

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

O objetivo do presente capítulo é apresentar o sistema e os principais materiais utilizados para a realização dos experimentos e descrever os procedimentos que foram utilizados para a sua realização. Também são apresentados os métodos utilizados para o tratamento destes dados experimentais.

3.1. Materiais

3.1.1. Equipamentos

A unidade experimental utilizada para a realização dos experimentos pode ser visualizada através da representação esquemática da Figura 3.1 sendo constituída pelos seguintes componentes:

- fonte da marca Power Supply modelo EMG18134 , com capacidade de fornecer 30V e 10A e controlada por corrente;
- reator eletroquímico (ou célula eletroquímica);
- bomba centrífuga de 1,0HP de potência cujas partes em contato com o eletrólito são de aço inoxidável;
- reservatório de eletrólito em plástico rígido (polipropileno) com capacidade de 0,05m³ (50l);
- válvula do tipo esfera, de assento inclinado 301, George Fischer, para regulagem da vazão do eletrólito ao reator;
- válvula do tipo esfera, em PVC, para regulagem da vazão no "by pass";

- válvula do tipo esfera, em PVC, para esgotamento do sistema (para eventuais limpezas e renovação da solução);
- tubulação e conexões em PVC.

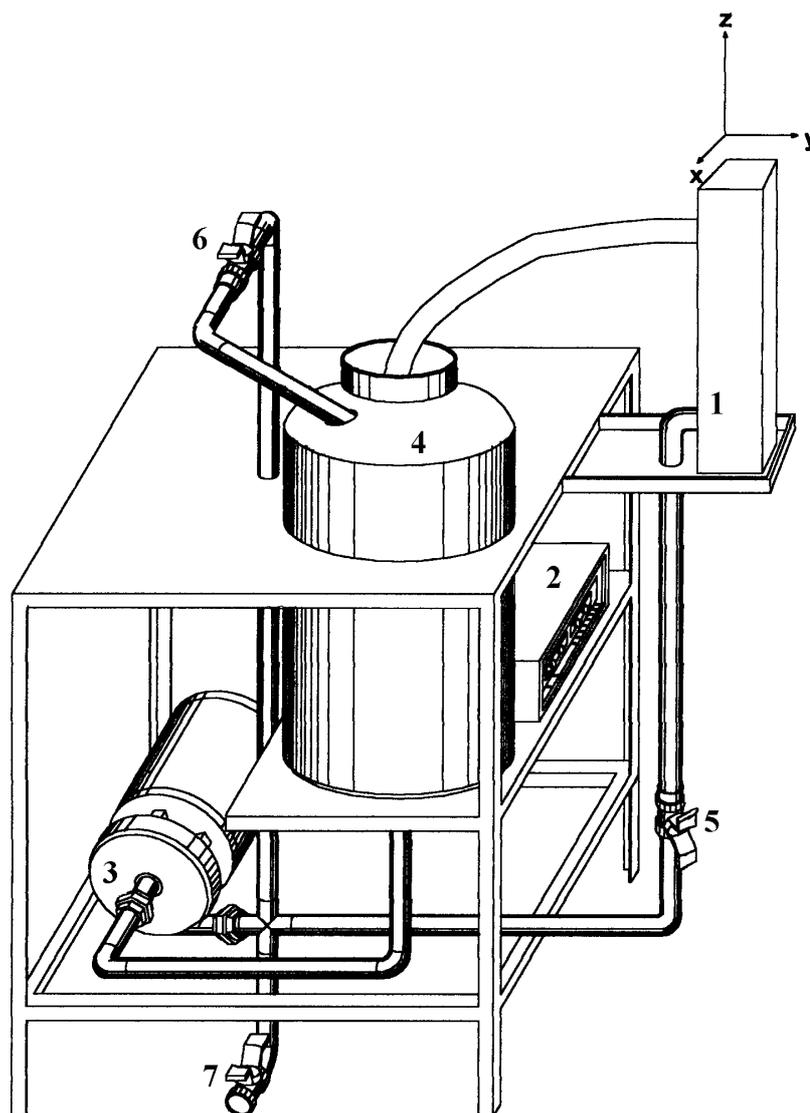


Figura 3.1.1 Esquema da unidade experimental utilizada. (1) reator eletroquímico; (2) fonte de corrente; (3) bomba centrífuga; (4) reservatório de eletrólito; (5) válvula da linha principal; (6) válvula do by-pass; (7) válvula da linha de esgotamento.

Havia também, para medida das variáveis de interesse, os seguintes equipamentos:

- três multímetros digitais: um deles, ajustado como amperímetro, foi utilizado para medir a corrente aplicada no reator, e outros dois, ajustados como voltímetro, sendo um utilizado para a leitura de queda do potencial na célula e o outro, ligado à sonda, para medir o potencial metal-solução dentro do leito;
- um registrador no qual foram também realizadas as medidas do potencial metal-solução no interior do reator.

Tomou-se a precaução de não se utilizar materiais metálicos (ou utilizar metais inertes como o aço inoxidável) que ao entrar em contato com o eletrólito poderiam ocasionar a contaminação da solução por outros íons metálicos o que causaria interferência nas medidas experimentais.

Com relação à parte elétrica da unidade, o contato elétrico entre fonte, reator, sonda e multímetros foi obtido com fios de cobre.

A seguir, no próximo item, procede-se uma descrição mais detalhada do reator eletroquímico, considerado a peça fundamental de todo o sistema.

3.1.2. Reator eletroquímico

O Reator Eletroquímico de Leito Particulado (RELP), que foi o principal equipamento utilizado no decorrer deste trabalho, encontra-se esquematizado na Figura 3.1.2. Neste reator, o fluxo de eletrólito era perpendicular ao fluxo de corrente.

O eletrodo de leito particulado foi projetado para ser construído em acrílico transparente, possibilitando uma melhor visualização de sua parte interna, e com geometria retangular de forma que, adicionando-se uma ou mais placas, fosse possível alterar as distâncias entre as placas do cátodo e do ânodo. Estes, por sua vez, utilizados para fechar o contato elétrico no sistema. As distâncias entre as placas do cátodo e ânodo foram previamente estabelecidas, baseadas em dados existentes na literatura e trabalhos anteriores do grupo de pesquisa deste departamento. Assumiu-se, para tanto, valores de 0,019m, 0,024m e 0,029m de forma que o procedimento para a montagem deste sistema seguia as seguintes etapas, utilizando placas de acrílico que compõem o reator (Figura 3.1.2).

- placa retangular com 0,180m de comprimento, 0,370m de altura e 0,010m de espessura, formando as partes anterior e posterior do leito, sobre as mesmas foram coladas placas de acrílico (0,005m de espessura) para facilitar a aproximação da sonda na região próxima da parede. Foram adicionadas duas curvas (90° e 60°) usadas para a entrada e a saída do eletrólito respectivamente;
- quatro placas com 0,010m de espessura, uma placa de 0,005m e uma placa com 0,030m de espessura que constituem a parte interna do leito, recortadas de modo a fornecerem o formato adequado do reator de seção retangular;
- as partes são mantidas juntas por meio de parafusos, arruelas e porcas de aço inox colocados nas laterais e parte inferior sendo, assim, de fácil desmontagem e bastante versátil.

A Figura 3.1.3 mostra uma ilustração na qual está representado o reator utilizado neste trabalho. No apêndice A, encontra-se uma fotografia do reator em operação.

O eletrólito, antes de ingressar no reator propriamente dito, passava inicialmente por uma região de vazio e, depois por um meio poroso, com 0,050m de altura e um comprimento de 0,080m, constituído por partículas cilíndricas de polietileno com 0,0025m de diâmetro e 0,0015m de comprimento. Estas partículas encontram-se isoladas do leito por meio de duas telas de aço inox. Sendo que a superior era duplamente isolada com revestimento de poliamida e elastano e uma outra de poliamida, a fim de se evitar curto-circuito com as partículas constituintes do leito.

Como cátodo foi utilizado uma placa de cobre, com 0,080m de comprimento e 0,100m de altura e 0,0004m de espessura e como ânodo (contra-eletrodo) foi utilizado uma placa de chumbo/antimônio com as mesmas dimensões do cátodo porém, com uma espessura de 0,0006m. A fixação destas placas metálicas nas placas de acrílico, posterior e anterior do leito, respectivamente, era feita com borracha de silicone. O contato elétrico neste reator era feito através de um parafuso de cobre ajustado por pressão em ambas as placas e que saía para o exterior da célula eletroquímica onde então eram estabelecidos os contatos elétricos com a fonte e os multímetros.

A fim de se evitar o curto-circuito na célula, utilizou-se, sobre a placa de Pb/Sb três revestimentos: uma tela de poliamida e elastano seguida por uma de poliamida e outra de nylon (comercialmente chamada de charpex).

Na parte superior do leito foi necessária a construção de um suporte mecânico para sustentação da sonda. Este suporte foi confeccionado em material acrílico de modo a oferecer superfícies lisas com movimento nas coordenadas x, y e z e que, quando desejado, não oferecesse resistência possibilitando a

movimentação requerida com rapidez e destreza, sendo cada parte responsável por um tipo de movimento.

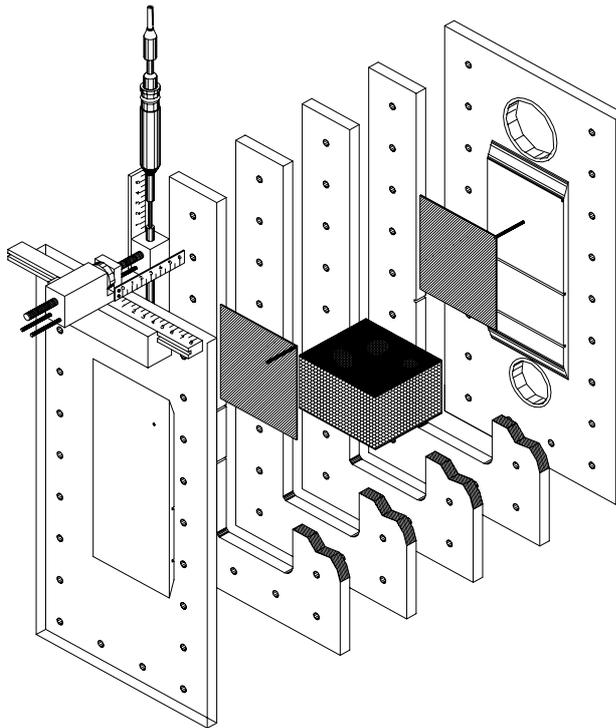


Figura 3.1.2 Reator utilizado representação esquemática da vista explodida.

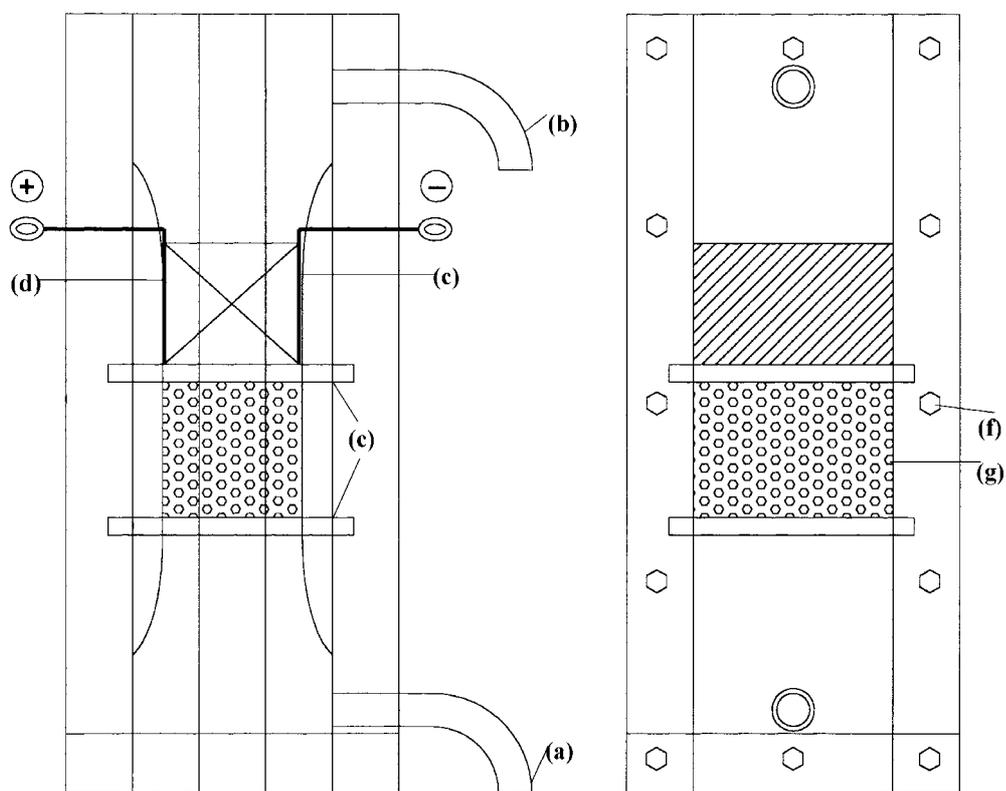


Figura 3.1.3 Reator eletroquímico de leito particulado, destacando, vista lateral e vista frontal; (a) bocal de entrada do eletrólito; (b) bocal de saída do eletrólito, (c) placa do cátodo; (d) placa do ânodo; (e) telas de aço-inoxidável e (f) parafusos e (g) partículas de polietileno.

Detalhes deste sistema estão apresentados na Figura 3.1.4. Nesta figura observa-se uma base retangular, com formato em L, colada na parte anterior do leito com 0,107m de comprimento, 0,030m de altura e 0,025m de espessura com um corte de 0,012m de altura e 0,015m de espessura por onde correrá uma canaleta, também em acrílico com 0,190m de comprimento. Apoiada sobre o topo

desta peça localiza-se uma outra parte que completa o suporte e que é responsável pelo movimento da sonda tanto na variação da espessura (x/X) como na variação da altura (z/Z).

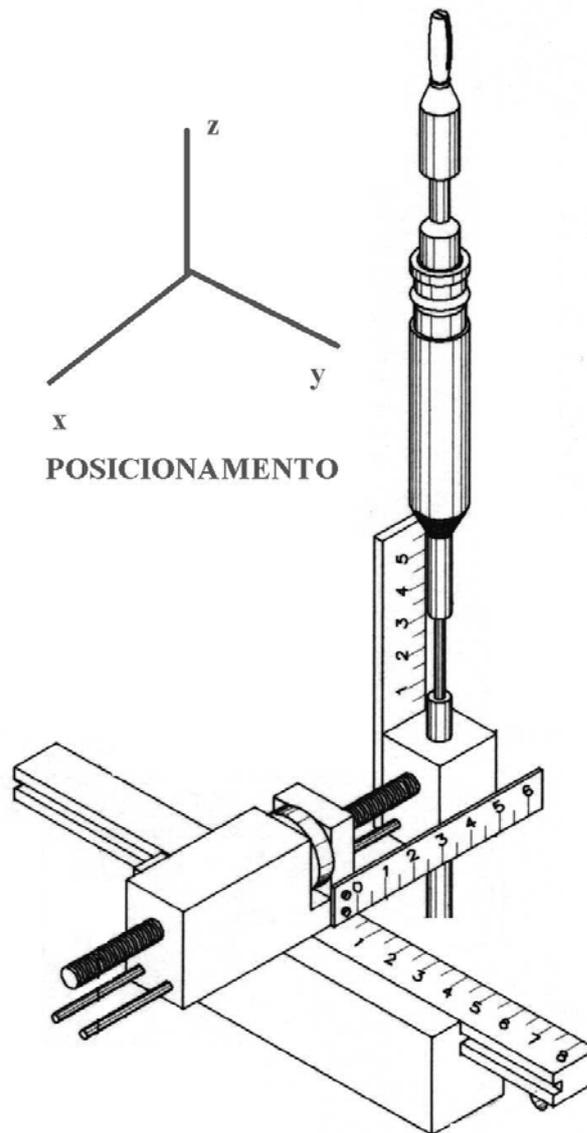


Figura 3.1.4 Visão do suporte mecânico da sonda.

3.1.3. Sonda e eletrodo de referência

Sonda

Neste trabalho determinou-se a distribuição de potenciais locais metal-solução e para tanto foi necessário a construção de um equipamento. Este equipamento, que é chamado de sonda, foi confeccionado segundo a literatura (COEURET et alii (1982) e RODRIGUES et alii (1997) porém, com algumas adaptações necessárias. A descrição deste processo encontra-se no Apêndice B.

Esta sonda foi constituída de três partes; o corpo da sonda e as partes inferior e superior. A Figura 3.1.5 mostra uma ilustração na qual está representada a sonda utilizada no estudo da distribuição dos potenciais.

O corpo da sonda foi constituído por um tubo de aço inoxidável, com diâmetro interno de 0,9mm e diâmetro externo de 2,4mm, revestida interna e externamente com um material termoretrátil, deixando uma pequena superfície da haste de aço exposta para se fazer o contato elétrico externo. O material utilizado neste revestimento é resistente ao ataque do ácido e ao atrito mecânico das partículas. Após o revestimento com material termoretrátil é colocado uma haste de vidro-pirex com 140mm de comprimento e 6mm de diâmetro externo, que tem como finalidade dar uma maior sustentação à sonda oferecendo firmeza e evitando assim perturbações hidrodinâmica e imprecisão na localização da mesma.

A parte inferior da sonda, que foi a introduzida no leito de partículas não foi revestida pelo tubo de vidro, e na sua extremidade encontra-se uma ponteira de cobre de forma toroidal com um diâmetros externo de 2,5mm e interno de

1,25mm. A ponteira da sonda foi encaixada sob pressão, num pequeno anel exposto da haste metálica, a fim de permitir o contato elétrico com esta, quando introduzida no interior do reator.

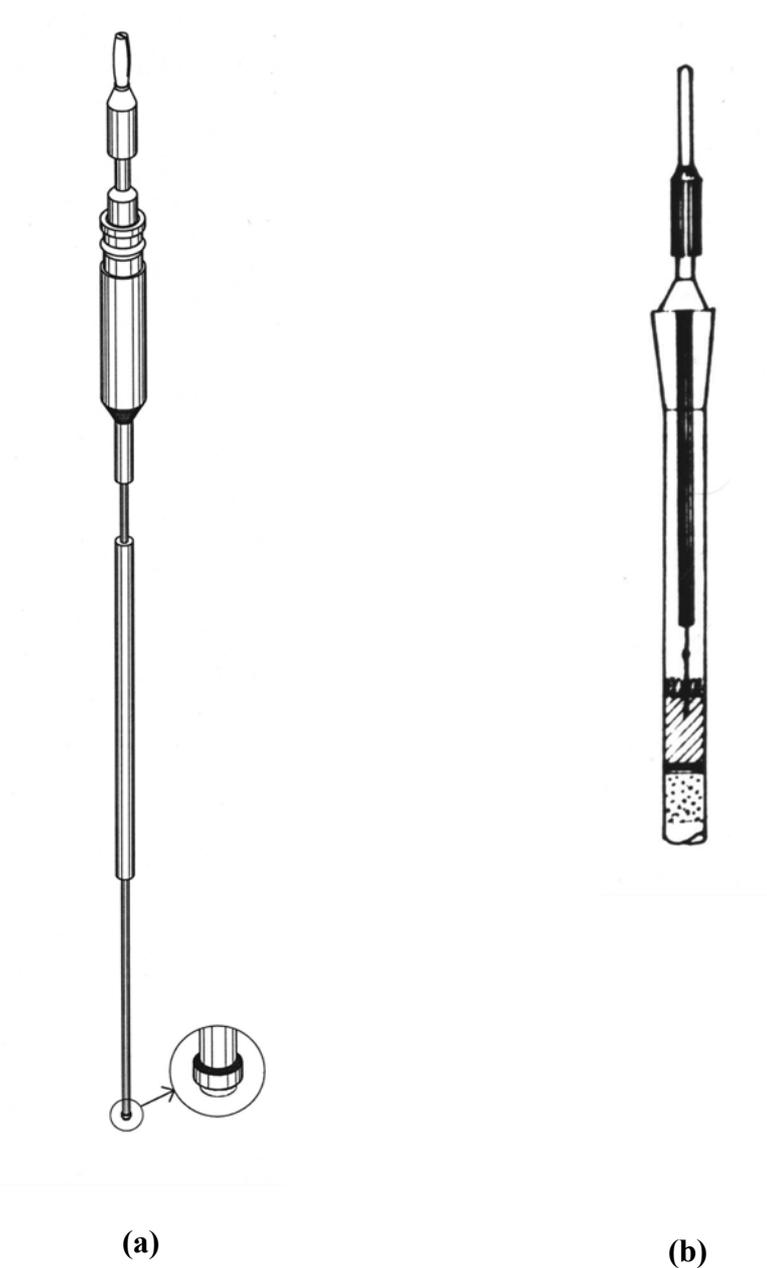


Figura 3.1.5 Visão esquemática do conjunto: (a) sonda que mede o potencial metal- solução, $E(x,y,z)$ e (b) do eletrodo de referência $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4, \text{sat.}$.

Esta ponteira comporta-se como uma das partículas que constituem o leito e é através do seu pequeno orifício, que é a entrada do tubo capilar de inox, que se tem o contato iônico entre a solução eletrolítica e a solução constituinte do eletrodo de referência.

Na parte superior da sonda encontra-se o bocal de vidro pyrex (junta 14/20), com 115,8mm de comprimento, para o encaixe do eletrodo de referência. É neste local onde a sonda se incorpora ao suporte mecânico permitindo movimentos na direção do fluxo de corrente (x) e do fluxo do eletrólito (z).

Para a leitura dos potenciais locais metal-solução ($\phi_m - \phi_s$) utilizaram-se multímetros digitais ou um registrador que foram conectados à sonda e ao eletrodo de referência.

Eletrodo de referência

O eletrodo de referência utilizado neste estudo foi o de Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄, Sat. (SSE) com potencial de 0,640V vs EHN. A metodologia para a sua confecção encontra-se no Apêndice B.

3.1.4. Voltametrias

Para o estudo voltamétrico foi utilizado um potenciostato/galvanostato com programador de variação de potencial da marca PAR modelo 273 acoplado a um microcomputador. Foi utilizado um eletrodo auxiliar composto por uma espiral de platina, um eletrodo de referência SSE e o eletrodo de trabalho de cobre. O eletrodo de trabalho foi confeccionado a partir de um cilindro do mesmo

cobre utilizado na sonda, com área de seção transversal de $0,15 \text{ cm}^2$, embutido num tubo de vidro tipo pyrex com resina epoxi.

As soluções utilizadas para as análises volumétricas foram as mesmas utilizadas no reator eletroquímico. Além destas soluções foram preparadas soluções de branco compostas por apenas H_2SO_4 nas concentrações utilizadas.

3.1.5. Sistema sólido- fluido

O leito que constituía o cátodo poroso era composto por partículas de cobre. Essas partículas eram cilindros equiláteros com as dimensões diâmetro e comprimento medindo $0,001\text{m}$ e cujo diâmetro de esfera equivalente é de $0,00114\text{m}$. Sua esfericidade é de $0,874$.

Estas partículas foram previamente limpas em uma solução de 30% de cianeto de sódio (NaCN) e em seguida lavada abundantemente em água deionizada, a fim de garantir uma uniformidade na superfícies das mesmas e a retirada de impurezas como óxidos e gorduras. No Apêndice C encontra-se uma fotografia das partículas.

A solução eletrolítica utilizada nos experimentos era preparada utilizando-se água deionizada, sulfato de cobre penta-hidratado (Merck) e ácido sulfúrico concentrado 98% (Merck).

As concentrações de ácido sulfúrico utilizadas em todos os experimentos foram de $0,1\text{mol/litro}$, $0,4\text{mol/litro}$ e de $0,7\text{mol/litro}$. Estes valores são usualmente utilizados e foram estabelecidos a partir de dados obtidos na literatura, em

trabalhos do grupo de pesquisa deste departamento, como por exemplo de SILVA (1996), GOODRIDGE et alii (1981) e HEITZ et alii KREYSA (1986).

As concentrações iniciais de íons cobre utilizadas em todos os experimentos foram de 509ppm, 1016ppm e 1525ppm. Estes valores são usualmente utilizados e foram estabelecidos a partir de dados obtidos na literatura, em trabalhos como de SILVA (1996), entre outros. O volume empregado em todos os experimentos foi de 50 litros.

Tabela 3.1.1 Apresentação dos valores das composições que constituem as soluções de trabalho.

sol.(I)	Sol.(II)	sol.(III)
0,1M H ₂ SO ₄ 0,008M CuSO ₄	0,1M H ₂ SO ₄ 0,016M CuSO ₄	0,1M H ₂ SO ₄ 0,024M CuSO ₄
sol.(IV)	Sol.(V)	sol.(VI)
0,4M H ₂ SO ₄ 0,008M CuSO ₄	0,4M H ₂ SO ₄ 0,016M CuSO ₄	0,4M H ₂ SO ₄ 0,024M CuSO ₄
sol.(VII)	sol.(VIII)	sol.(IX)
0,7M H ₂ SO ₄ 0,008M CuSO ₄	0,7M H ₂ SO ₄ 0,016M CuSO ₄	0,7M H ₂ SO ₄ 0,024M CuSO ₄

3.2. Métodos

Nesta seção serão descritos a metodologia utilizada para a operação do reator, as medidas dos potenciais internos metal-solução no interior do mesmo, e as análises voltamétricas do cobre nas soluções de trabalho. Também serão apresentadas as metodologias para análises complementares.

3.2.1. Procedimento experimental

Neste ítem serão descritos os procedimentos experimentares desde os testes preliminares até a execução de uma corrida experimental típica.

3.2.1.1. Testes preliminares

Nesta seção serão descritas todas as etapas que foram desenvolvidas no projeto do reator de leito particulado.

Ânodo

Foi necessário um estudo prévio para a seleção do ânodo a ser utilizado neste trabalho. No que se refere à dissolução do mesmo, não existência de uma queda ôhmica significativa e verificação da ocorrência da formação de lamas durante o processo de eletrodeposição.

Da literatura (GOODRIDGE et alii (1981)), sabe-se que usualmente emprega-se como ânodo os seguintes materiais; carvão, titânio, chumbo, aço inox e liga de chumbo-antimônio. Foram selecionados alguns deles e realizados testes em um reator similar ao projetado para este estudo. No teste, utilizou-se como cátodo uma placa de cobre e como ânodo foram selecionados alguns dos materiais anteriormente citados. Como solução de trabalho foram utilizadas as sol.I, sol.V e sol.IX. Foram aplicadas densidades correntes de até 1260Am^{-2} durante 14.400s sendo em seguida coletadas amostras da solução para a realização de testes de possíveis contaminantes por absorção por Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA). O resultado global destes testes foram:

- o ânodo de carvão não se mostrou uma boa opção por apresentar fragmentação seguida pela formação de uma lama escura;

- o ânodo de titânio não chegou a ser usado devido ao filme de óxido formado sobre sua superfície, de alta resistência elétrica, dificultando muito a passagem de corrente;

- o ânodo de chumbo, que apresentou dissolução durante o processo, não é um bom material do ponto de vista ecológico;

- o ânodo de aço inox dissolve rapidamente durante o processo, principalmente nas bordas, contaminando a solução de trabalho e apresentando grande variação em sua área de reação;

- o ânodo de Pb/Sb, quando comparado ao de chumbo (Pb), apresentou-se como mais estável, com pouca queda ôhmica não formando lamas na sua superfície. Este ânodo foi obtido através da fundição de pedaços de suporte de placas de baterias chumbo-ácido, com composição de 4% de Sb e 96% de Pb, seguida por processo de laminação para se obter uma espessura desejada.

Diafragma (membrana)

Foi necessário um estudo prévio para a seleção do diafragma a ser utilizado neste trabalho. O diafragma selecionado foi utilizado como revestimento para o ânodo a fim de evitar que as partículas, constituintes do leito, se descarregassem. Uma das propriedades observadas neste diafragma foi a resistência ao ataque do ácido e ao atrito das partículas com baixa queda ôhmica durante o processo de eletrodeposição. Foram analisados os seguintes revestimentos: acetato de celulose polimérica (I); acetato de celulose (II); tela de

poliamida (III); tela de poliamida 98% e 25 de elástano (IV) e tela de nylon conhecida comercialmente por charpex (V).

Foram realizados testes em um reator similar ao projetado, utilizando-se estes diafragmas com as solução de 0,9mol/litro de H_2SO_4 e 0,3mol/litro de $CuSO_4$, sendo em seguida enviados para a realização de alguns testes a fim de verificar o estado de degradação após o uso contínuo em meio ácido e também se houve quebras das fibras ou se estas quebras alteraram as ligações das mesmas e, finalmente, um teste de tração para se certificar que o diafragma escolhido atendia a todas as solicitações.

Foram também realizadas medidas dos potenciais, com relação ao ânodo (Pb/Sb), utilizando-se um capilar de Luggin com o eletrodo de referência de $Hg/Hg_2SO_4/K_2SO_4$, sat., na condição de circuito aberto, isto é a corrente aplicada ao sistema igual a zero ($I=0$). A Figura 3.2.1 apresenta estes resultados. Vale ressaltar que o diafragma selecionado após todos os testes foi o conjunto III, IV e V.

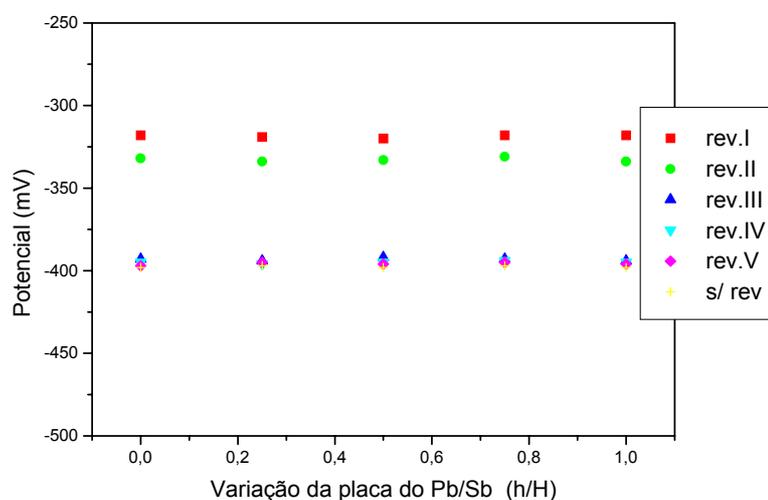


Figura 3.2.1 Medida do potencial $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$, sat. na placa do ânodo (Pb/Sb) em função da altura da placa com alguns revestimentos.

Partículas

Foi necessário um estudo prévio para a seleção das partículas a serem utilizadas neste trabalho no que se refere a deposição do íon cobre e facilidade de aquisição das mesmas. Foram testados alguns materiais que poderiam ser utilizados para esta remoção como: partícula de carvão ativado, partículas de grafite e partículas de cobre.

As partículas de carvão ativado foram utilizadas devido a sua abundância, portanto, sendo de baixo custo. O carvão é recebido das indústrias em grandes faixas de distribuição granulométrica sendo desta forma necessária uma classificação, realizada através de peneiramento. Em seguida se fez uma limpeza da superfície das mesmas com HCL (10%) por aproximadamente 1 1/2 horas. Estas partículas foram lavadas com bastante água destilada e colocadas no reator (RELP) para testes de fluidização e verificação da ocorrência da reação de eletrodeposição. Na fluidização, devido à baixa densidade das partículas, para maiores velocidades, observou-se uma tendência à elutriação, limitando, desta forma, o objetivo central do presente trabalho. Com relação à deposição do íon cobre, observou-se nitidamente que essa reação ocorria predominantemente em algumas partes do leito podendo inclusive ser observado quando e onde ocorria, para condições de baixa expansão no leito.

No entanto foram observados alguns problemas na utilização da sonda, neste sistema. Observou-se dificuldades durante a utilização da sonda como o entupimento e o contato com as partículas.

A utilização das partículas de grafite foi prejudicada devido a dificuldades na preparação das partículas. O processo de preparação das partículas de grafite consistia no corte das mesmas. Esta operação mostrou-se difícil devido à fragilidade deste material, produzindo partículas com grande variação de dimensões. Entretanto foi produzida uma quantidade de partículas suficiente para serem testadas de forma idêntica às partículas de carvão. A reação de deposição do cobre se mostrou mais intensa e eficiente com o grafite. Entretanto, o controle do processo se mostrou bastante difícil e irreprodutível.

No caso das partículas de cobre, não foram constatados problemas em sua utilização. Foi desenvolvida pelo grupo de pesquisa deste departamento uma máquina para o corte das partículas que eram confeccionadas a partir de fios de cobre com 1 mm de diâmetro.

Testes com a sonda

A fim de se comprovar a operacionalidade da sonda com relação à reprodutibilidade foram realizados alguns testes que serão brevemente reportados em algumas etapas a seguir. Foram utilizadas quatro sondas; a sonda completa, anteriormente descrita (I); a sonda completa porém sem revestimento (II) a sonda de cobre, sem revestimento (III) e a sonda de aço inox, sem revestimento (IV).

O procedimento para execução das medidas dos potenciais com as sondas (I, II, III e IV) foi o mesmo para todas, isto é, a sol. III foi utilizada em todos os

testes. Na sua realização utilizou-se o eletrodo de referência Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄, sat. Todas as ponteiros das sondas de Cu foram lixadas com lixa 600 e em seguida lavadas com água deionizada e secas com papel toalha. Na Tab.3.2.1 encontram-se os valores dos potenciais obtidos.

Tabela 3.2.1 Apresentação dos potenciais (mV) metal-solução para as quatro sondas (I, II, III, e IV) utilizando o eletrodo de referência Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄ sat..

sonda (I)	Sonda (II)	sonda (III)	sonda (IV)
-368mV	-302mV	-368mV	-280mV

Concluiu-se que os valores dos potenciais obtidos com as sondas (I), em torno de -368mV, e o da sonda (III), em torno de -368mV, são idênticos indicando desta forma que a sonda (I) teve um excelente revestimento, e a parte exposta é unicamente a do cobre já que os potenciais estão concordando. Já o potencial da sonda (II) e (IV) tem valores muito distintos, em torno de -302mV e -280mV, referente ao potencial da sonda sem isolamento e o potencial da sonda de aço. Com relação a estes valores nada pode ser afirmado devido a influência de dois materiais expostos, gerando um potencial misto com influência do potencial dos dois metais.

Foram realizados mais testes com a sonda de trabalho (I) com algumas soluções utilizadas como:

- sol. (A) composta por 0,024M de CuSO₄ e 0,1M de H₂SO₄ com uma força iônica de 0,346;

•sol. (B) composta por 0,1384M de H_2SO_4 apresentando apenas o efeito do ácido;

•sol. (C) composta por 0,0865M de $CuSO_4$ apresentando apenas o efeito do $CuSO_4$;

•sol. (D) composta por 0,1384M de K_2SO_4

Todas estas soluções apresentam força iônica semelhante à solução (A), isto é, de 0,346. A medida dos potenciais foi obtida com a ponteira da sonda lixada e sem lixar para que se pudesse observar o efeito da possível formação do óxido na reprodutibilidade das medidas. A seguir serão apresentados os valores de potencial obtidos no experimento citado.

Concluiu-se que as medidas dos potenciais, obtidas pelas duas metodologias, não diferiam significativamente indicando que a sonda poderia ser usada em regiões distintas, isto é, em regiões onde podiam estar ocorrendo processos de deposição ou de dissolução.

Tabela 3.2.2 Apresentação dos potenciais (mV) utilizando o eletrodo de referência $Hg/Hg_2SO_4/K_2SO_4$, sat. com as sondas (IL) lixadas e a (NL) não lixadas.

	sol.(A)	sol.(B)	sol.(C)	Sol.(D)
sonda (IL)	-367,0	-434	-332	-401
sonda (NL)	-366,5	-427	-331	-388

Este procedimento foi adotado devido ao fato de que, durante as medidas dos potenciais locais metal-solução, o elemento sensível da sonda comporta-se como uma das partículas podendo formar, provavelmente, uma camada de óxido.

Este óxido formado poderia alterar as suas características iniciais e consequentemente os valores dos potenciais medidos, mascarando os resultados.

Diante de tal incerteza, foram então realizados estes testes de fundo qualitativo, para verificar se realmente havia mudanças nos valores dos potenciais medidos.

Para verificar também a confiabilidade das medidas obtidas pela sonda (II) e sonda (I), comparou-se os valores experimentais dos potenciais de equilíbrio por ela obtidos com aqueles, ou pela Equação 2.1.22.

Para as sol.A e a sol.C, a uma temperatura de 23°C, calculou-se os valores teóricos dos potenciais de equilíbrio em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, obtendo-se valores de 292,1mV e 308,6mV, correspondente a -347,9 mV e -331,4 mV respectivamente, em relação ao eletrodo de sulfato mercurioso saturado (Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄, sat.), eletrodo de referência utilizado no presente estudo. Observa-se que os valores teóricos estão muito próximos aos obtidos experimentalmente, principalmente no caso da sol.C. Para a sol.A existe uma diferença em torno de ~20mV, muito provavelmente devido ao efeito do ácido.

3.2.1.2. Análise das soluções

Para o conjunto das soluções a serem utilizadas foram realizados alguns testes para a sua caracterização, como análises de Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA), eletrogravimetria, medida de condutividade iônica e estudos voltamétricos.

3.2.1.2.1. Análise por eletrogravimetria EAA e voltamétria

As medidas realizadas por eletrogravimetria ou EAA, tem como objetivo determinar a quantidade de cobre presente em cada solução antes, durante e depois de procedimento experimental típico. Como padrão para o íon cobre (Cu^{2+}), foi utilizado o seguinte resultado:

- 0,008M de CuSO_4 tem aproximadamente 509ppm de Cu/l;
- 0,016M de CuSO_4 tem aproximadamente 1016ppm de Cu/l e
- 0,024M de CuSO_4 tem aproximadamente 1525ppm de Cu/l.

Análise Eletrogravimétrica

Para a análise eletrogravimétrica foi utilizado um equipamento da marca Eberbach. Nesta técnica utilizou-se um volume de 100 ml da solução a ser analisada e dois eletrodos de platina sendo um cilíndrico de tela e outro de fio em espiral. Estes eletrodos eram previamente limpos em solução sulfonítrica, lavados em água deionizada em seguida em acetona e seco em estufa. O eletrodo de tela era pesado previamente em balança de 4 ½ dígitos. Em seguida, o eletrodo de tela era imerso na solução e polarizado negativamente, num potencial de redução do íon cobre na solução. O eletrodo de espiral de platina era girado a uma velocidade fixa para aumentar a condição de transporte de massa. Ao final do processo de redução dos íons cobre, o eletrodo de tela era removido, ainda polarizado, e então lavado em acetona, secado em estufa e pesado novamente. Pela diferença de peso calculava-se a concentração de íons cobre na solução. Esta medida era sempre feita em pares e feito uma média entre os valores calculados. Uma das vantagens desta técnica é que não havia a necessidade de diluição da solução, evitando erros experimentais.

Análise por EAA

Para esta análise utilizou-se um espectrofotômetro de absorção atômica Varian, modelo SpectrAA100, para análise da concentração do íon metálico no eletrólito. As soluções a serem analisadas eram diluídas até a faixa de detecção do aparelho. Isto significava diluições de até 1000 vezes.

Análise Voltamétrica

O estudo voltamétrico, realizado para cada uma das soluções, busca identificar valores do potencial de equilíbrio, potencial de redução do íon cobre e potencial de evolução do hidrogênio. Para a obtenção das voltametrias foi utilizado como eletrodo de trabalho o cobre, um contra- eletrodo de platina e o eletrodo de referência foi Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄, sat. O eletrodo de trabalho era previamente lixado em lixa 600.

3.2.1.2.2. Análise da Condutividade

As medidas das condutividades elétricas, realizadas para cada uma das soluções de trabalho escolhidas têm o objetivo de mostrar a influência da variação do íon cobre (Cu²⁺) e do íon hidrogênio (H⁺), através de medidas obtidas com um condutivímetro da Micronal utilizando-se uma cela cuja constante era de 10cm.S. A apresentação dos resultados para cada uma das soluções estão na Tabela 3.2.3.

Tabela 3.2.3 Apresentação dos valores das condutividades elétricas ($\Omega.m$)⁻¹ a T=22°C.

sol.(I)	sol.(II)	sol.(III)
8,32	8,45	8,65
sol.(IV)	sol.(V)	sol.(VI)
27,50	28,10	30,00
sol.(VII)	sol.(VIII)	sol.(IX)
45,70	46,80	47,20

3.2.2. Condições de operação do reator eletroquímico

3.2.2.1. Estabelecimento das vazões (Q)

Nesta etapa foram determinadas as vazões de trabalho para as condições de operação estabelecidas. Estas condições foram determinadas para as três distâncias entre as placas do cátodo e do ânodo, mencionadas anteriormente, estabelecendo assim três configurações para o reator.

Após a montagem deste reator há um preenchimento do mesmo com as partículas de cobre, previamente pesadas e limpas, até a altura de 0,063m (leito em repouso) em seguida ocorre a passagem do fluido (eletrólito), percolando as partículas. As vazões são selecionadas visando expansões correspondentes a 0%($\varepsilon=0,36$), 10%($\varepsilon=0,40$), 20%($\varepsilon=0,43$), 30%($\varepsilon=0,47$) e 40%($\varepsilon=0,50$).

As vazões são medidas na saída do reator, através da retirada de um volume em um tempo pré- estabelecido. Os resultados obtidos são mostrados em função das distâncias entre as placas cátodo e ânodo e das expansões, nas Tabela 3.2.4 a 3.2.8 apresentados no Apêndice D. Abaixo está mostrado um resultado típico.

Tabela 3.2.4 Apresentação dos resultados das vazões (Q) e velocidades (v) do eletrólito para o leito com 0% de expansão ($\epsilon=0,36$).

X(m)	0,019	0,024	0,029
Q(m ³ s ⁻¹)	35,41.10 ⁻⁶	44,92.10 ⁻⁶	54,52.10 ⁻⁶
v(ms ⁻¹)	2,33.10 ⁻²	2,33.10 ⁻²	2,35.10 ⁻²

3.2.2.2. Estabelecimento das densidades de correntes (i) utilizadas

A densidade de corrente (i) foi definida como sendo a relação entre a corrente aplicada ao sistema e a área, neste caso, da seção transversal da placa de cobre. Desta forma, a área está relacionado com as expansões do leito, isto é, para cada expansão 0% ($H_0=0,063\text{m}$), 10% ($H=0,069\text{m}$), 20% ($H=0,076\text{m}$), 30% ($0,082\text{m}$) e 40% ($H=0,088\text{m}$) haverá uma corrente correspondente.

Foram fixadas quatro densidades de correntes (i) baseados em dados utilizados na literatura como COEURET (1983) e PICKETT (1979), entre outros. A Tabela 3.2.9 apresenta um resumo de todas as correntes (I) aplicadas ao reator e as suas densidades de correntes (i).

Tabela 3.2.9 Apresentação dos valores das correntes I(A), suas densidades de corrente i (A.m⁻²) correspondentes a várias porosidades (ϵ).

i/(ϵ)	I(A)				
	0,36	0,40	0,43	0,47	0,50
694,4	3,50	3,83	4,22	4,56	4,90
892,8	4,50	4,92	5,42	5,85	6,28
1091,2	5,50	6,0	6,60	7,15	7,70
1289,7	6,50	7,11	7,84	8,46	9,0

3.2.3. Realização dos experimentos

3.2.3.1. Planejamento da corrida experimental

Neste trabalho, existem muitas variáveis envolvidas e, como consequência, uma grande quantidade de corridas experimentais. A seguir será detalhado como se deu o procedimento para se obter essas corridas.

Para cada configuração analisada, com relação a distância entre as placas do cátodo e ânodo, foram realizadas cento e oitenta corridas, devido às nove diferentes soluções, cinco variações na expansão e quatro na densidade de corrente. Como são três distintas distâncias, $X=0,019\text{m}$, $X=0,024\text{m}$ e $X=0,029\text{m}$, foram feitas um total de quinhentos e quarenta corridas.

Em cada uma destas corridas realizou-se um mapeamento (x, y e z) no leito para a execução das medidas dos potenciais.

- O tempo gasto para cada experimento foi estabelecido após vários estudos em laboratório, e ficou determinado os seguintes valores:

- $X = 0,019\text{m}$, contendo quarenta e cinco pontos experimentais o tempo gasto para a corrida é de aproximadamente 420s;

- $X = 0,024\text{m}$, contendo cinquenta e cinco pontos experimentais o tempo gasto é de aproximadamente 540s e

- $X = 0,029\text{m}$, contendo setenta pontos experimentais o tempo gasto é de aproximadamente 720s.

3.2.3.2. Corrida experimental

Para se obter as respostas desejadas (medidas de potenciais metal- solução locais, $E(x,y,z)$, concentrações das soluções, eficiência de corrente) a seguinte

seqüência de etapas foi adotada de maneira que as respostas desejadas fossem obtidas:

- a) preparação do eletrólito no volume desejado;
- b) montagem do reator na configuração desejada e posterior acoplamento deste à unidade experimental;
- c) abertura da válvula do "by- pass", acionamento da bomba e circulação da solução para sua perfeita homogeneização. Retirada de alíquota da solução para quantificação da sua concentração;
- d) ajuste da fonte de corrente elétrica de maneira que uma densidade de corrente pré-estabelecida seja fornecida;
- e) acoplamento dos contatos elétricos entre a fonte, eletrodos e multímetros;
- f) testes com a sonda e verificação do potencial do eletrodo de referência;
- g) abertura da válvula da linha principal fazendo-se com que o eletrólito seja admitido à célula eletroquímica e então uma medida da vazão na saída do reator era realizada;
- h) introdução das partículas, previamente limpas, fechamento da válvula do "by- pass" e controle da vazão do eletrólito até que fosse atingida a expansão de 40%, sendo esta interrompida logo em seguida, deixando as partículas se sedimentarem a fim de uma uniformização dos resultados e das condições fluidodinâmica;
- i) injeção gradual do eletrólito no reator, até se atingir a vazão correspondente a uma das expansões anteriormente fixadas;

j) encaixe da sonda em um suporte mecânico colocado no topo do reator, conexão do multímetro ou do registrador por meio de jacarés, à haste exposta da sonda e a um eletrodo de referência. Realizava-se a leitura do potencial de equilíbrio (E_{eq}) no interior do reator;

k) fornecimento de corrente elétrica ao sistema e início da cronometragem;

l) leitura periódica da temperatura da solução, da queda de voltagem na fonte;

m) controle permanente da temperatura. A temperatura da solução em todos os experimentos, foi mantida em torno de 22°C ($\pm 1,0^{\circ}\text{C}$) medida periodicamente através de um termômetro de mercúrio. Essa temperatura foi mantida constante através da utilização de garrafas plásticas tipo "pet" fechadas contendo gelo;

n) início das medidas da distribuição dos potenciais (x, y, z) dentro do leito por um tempo previamente estabelecido. Todos os potenciais foram medidos com relação ao eletrodo de referência de sulfato mercurioso saturado.;

o) interrupção da passagem de corrente elétrica e retirada de pequenos volumes de amostra de eletrólito (~110ml) para posterior análise de concentração de íons cobre por absorção atômica e eletrogravimetria;

p) nova medida do potencial de equilíbrio;

q) retirada do conjunto sonda eletrodo de referência, retirada das partículas e desmontagem do reator.

Depois de novamente montado na configuração desejada, solução corrigida e partículas limpas, sonda e eletrodos de referência aferidos iniciava-se então outro experimento.

3.2.4. Tratamento dos dados obtidos

Os dados experimentais obtidos foram tratados de maneira a ser possível a obtenção das variáveis respostas desejadas: medidas de sobrepotencial, taxa de reação e eficiência de corrente.

No caso de dados hidrodinâmicos vazão (Q), velocidade (v), porosidade (ϵ) estes foram utilizados para auxiliar no entendimento da cinética da reação.

3.2.4.1. Distribuição dos Sobrepotenciais (η)

O sobrepotencial local $\eta(x,y,z)$ dentro do reator foi obtido através dos dados experimentais do potencial metal- solução e do potencial do equilíbrio, obtido quando não esta havendo a passagem de corrente no leito, dito de circuito aberto, [VETTER (1967), BARD e FAULKNER (1982), HEITZ e KREYSA (1986) e GOODRIDGE e SCOTT (1995)]. Estas grandezas estão correlacionadas através da Equação 2.1.24

$$\eta(x,y,z) = (\phi_M - \phi_S)(I) - (\phi_M - \phi_S)(I = 0) \quad (2.1.24)$$

Onde:

$E(x,y,z) = (\phi_M - \phi_S)(I)$ = é o potencial metal-solução; uma medida fornecida diretamente pela sonda em uma determinado local delimitado por x, y e z (mV), quando da passagem de corrente;

$E(x, y, z) = (\phi_M - \phi_S)(I = 0)$ é o potencial metal-solução de equilíbrio, uma medida fornecida diretamente pela sonda em uma determinado local delimitado por x, y, e z (mV), quando não há passagem de corrente, circuito aberto.

Para cada uma das condições operacionais analisadas, foram obtidas dezenas de pontos experimentais. Estes pontos podem ser representados por planos formados por variação das alturas (z) e das espessuras (x).

Obtida a distribuição dos sobrepotenciais, para todas as condições, os resultados foram representados em gráficos, para uma interpretação do comportamento do reator em relação aos parâmetros: variações das coordenadas retangulares (x, y e z) do íon cobre (Cu^{2+}) e do ácido (H^+), expansão (ϵ), distância entre as placas cátodo e ânodo (X) e densidade de corrente (i).

3.2.4.2. Tratamento dos dados cinéticos

A partir de um balanço de massa em um sistema finito que engloba o reator e o reservatório de eletrólito chega-se à equação:

$$m_i(t) = m_i^R(t) - m_i^R(0) = -V_e(C_i(t) - C_i(0)) \quad (3.2.1)$$

onde:

$m_i(t)$ = 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 no instante t=0, (g);

V_e = volume do eletrólito, (l);

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

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

Pela Equação 3.2.1, supondo-se constante o volume do eletrólito se tem-:

$$\frac{dm_i(t)}{dt} = V_e \frac{dC_i(t)}{dt} \quad (3.2.2)$$

que permite o cálculo da taxa de reação.

Pela definição de eficiência de corrente se tem:

$$EC_i(t) = \frac{dm_i}{\left[\frac{M_i}{FZ_i} Idt \right]} = \frac{Z_i F}{M_i I} \left(V_e \frac{dC_i}{dt} \right) \quad (3.2.3)$$

que permite o cálculo da eficiência de corrente instantânea.

A eficiência de corrente média, em um intervalo de tempo Δt , é então dada por:

$$\langle EC_i \rangle = \frac{1}{\Delta t} \int_{t_0}^t EC_i(t) dt = - \frac{Z_i F}{M_i I} V_e \left(\frac{C_i(t) - C_i(t_0)}{t - t_0} \right) \quad (3.2.4)$$

Com os dados experimentais da concentração no reservatório em função do tempo, $C_i(t)$, obteve-se a taxa de deposição (Eq. 3.2.2) e eficiência de corrente (Eq. 3.2.4) que são as respostas desejadas, para uma dada configuração do reator.

Os valores das constantes eletroquímicas e das propriedades físicas e químicas da solução eletrolítica, das partículas e da matriz porosa que são utilizados nas equações apresentadas neste capítulo estão listados na tabela 3.2.10.

Tabela 3.2.10 Propriedades e constantes utilizadas nas equações apresentadas neste capítulo. Valores (●) obtidos de OLIVER E LACOSTE (1979).

Propriedades e Constantes	Valor
constante de Faraday (F)	96487A.s.mol ⁻¹
Números de elétrons envolvidos na reação (z)	2 elétrons
Massa molecular do íon cobre (M _{cu})	63,546g.mol ⁻¹
Viscosidade cinemática do eletrólito (ν)●	11.10 ⁻⁷ .m ² .s ⁻¹
coeficiente de difusão (D)●	6.10 ⁻¹⁰ m ² .s ⁻¹
Temperatura do eletrólito (T)	22°C ± 1°C
densidade do eletrólito (ρ)	1000kg.m ⁻³
Densidade das partículas que compõem a matriz porosa, no caso, cobre metálico (ρ _m)	8960Kgm ⁻³
Volume do eletrólito utilizado (Ve)	50litros (5.10 ⁻² m ³)
volume do eletrólito utilizado nas voltametrias (Vv)	0,250l
Diâmetro das partículas (dp)	1.10 ⁻³ m
número de Schmidt (Sc)●	1830
área superficial específica do sólido (am)	6000m ⁻¹
área do eletrodo utilizado na voltametria (Av)	1,5.10 ⁻⁵ ,
Porosidades utilizadas (ε)	0,36; 0,40; 0,43; 0,47 e 0,50