após certo tempo de operação torna-se inviável devido à eletrodeposição do metal que causa a aglomeração das partículas e impede o seu funcionamento de modo contínuo fez com que surgisse então o eletrodo de leito fluidizado.

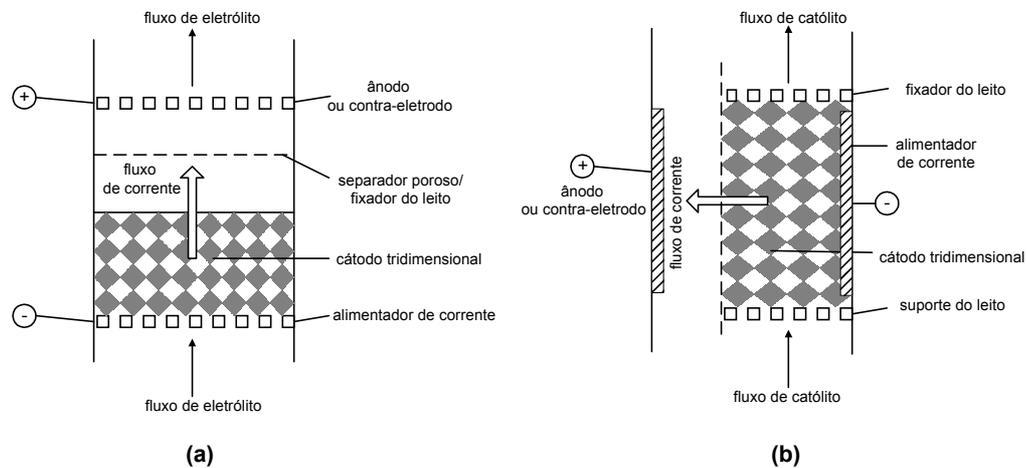
Devido ao movimento das partículas, obtido num eletrodo de leito fluidizado, consistindo de partículas eletricamente condutoras, que são fluidizadas por um fluxo de eletrólito onde as reações eletroquímicas ocorrem em sua superfície pela aplicação de uma diferença de potencial na cela, a aglomeração decorrente da deposição é evitada permitindo, desta forma, a continuidade do processo com a perspectiva de se operar em modo contínuo, e não de batelada, pela remoção e substituição das partículas crescidas (FLEISCHMANN et alii (1971)).

A adequabilidade do leito fluidizado devido à possibilidade da continuidade do processo ao longo do tempo ocasionou o registro de algumas patentes na França e Inglaterra e posteriormente uma unidade industrial foi efetivamente implantada na Holanda, passando a operar com sucesso, recuperando metais como cobre e mercúrio presentes a baixas concentrações em soluções ácidas.

---

Com relação ao aspecto construtivo, existem em particular duas configurações extremas com relação às direções de fluxo de eletrólito e fluxo de corrente, como pode ser observado na Figura 2.3.2. O arranjos de fluxos de corrente e eletrólito paralelo (flow-through) é frequentemente conveniente em estudos de laboratório; a espessura do leito é limitada pela queda do potencial, o que resulta em uma baixa fração de conversão por passo e uma distribuição de concentração dos íons relativamente uniforme dentro do reator.

Por outro lado a ampliação de escala é severamente limitada. Na outra forma, o fluxo de eletrólito é perpendicular às linhas de corrente elétrica (flow-by electrode). Neste caso obtém-se uma maior conversão da redução dos íons metálicos presentes no eletrólito e, conseqüentemente, uma maior taxa de eletrodeposição por passagem do eletrólito no leito, e é menos sensível ao entupimento do eletrodo (no caso do leito fixo) e possui distribuição de potencial-corrente mais uniforme do que a configuração de fluxos paralelos, por esses motivos é mais utilizada comercialmente.



**Figura 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 ( PLETCHER e WALSH, 1990)

Em um grande número de trabalhos, como os realizados por BACKHURST et alii (1969), HIDDLESTON e DOUGLAS (1970), FLEISCHMANN et alii (1971), MÖNHEMIUS e COSTA (1975) e GERMAIN e GOODRIDGE (1976), utilizando eletrodos de leito fluidizado, foram analisadas a influência de diversos parâmetros na distribuição do potencial metal-solução dentro da cela. Isto foi obviamente necessário para se ter uma melhor compreensão do comportamento do sistema, já que as reações eletroquímicas locais dependem da distribuição do potencial.

O sucesso desta reação requer uma alta eficiência de corrente, uma vez que o custo de energia consumida tem um grande peso sobre o processo. A eficiência de corrente depende de vários parâmetros como; a densidade de corrente, a geometria da cela, a porosidade, as condições de transporte e a

---

concentração dos íons metálicos em solução [CHU et alii (1974), ZIEGLER et alii (1981) e COEURET et alii (1982)].

WILLKINSOM (1972) analisou aspectos econômicos destes eletrodos, para o processo de obtenção do cobre, e mostrou a viabilidade dos mesmos para ser aplicado em escala piloto. Outros autores também desenvolveram estudo para a aplicação de eletrodos fluidizados em escala piloto (GOODRIDGE e VANCE (1979)). O objetivo principal destes estudos foi a verificação do comportamento da eficiência de corrente de deposição como função da densidade de corrente aplicada e da concentração das espécies eletroativas. Observou-se que, de uma maneira em geral, a distribuição de potencial no interior do leito apresentava um comportamento similar ao observado para modelos em escala de laboratório

SILVA (1996) utilizou métodos estatísticos (planejamento fatorial de experimentos) e avaliou a influência de algumas variáveis (densidade de corrente, concentrações de ácido e do íon cobre e distância entre os eletrodos), consideradas importantes na eficiência de corrente e no consumo energético do eletrodo de leito fluidizado. Concluiu que estas variáveis influem de forma complexa sob este sistema, muitas vezes na forma de interações entre variáveis. A autora propõe algumas condições experimentais que visam otimizar o desempenho deste reator.

VOGT (1995) desenvolveu equações relacionando a eficiência de corrente a parâmetros, como o coeficiente de transporte de massa, associado com fluxo forçado e fluxo natural além da microconvecção causada por bolhas de gases, gerados durante o processo. Desta forma, a equação desenvolvida por Vogt leva em consideração os três mecanismos de transporte de massa agindo na deposição do cobre.

---

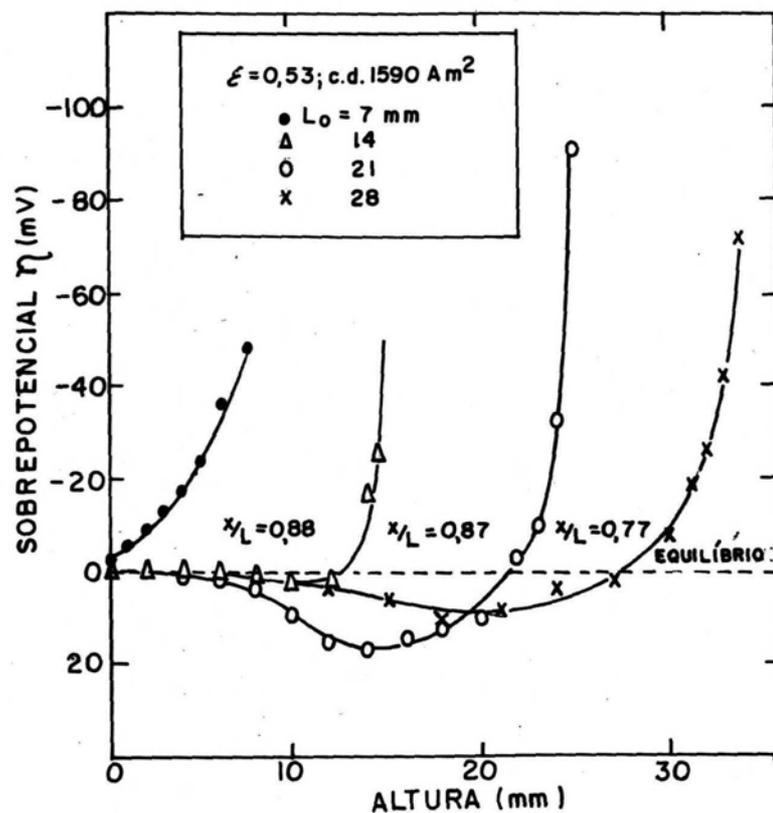
A influência da densidade de corrente sobre a eficiência do processo foi analisada em alguns trabalhos tendo-se concluído que esta diminuía com o aumento da densidade de corrente aplicada [KREYSA (1978), SABACKY e EVANS (1979) e SCOTT (1981)]. Porém, outros pesquisadores afirmam que este comportamento pode ser o contrário, como observado por [HUTIN e COUERT (1977)].

Na região de altas densidades de corrente existe uma competição entre o processo de deposição do metal e o da redução do hidrogênio, enquanto que numa outra região, de baixa densidade de corrente, pode ocorrer um processo de dissolução de metal. Esta última reação, da dissolução do depósito, tem sido investigada e observado durante o processo de eletrodeposição de cobre em eletrodos de leito fluidizado [FLETT (1971), GERMAIN e GOODRIDGE (1976), BAREAU e COUERT (1979) e ZIEGLER et alii (1981)].

STANKOVIC e WRAGG (1985) através de uma simulação verificaram o efeito dos dois modos operacionais e observaram que o modo galvanostático torna o processo mais rápido, entretanto, após certo tempo de operação ocorre uma diminuição da eficiência de corrente e o conseqüente aumento do consumo energético devido ao surgimento de reações paralelas. No modo potenciostático a eficiência de corrente permanece constante devido ao fato do sobrepotencial ser mantido numa faixa em que não são favorecidas reações paralelas, entretanto o tempo de processamento torna-se demasiadamente grande.

Em vários trabalhos experimentais, que foram realizados utilizando eletrodos de leito fluidizado [HUTIN e COUERT (1977) e COUERT (1980,1982)], foi estudado a influência da variação de parâmetros como a densidade de corrente,

porosidade do leito, ângulo da inclinação da cela, altura do leito, expansão do leito e concentração do eletrólito na distribuição do potencial, e comprovado a existência de zonas com diferentes atividade eletroquímicas no seio do leito, conforme apresentado na Figura. 2.3.3.



**Figura 2.3.3** Distribuição do sobrepotencial  $\eta$  em função da altura do leito, para uma porosidade  $\epsilon=0,55$  e uma densidade de corrente ( $i$ ) de  $1.590 \text{ A/m}^2$ , em relação à área da placa do cátodo, e  $L_o$  a altura do leito fixo [HUTIN et alii (1977)]

---

Estudos experimentais a respeito da zona de dissolução dentro do leito indicam que este fenômeno talvez ocorra devido a propriedades bipolares das partículas no leito [GERMAIN (1976), GOODRIDGE (1977) e YEN e YAO (1991)]. Uma condição que foi considerada como ótima para a minimização desta redissolução seria a utilização de baixas expansões no leito e altas densidades de corrente.

Outros trabalhos [PONTE e GUBULIN (1993)] concluem que também deve ser verificada a influência da variação da massa de partículas, que tem uma influência direta sobre a densidade de corrente e altura do leito.

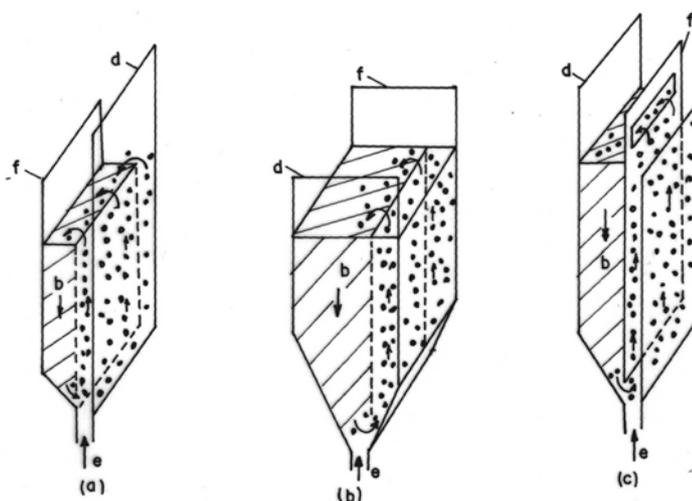
Uma das principais restrições na aplicação dos eletrodos de leito fluidizados está na condutividade elétrica relativamente baixa do leito fluidizado quando comparada com as de eletrodos sólidos ou fixos. A avaliação teórica da condutividade efetiva está baseada no mecanismo de transferência de carga que é assumido. Existem poucos mecanismos propostos que explicam razoavelmente o problema. Dentre os mais importantes estão o de Colisão [FLEISHMANN (1971)] e o de Condução [SABACKY (1977) e PLIMLEY (1984)].

Estas desvantagens motivaram um número de pesquisadores para a busca das soluções necessárias à otimização do processo de eletrodeposição com o desenvolvimento de uma nova geração de células, como por exemplo, os leitos do tipo circulante, jorro e vórtice, os quais compõem a classe dos leitos móveis.

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

provenientes da literatura atestam que para estes tipos de eletrodos, praticamente não foram observadas zonas de dissolução no interior dos mesmos e nem deposição no alimentador de corrente de forma significativa (PONTE e GUBULIN, 1992).

Na Figura 2.3.4 são mostradas representações esquemáticas do leito de jorro, vórtice e circulante.



**Figura 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).

Os reatores do tipo móvel mostram-se do ponto de vista eletroquímico bastante adequadas (ARGONDIZO (1996) e RODRIGUES (1997)), mas têm em seus aspectos fluidodinâmicos e construtivos seus maiores problemas, principalmente em relação a um possível aumento de uma escala de laboratório para escala piloto.

Em eletrodos de leito móvel o único trabalho que estuda a distribuição dos potenciais no reator, no caso um leito tipo vórtice, foi o de RODRIGUES

---

(1997), utilizando-se de uma sonda semelhante aquela descrita em RODRIGUES et alii (1997).

Sugiram também os eletrodos de leito pulsantes, que consistem de ciclos em que um leito fixo passa a fluidizado operando desta forma durante determinado período de tempo após o qual volta novamente a fixo. Estes eletrodos procuram aliar a alta eficiência de corrente do leito fixo e a capacidade do leito fluidizado de trabalhar conjuntamente, evitando assim o aglomeração das partículas que ocorre normalmente no leito fixo após um determinado tempo de operação COEURET et alii (1988).

### **2.3.3. Modelo para reações no reator de leito particulado**

A formulação para o modelo matemático para o eletrodo particulado levando em consideração apenas o transporte de massa é baseada nas equações propostos por; NEWMAN (1973); OLIVE e LACOSTE (1979); GOODRIDGE et alii (1971) GAUNAND et alii (1977); GOODRIDGE e SCOTT (1995); GUBULIN (1995, 1997) e EHIRIM e GUBULIN ((1997)). Para a formulação do modelo matemático levando apenas o transporte de cargas como controlador da reação é baseada em equações de Butler- Volmer encontradas na literatura, (VETTER (1967), BARD e FAULKNER (1980) STORCK et alii (1982) HEITZ e KREYSA (1986) e GUBULIN (1995,1997).

A formulação do modelo é baseada nas equações de transporte propostas por GUBULIN (1995, 1997) EHIRIM e GUBULIN (1997). Neste modelo a taxa de reação da espécie química  $k$ , pode ser representada por:

$$R_{K,s} = a_m \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{i_{K,s}^*}{F \frac{z_K}{M_K}} \quad (2.3.1)$$

$$i_{K,s}^* = i_{K,s}^*(\phi_s, \phi_m, C_{l,s}, C_{l,s}^*, \dots) \quad (2.3.2)$$

Na Equação 2.3.1,  $R_{k,s}$  é a taxa de reação da espécie química  $k$ , por unidade de volume da fase líquida,  $i_{k,s}^*$  é a taxa de reação da espécie química  $k$ , em termos de carga por unidade de área (sendo que, neste estudo,  $k$  é o cobre) da fase líquida,  $z_k$  é o número de carga transferida,  $M_k$  é a massa molecular da espécie química, e  $F$  é a constante de Faraday.

### 2.3.3.1. Reações limitada pelo transporte de massa

Se, nas vizinhanças da fase sólida, existe uma camada limite de espessura  $\delta$ , a taxa de reação da espécie química  $k$ , na fase líquida em termos de transferência de elétrons pode ser representada simbolicamente por:

$$i_{K,s}^* = -F \frac{z_K}{M_K} \frac{D_K}{\delta} (C_{K,s} - C_{K,s}^*) \quad (2.3.3)$$

que com base na Equação 2.3.1 resulta na Equação 2.3.4

$$R_{k,s} = -a_m \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{D_k}{\delta} (C_{k,s} - C_{k,s}^*) \quad (2.3.4)$$

onde:

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

$a_m$  = área superficial específica do sólido ( $\text{m}^{-1}$ );

$\varepsilon$  = porosidade do leito;

$\delta$  = espessura da camada limite (m);

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

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

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

### 2.3.3.2. Reações limitadas pelo transporte de carga;

Na superfície sólido-fluido uma cinética intrínseca sempre existirá e pode, por exemplo, ser representada pela equação de Butler-Volmer e ser representada pela Equação 2.3.5.

$$i_{K,S}^* = -i_o \left\{ \exp\left[-\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right] - \exp\left[\frac{(1-\alpha)n F}{RT} \eta\right] \right\} \quad (2.3.5)$$

onde;

$$i_o = n F k_o C_{K,S}^* \quad (2.3.6)$$

que com base na Equação 2.3.1 resulta na Equação 2.3.7;

$$R_{k,s} = -a_m \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{i_o}{F \frac{z_k}{M_k}} \left\{ \exp\left[-\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right] - \exp\left[\frac{(1-\alpha)n F}{RT} \eta\right] \right\} \quad (2.3.7)$$

onde:

$R_{k,s}$  = taxa de reação em massa da espécie química **k** por unidade de volume da fase líquida ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ );

$a_m$  = área superficial específica do sólido ( $\text{m}^{-1}$ );

$\varepsilon$  = porosidade do leito;

$i_o$  = densidade de corrente de troca ( $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ );

$F$  = constante de Faraday ( $96487 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$ );

$z_i$  = número de valência;

$M_i$  = massa iônica da espécie **i** ( $63,546 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  para o cobre);

$\alpha$  = coeficiente de transferência de carga;

$n$  = números de elétrons envolvidos na reação eletroquímica.