

CAPÍTULO 4

APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Este capítulo se inicia com a apresentação dos resultados obtidos através de um estudo do sistema metal/solução. Este estudo inicial teve a finalidade de caracterizar as soluções com relação ao seu comportamento eletroquímico. Em seguida, são apresentados os resultados obtidos referentes ao estudo da distribuição dos sobrepotenciais no reator eletroquímico. Este estudo teve como objetivo possibilitar uma melhor compreensão das reações no interior do reator, como a reação da redução do íon cobre, quando estiver ocorrendo mudanças na hidrodinâmica e na cinética.

No final deste capítulo é feito um levantamento dos resultados relacionados à cinética da reação no reator. São apresentados dados relativos à taxa de reação e à eficiência de corrente obtidos para o processo de redução do íon cobre nas soluções analisadas.

4.1. Estudo voltamétrico da reação de redução Cu^{2+} nas soluções

O estudo voltamétrico do sistema Cu/CuSO_4 , H_2SO_4 tem como um dos objetivos dar subsídio para a definição de um modelo de reação, que expresse a taxa de reação em função de diversos parâmetros. Isto requer o conhecimento dos passos da reação, da taxa com que elas ocorrem e do coeficiente de transporte de massa para as espécies ativas na solução.

A reação que ocorre, no caso, é a de redução do Cu^{2+} para Cu em solução de sulfato e H_2SO_4 . Para este caso, a reação de redução ocorre em dois passos, porém, com transferência simultânea das duas cargas [MATTSON e BOCKRIS (1962), STANKOVIC (1983) e HINATSU e FOULKES (1991)]. A reação global é, portanto:



Entretanto, uma outra reação, paralela, tem importância. É a de redução do H^+ .



Através de uma análise qualitativa dos voltamogramas das soluções comprova-se a ocorrência destas duas únicas reações e obtém-se o potencial de equilíbrio da reação $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$ para as diversas concentrações de íon cobre e H^+ . Também pôde ser observado o potencial de início das reações de redução do íon H^+ e de dissolução do cobre.

Num voltamograma típico, como o apresentado na Figura 4.1.1, observa-se que a reação de redução do íons cobre que, tem início a partir de um potencial de Equilíbrio ($E_{\text{eq.}}$) em -395,5mV.

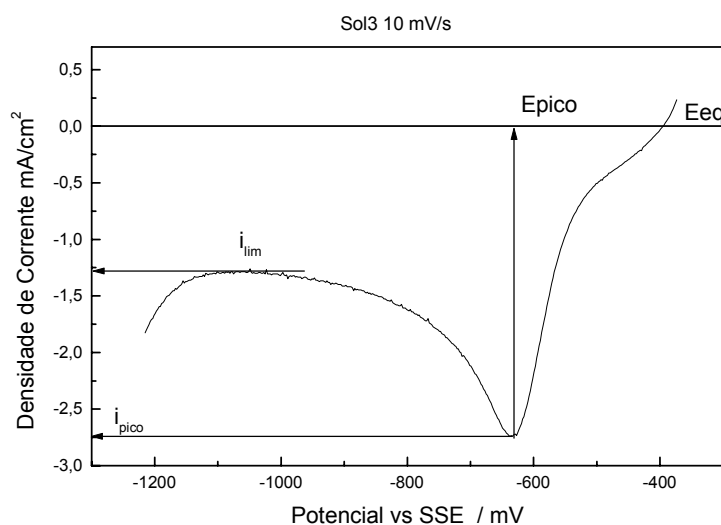


Figura 4.1.1 Voltamograma para o sistema Cu/ Cu_2SO_4 0,024M + H_2SO_4 0,1M obtido com uma velocidade de varredura de 10mV.s^{-1} . Solução mantida a 23°C .

Em seguida, observa-se um aumento acentuado da densidade de corrente aplicada no eletrodo até que se atinge um pico. Este ponto de pico é caracterizado por uma densidade de corrente de pico i_p ($-2,7\text{mA.cm}^{-2}$) e um potencial de pico E_p (-634mV).

Após o pico atinge-se uma região de patamar, indicando que a reação de redução do íons cobre esta controlada totalmente por transporte de massa. Nesta região de patamar pode ser obtido o valor da densidade de corrente limite i_{lim} ($-1,3\text{mA.cm}^{-2}$) para a reação de redução do Cu^{2+} .

Após esta região de patamar, começa a reação de redução do H^+ . Esta reação está evidenciada no voltamograma de branco das soluções, apresentada na Figura 4.1.2. Neste Voltamograma observa-se que só haverá reação significativa de redução do hidrogênio para potenciais mais negativos que -1.1 V vs SSE . Isto

significa um sobrepotencial de cerca de 0,68 V em relação ao potencial de equilíbrio da reação de redução de íons cobre que, para a sol. IX, é de cerca de -0,425 V vs SSE.

Este sobrepotencial obtido para a reação de redução do H^+ é, entretanto, menor que o esperado para o sobrepotencial de hidrogênio para o cobre numa solução de H_2SO_4 1M e uma densidade de corrente de $10^{-3} A.m^{-2}$ que é de 0,94 V vs EHN [LURIE (1975)].

Uma conclusão, baseada na curva voltamétrica, é que existem apenas duas reações a serem consideradas: A de redução do íon cobre e a de redução do H^+ .

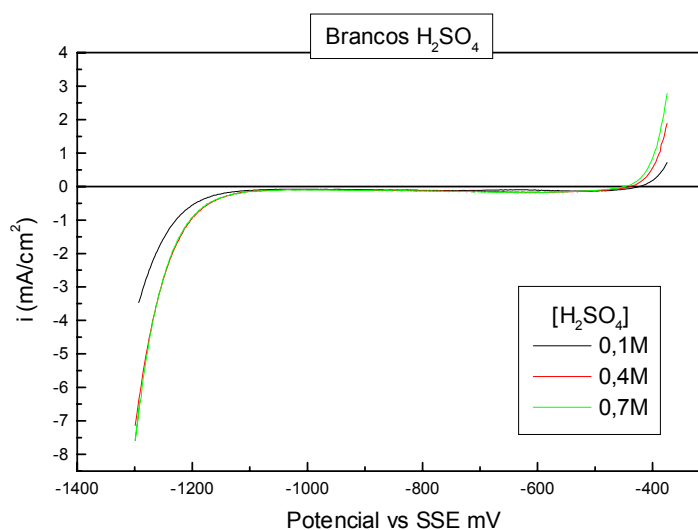


Figura 4.1.2 Voltamograma do sistema Cu/H_2SO_4 , para diversas concentrações de ácido, obtido com uma velocidade de varredura de $10mV.s^{-1}$. Solução mantida a $23^{\circ}C$.

4.1.1. Análise voltamétrica do sistema Cu/solução

Neste item são analisadas a influência da concentração de Cu^{2+} , de H^+ e da velocidade de varredura de potenciais na taxa de reação, potencial de equilíbrio (E_{eq}) e densidade de corrente limite de reação.

4.1.1.1. Variação da concentração de íons cobre

Nas Figs. 4.1.3 a 4.1.5 são apresentados os voltamogramas das soluções utilizadas apresentando o efeito da variação da concentração de íon cobre sobre a densidade de corrente de reação e dos potenciais de equilíbrio e de redução do H^+ .

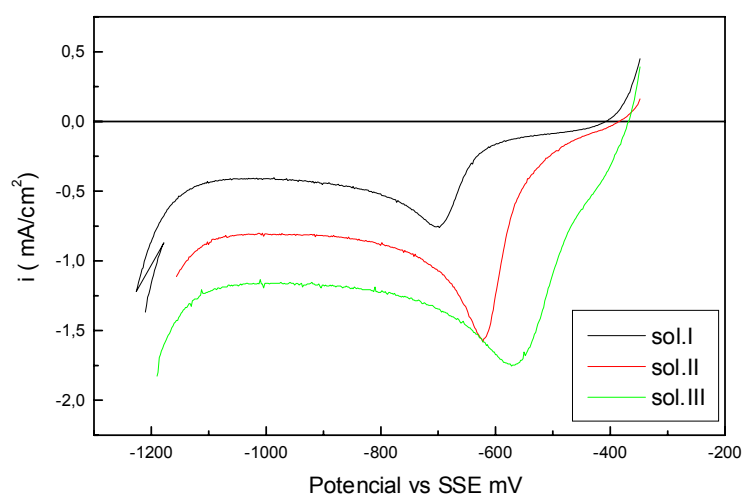


Figura 4.1.3 Voltamogramas do cobre nas soluções I, II e III para velocidade de varredura de 5mV.s^{-1} .

Nestes voltamogramas, observa-se uma sensível influência da variação da concentração do íon cobre sobre a taxa de reação. Este aumento da taxa de reação é acompanhado pelo aumento da densidade de corrente limite de reação.

O aumento da densidade de corrente limite e de pico também são verificados. Entretanto, não se observa influência significativa no potencial de início da reação de redução do H^+ que se mantém em torno de -1,1 V.

Observa-se também que, apenas para a menor concentração de ácido, há um deslocamento do potencial de equilíbrio para valores mais positivos, com o aumento da concentração de íons cobre, de acordo com a Equação de Nernst. Para as outras concentrações de ácido, a alteração no potencial de equilíbrio pode ser considerada desprezível.

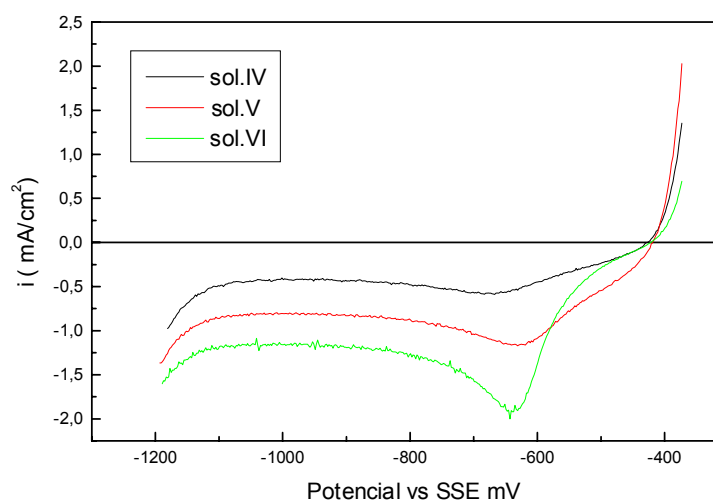


Figura 4.1.4 Voltamogramas do cobre nas soluções IV, V e VI para velocidade de varredura de 5mV.s^{-1} .

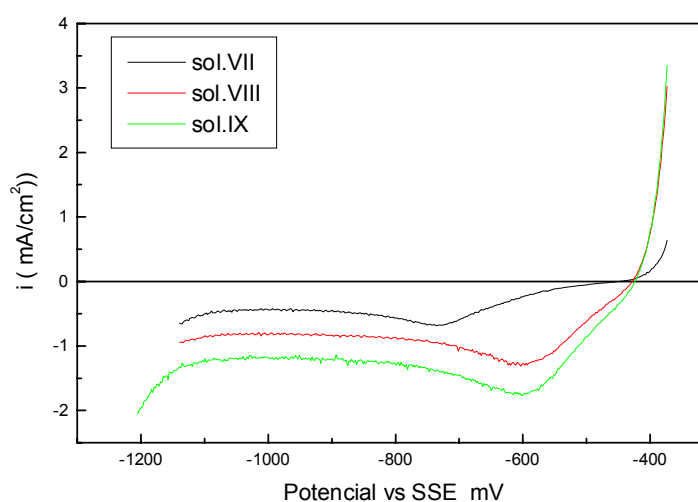


Figura 4.1.5 Voltamogramas do cobre nas soluções VII, VIII e IX para velocidade de varredura de $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

4.1.1.2. Variação da concentração de ácido

Com relação à influência da variação da concentração do ácido, para uma mesma concentração de íon cobre, não se observa alteração significativa nos voltamogramas, conforme verificado nas Figs.4.1.6-8.

Também não é observada alteração significativa na densidade de corrente limite de reação. Observa-se apenas um pequeno deslocamento do potencial de equilíbrio, para valores mais negativos, com o aumento da concentração de ácido.

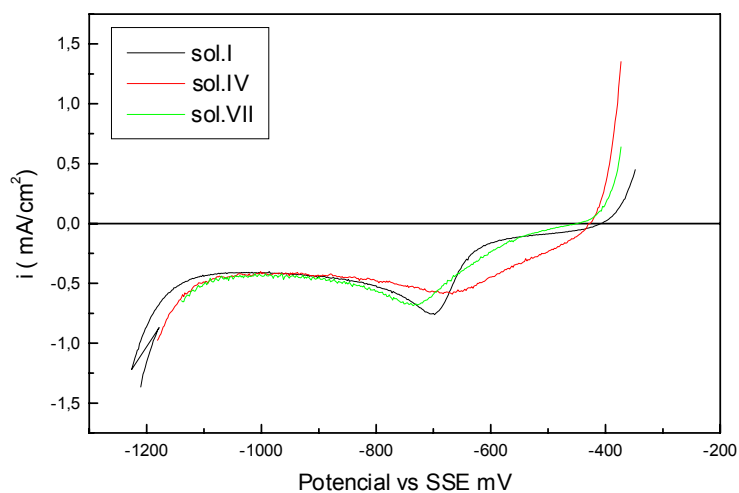


Figura 4.1.6 Voltamogramas do cobre nas soluções I, IV e VII para velocidade de varredura de $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

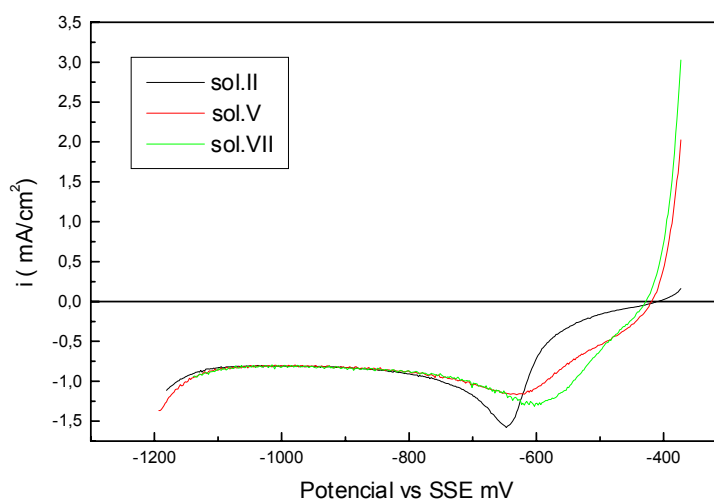


Figura 4.1.7 Voltamogramas do cobre nas soluções II, V e VII para velocidade de varredura de $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

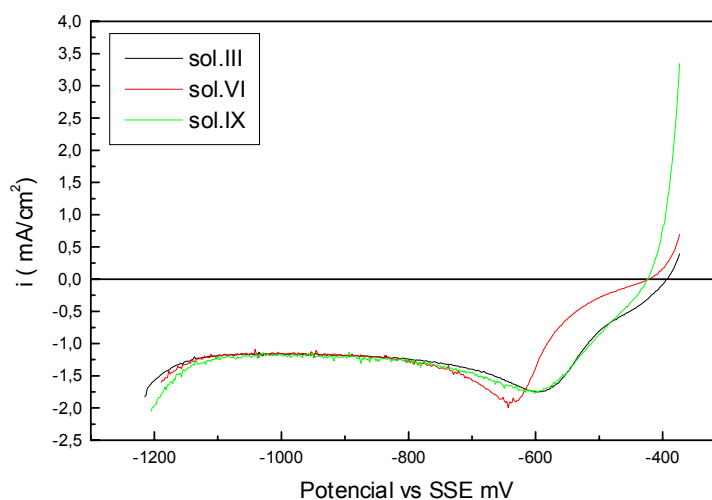


Figura 4.1.8 Voltamogramas do cobre nas soluções III, VI e IX para velocidade de varredura de $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

4.1.1.3. Potenciais de equilíbrio

Os valores de potenciais de equilíbrio obtidos para as diversas soluções estão apresentados na Tabela 4.1.1 abaixo. O valor do potencial de equilíbrio não depende da velocidade de varredura de forma que os valores apresentados nesta tabela são representativos para qualquer condição de transferência de massa. Este fato pode ser comprovado na Figura 4.1.9 em que se tem uma série de voltamogramas obtidos a diversas velocidades de varredura para a Sol.III.

Tabela 4.1.1 Potenciais de equilíbrio (mV) obtidos para as diversas soluções.

Sistema Cu/solução, velocidade de varredura de 5mV.s^{-1} .

sol.I	Sol.II	sol.III
-403	-383	-368
sol.IV	sol.V	sol.VI
-427	-423	-418
sol.VII	sol.VIII	sol.IX
-442	-429	-424

4.1.2. Estudo voltamétrico da sol.III

O estudo do comportamento eletroquímico do cobre na sol.III foi feito a fim de se calcular alguns parâmetros, como a densidade de corrente de troca i_0 a taxa de reação k_0 , o coeficiente de transporte de massa k_m e o coeficiente de transferência de carga α e se fazer um estudo comparativo entre os valores obtidos para um eletrodo sólido de disco com valores calculados para o leito particulado.

Para tanto foram obtidas diversas voltametrias, a várias velocidades de varredura, para a sol.III. Os voltamogramas obtidos estão apresentados na Figura 4.1.9.

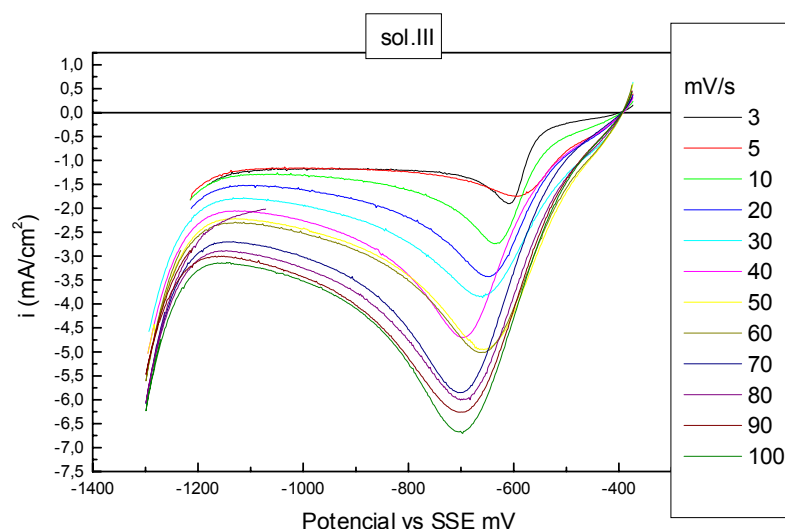


Figura 4.1.9 Voltamogramas do cobre na sol.III para diversas velocidades de varredura.

Nesta série de voltamogramas, observa-se a influência da velocidade de varredura v na densidade de corrente de redução do íon cobre. O potencial de equilíbrio não é dependente da velocidade de varredura e, portanto, não apresenta alterações, mantendo-se em $E_{\text{eq}} = -368 \text{ mV vs SSE}$.

A densidade de corrente de pico i_p aumenta e o potencial de pico E_p desloca-se para valores mais negativos com o aumento de v . A densidade de corrente limite também aumenta com v .

A variação do potencial e da densidade de corrente de pico com a variação de v pode ser melhor visualizada na curva apresentada na Figura 4.1.10. A linearidade da relação entre E_p e i_p indica que, na região de potenciais analisada, só está ocorrendo uma única reação que é a de redução do íon cobre. Entretanto,

observam-se duas regiões. Uma primeira, para E_p até -690 mV e uma segunda para E_p mais negativos que -690 mV.

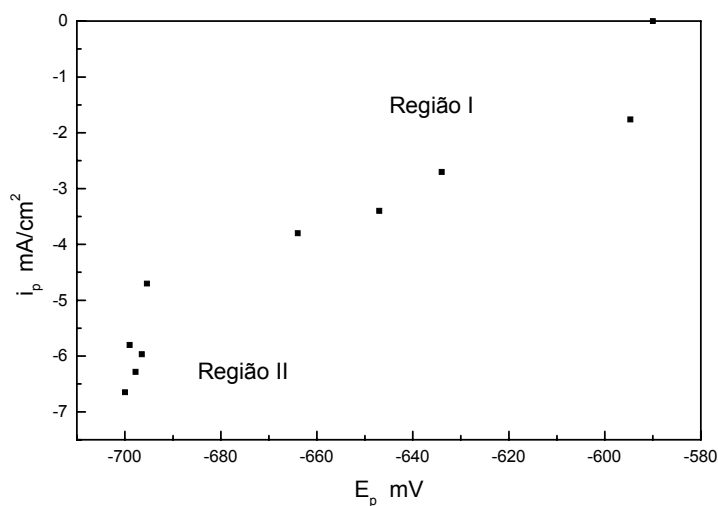


Figura 4.1.10 Variação da densidade de corrente de pico como o potencial de pico das voltametrias da sol.III, para diversas velocidades de varredura.

Uma outra análise que pode ser feita é a observação da variação do i_p com $v^{1/2}$. Esta análise permite obter informação acerca da reversibilidade da reação. Entretanto, tanto para caso da reação ocorrer de forma reversível quanto de forma irreversível, observa-se uma relação linear de $i_p \times v^{1/2}$.

Para o caso de uma reação totalmente reversível, segundo Bard e Faulkner [BARD E FAULKNER (1980)] :

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D_o^{1/2} v^{1/2} C_o^\infty \quad (4.1.3)$$

Já para o caso de uma reação ser totalmente irreversível,

$$i_p = (2,99 \times 10^5) n (\alpha n_\alpha)^{1/2} A C_o^\infty D_o^{1/2} \nu^{1/2} \quad (2.2.4)$$

onde:

ν = velocidade de varredura voltamétrica (mV/s) e

n_α = número de cargas envolvidas na reação do passo determinante.

A representação de i_p vs $\nu^{1/2}$ dá uma reta conforme apresentada na Figura.4.1.11.

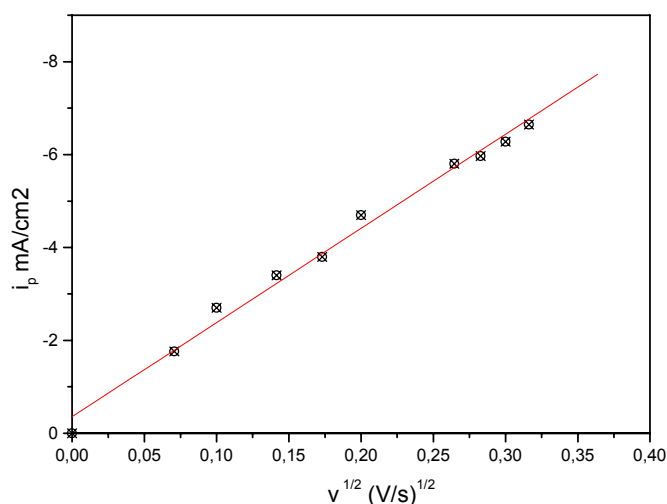


Figura 4.1.11 Representação de i_p vs $\nu^{1/2}$ para a sol.III.

Este comportamento, entretanto, é comum tanto para reações totalmente reversíveis quanto totalmente irreversíveis. Com a representação de E_p vs ν , pode ser possível se obter melhores conclusões. Quando a reação for reversível, o E_p não depende da velocidade de varredura e, portanto, permanece constante. Já para

reações irreversíveis, está previsto uma variação de $-(30(\alpha n)^{-1})$ mV por década de velocidade de varredura.

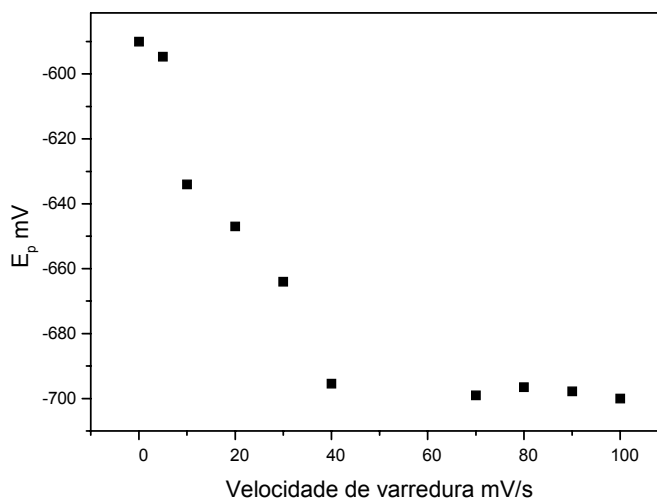


Figura 4.1.12 Representação da variação do potencial de pico com a velocidade de varredura sol.III.

Com a variação do potencial de pico com o logaritmo da velocidade de varredura, apresentada na Figura 4.1.13, torna-se mais definida uma relação linear entre E_p e o logaritmo da velocidade de varredura.

Outra observação que pode ser feita é com relação à variação da densidade de corrente limite com a velocidade de varredura. Neste caso tem-se uma relação linear entre i_{lim} e v , conforme observado na Figura 4.1.14.

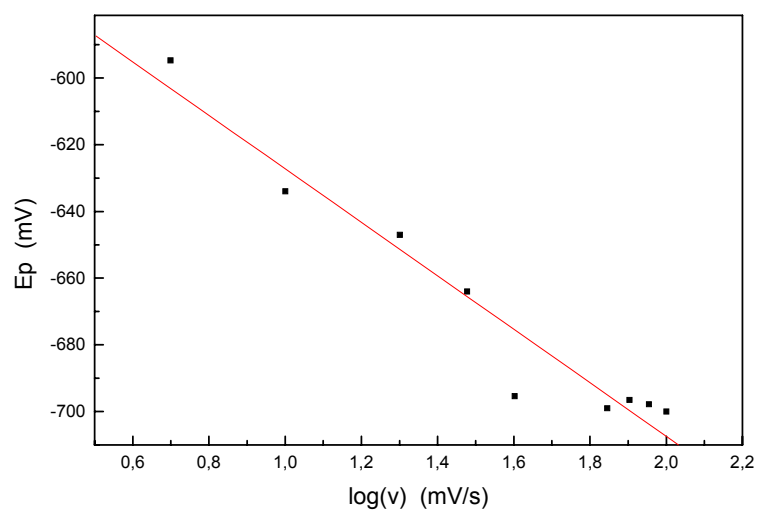


Figura 4.1.13 Representação da variação do potencial de pico contra $\log(v)$ para a sol.III.

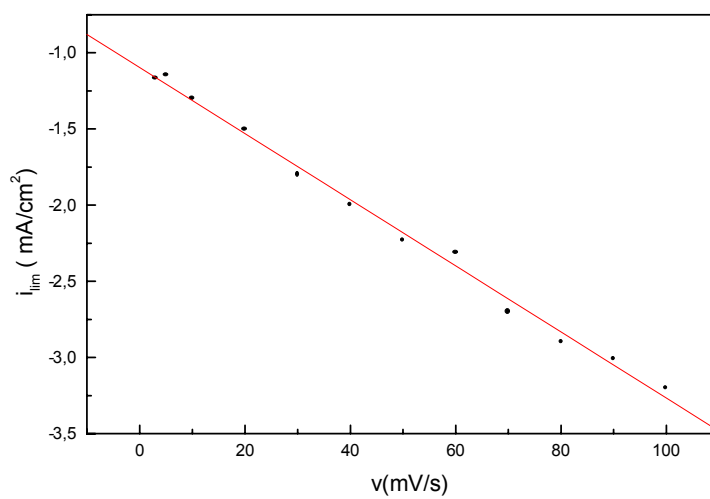


Figura 4.1.14 Variação da densidade de corrente limite de reação com a velocidade de varredura para a sol.III.

4.2. Apresentação da distribuição dos sobrepotenciais no reator de leito particulado (RLP)

Nesta seção serão apresentadas as medidas dos sobrepotenciais, para uma análise do comportamento do reator, com relação à redução do íon cobre, tendo como parâmetros as condições hidrodinâmicas, expansão (ϵ), distância entre as placas X (m), concentração do ácido (H^+) e do íon cobre (Cu^{+2}) e a densidade de corrente i (Am^{-2}). Serão também apresentados resultados referentes à realização de medidas experimentais com relação a: direção da largura do leito (y/Y), direção do escoamento do eletrólito (z/Z) e na direção do fluxo de corrente (x/X). Para tanto, a seguir, serão apresentadas os locais no Reator de Leito Particulado (RLP) onde foram realizadas as medidas.

4.2.1. Localização dos pontos experimentais obtidos

A localização dos pontos experimentais, selecionados para o estudo do reator, estão coordenados em relação à: espessura do leito representado por (x/X), direção do fluxo do eletrólito, representado por (z/Z) e largura do reator representado por (y/Y), onde x , y , e z são as coordenadas da posição de medida e, X a espessura do leito, Y a largura do leito e Z a altura total do leito.

Na direção do fluxo de corrente (x/X) foram analisadas as posições de acordo com a distância entre os eletrodos (X) escolhida, onde:

- para a distância X igual a 0,019m foram analisadas nove posições x/X : 0 (na vizinhança do cátodo); 0,157; 0,263; 0,368; 0,473; 0,578; 0,684; 0,789 e 0,894 (na vizinhança do diafragma);

- para a distância X igual a 0,024m foram analisadas onze posições x/X : 0 (na vizinhança do cátodo); 0,125; 0,208; 0,291; 0,375; 0,458; 0,541; 0,625; 0,708; 0,791 e 0,875 (na vizinhança do diafragma); e

- para a distância X igual a 0,029m foram analisadas quatorze posições x/X : 0 (no cátodo); 0,103; 0,172; 0,241; 0,310; 0,379; 0,448; 0,517; 0,586; 0,655; 0,724; 0,793; 0,862 e 0,931 (na vizinhança do diafragma).

A grande quantidade de medidas realizadas na direção do fluxo de corrente, espessura X , foi decorrente desta ser a região onde provavelmente, a reação do íon cobre ocorre, e, portanto, sendo de fundamental importância ter nesta região os valores dos potenciais correspondentes a sua localização.

No sentido do escoamento do eletrólito, (z/Z) os pontos experimentais obtidos para cada condição analisada encontram-se distribuídos igualmente em cinco alturas diferentes, onde:

- uma logo acima do distribuidor, referente à parte inferior do leito ($z/Z=0$);
- outra no topo do leito, onde termina o leito de partículas ($z/Z=1,0$);
- na região central do reator ($z/Z=0,5$) e
- as outras duas em regiões intermediárias entre o centro e as partes inferior e superior, respectivamente ($z/Z=0,25$ e $z/Z=0,75$).

No sentido do comprimento do reator (y) foram analisadas sete posições e elas são da borda esquerda para a direita $y/Y= 0,012$ (borda esquerda); 0,175; 0,337; 0,5 (no centro); 0,662; 0,825 e 0,987 (borda direita).

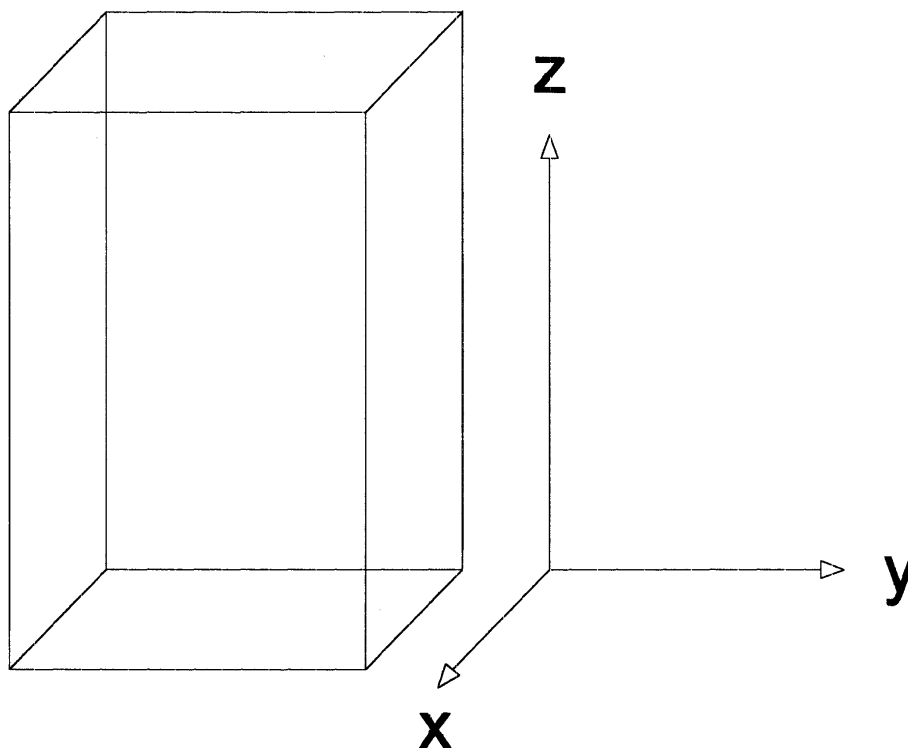


Figura 4.2.1 Visão esquemática da localização dos pontos experimentais, onde obteve-se o potencial metal-solução ($E(x,y,z)$).

4.2.2. Verificação da influência da posição (y/Y) nas medidas do sobrepotencial (η)

A seguir, serão apresentados alguns dados experimentais com relação à medida da distribuição dos sobrepotenciais (η) tendo como variável a posição ao longo da largura do reator (y) a fim de verificar a sua influência.

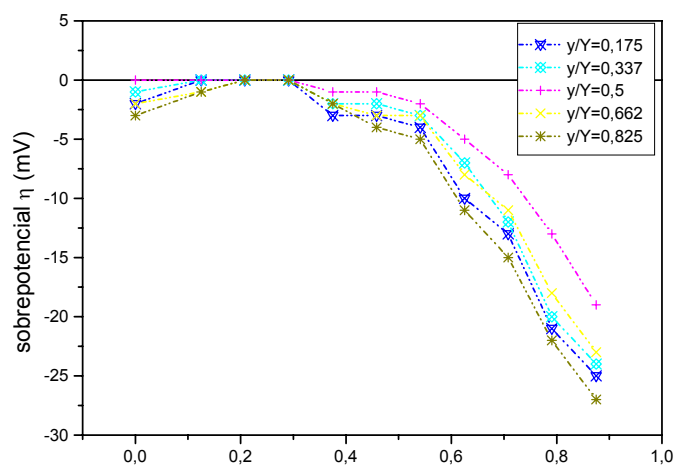
As Figuras 4.2.2 a 4.2.5 mostram os gráficos dos sobrepotenciais (η), pertinentes às posições na largura do leito (y/Y), em função das posições entre o cátodo e ânodo (x/X).

Os pontos experimentais selecionados, e que foram utilizados para a construção dos gráficos nas figuras, se referem à sol.III, para duas expansões do leito, correspondendo às porosidades de $\varepsilon=0,36$ e $\varepsilon=0,50$, e com uma distância entre as placas de $X=0,024\text{m}$. Em cada figura mostram-se duas curvas a) e b) referentes às densidades de corrente de $694,4\text{A.m}^{-2}$ e $1289,7\text{A.m}^{-2}$, respectivamente.

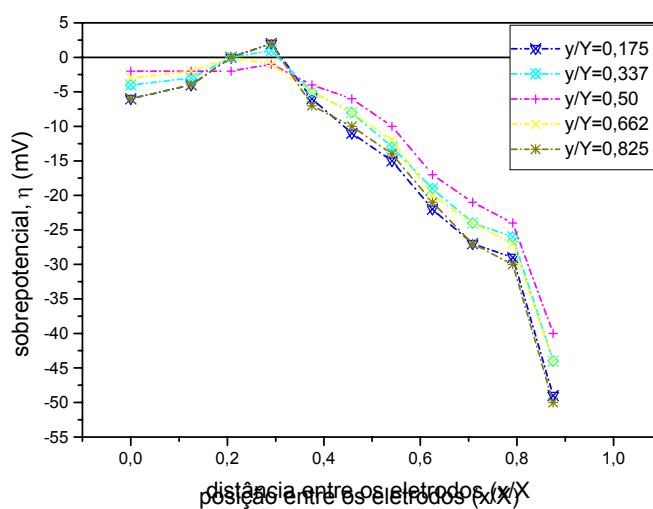
As medidas experimentais foram realizadas na região central do leito, isto é, com relação a altura de $z/Z=0,5$.

Observa-se, nas condições apresentadas nas Figuras. 4.2.2 a 4.2.3, que a medida que se distancia da região central ($y/Y=0,50$), os dados dos sobrepotenciais apresentam uma simetria com muito pouca dispersão dos mesmos.

As Figuras 4.2.4 e 4.2.5 apresentadas a seguir, mostram os resultados obtidos nas regiões de bordas do reator. Observam-se, neste caso, grandes dispersões dos dados experimentais indicando a interferência do efeito das bordas nas mesmas. Desta forma, decidiu-se realizar as medidas longe do efeito das mesmas, isto é, na região central do leito ($y/Y=0,5$).

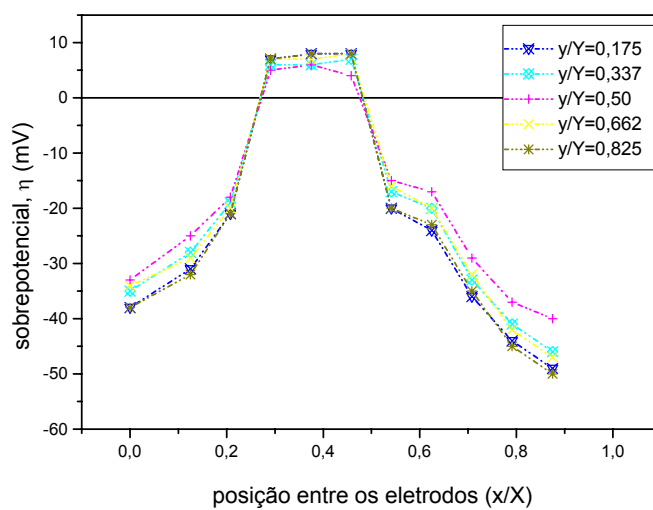


(a)

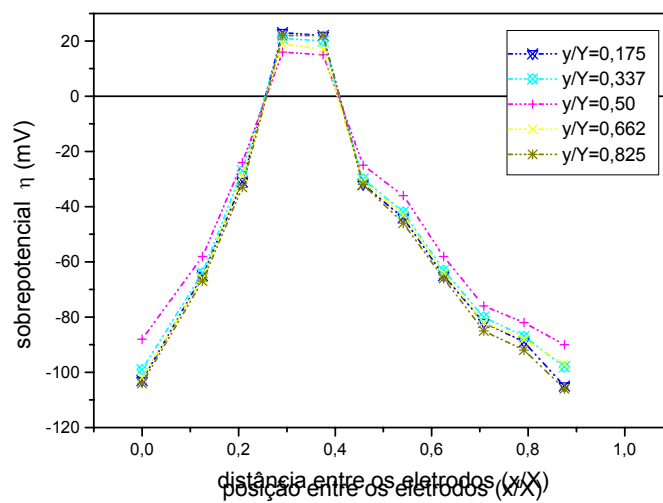


(b)

Figura 4.2.2 Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) para vários (y/Y). Condições operacionais: $X=0,024\text{m}$, $v=0,023\text{ms}^{-1}$, $\varepsilon=0,36$, $T=22^\circ\text{C}$ (a) $i=694,4\text{A.m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$.

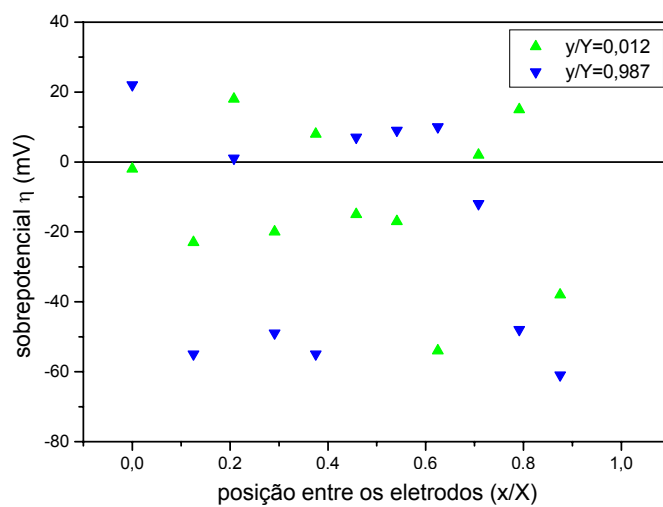


(a)

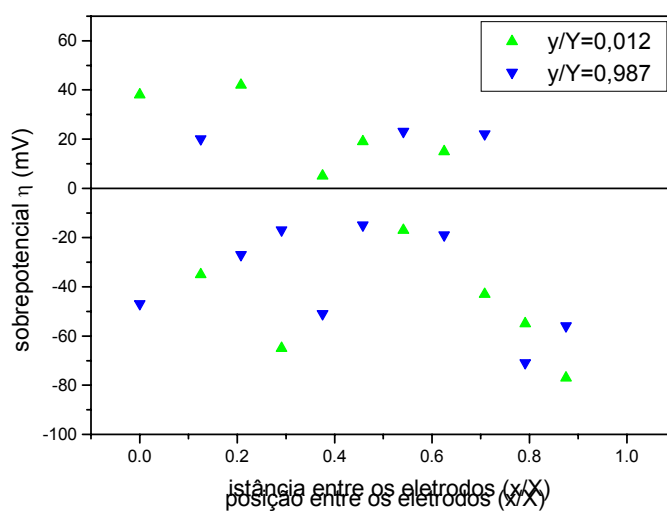


(b)

Figura 4.2.3 Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) para vários (y/Y) . Condições operacionais: $X=0,024\text{m}$, $v=0,098\text{m.s}^{-1}$, $\epsilon=0,50$, $T=22^\circ\text{C}$ (a) $i=694,4\text{A.m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$.

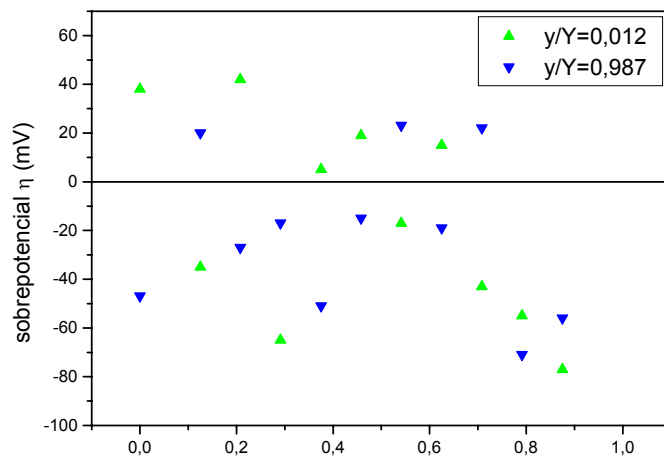


(a)

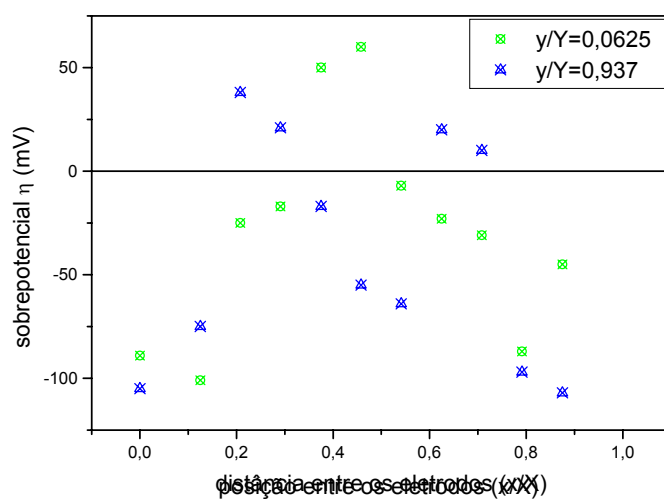


(b)

Figura 4.2.4 Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) para $y/Y=0,012$ e $y/Y=0,987$. Condições operacionais: $X=0,024\text{m}$, $v=0,023\text{m.s}^{-1}$, $T=22^\circ\text{C}$, $\varepsilon=0,36$ (a) $i=694,4\text{A.m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$.



(a)



(b)

Figura 4.2.5 Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) para $y/Y=0,012$ e $y/Y=0,987$. Condições operacionais: $X=0,024\text{m}$, $v=0,098\text{m.s}^{-1}$, $T=22^\circ\text{C}$, $\varepsilon=0,50$ (a) $i=694,4\text{A.m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$.

4.2.3. Verificação da influência da posição (z/Z) nas medidas do sobrepotencial (η).

Nesta seção serão avaliados os efeitos da passagem do eletrólito no interior do reator (z/Z) nas medidas dos sobrepotenciais para algumas das condições experimentais estudadas.

As Figuras 4.2.6 a 4.2.16 mostram os gráficos da distribuição dos sobrepotenciais (η) referentes às posições na altura do leito (z/Z) em função das posições entre cátodo e o ânodo (x/X). Os parâmetros estudados foram a densidade de corrente i ($A.m^{-2}$), a porosidade (ϵ) e a espessura do leito X (m). Esta análise foi feita para todas as soluções do trabalho (sol.I a IX).

Para o desenvolvimento deste trabalho optou-se por realizar medidas na região central do leito, isto é, com relação à largura em $y/Y=0,5$.

Os gráficos apresentados nas Figuras 4.2.6 e 4.2.7. mostram a distribuição dos sobrepotenciais em função da posição (x/X), tendo como parâmetros a porosidade e a espessura do leito.

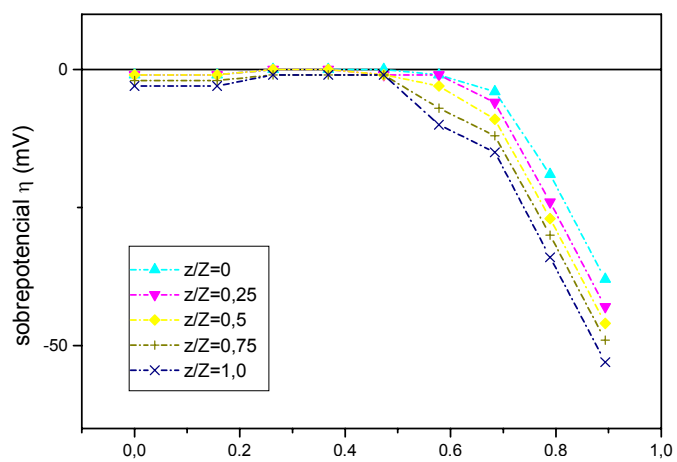
Os gráficos apresentados nas Figuras 4.2.8 a 4.2.10, para diferentes soluções (II, III e a IV), mostram a distribuição dos sobrepotenciais em função da posição (x/X), tendo como parâmetros a porosidade do leito e a distância entre as placas do cátodo e do ânodo.

Os gráficos apresentados nas Figuras 4.2.11 a 4.2.14, para diferentes soluções (V, VI, VII e a VIII), mostram a distribuição dos sobrepotenciais em

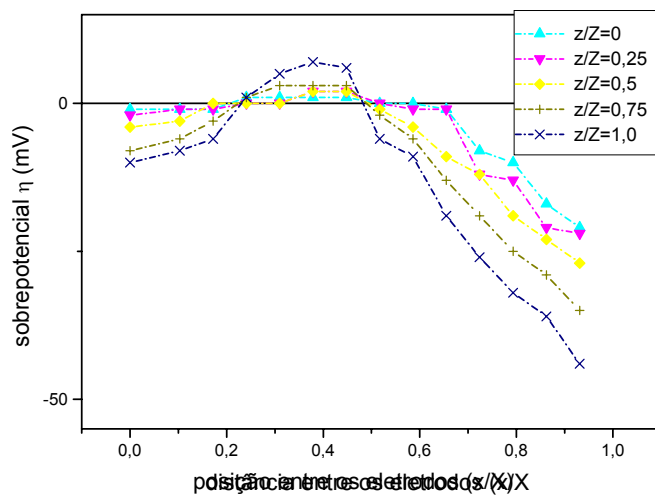
função da posição (x/X), tendo como parâmetros a densidade de corrente i ($A.m^{-2}$) e espessura do leito (X).

Os gráficos apresentados nas Figuras 4.2.15 e 4.2.16, mostram a distribuição dos sobrepotenciais em função da posição (x/X), tendo como parâmetros a espessura do leito (X).

Observa-se, para todas as condições, que há um deslocamento do sobrepotencial para valores mais negativos a medida que z/Z tende a 1, isto é, quando se aproxima da região de saída do reator (topo do leito), que é um indicativo de que a concentração de cobre no eletrólito esta diminuindo durante a sua passagem no interior do reator, conforme observado também por STORCK et alii (1982) e ENRIQUEZ- GRANADOS et alii (1982).

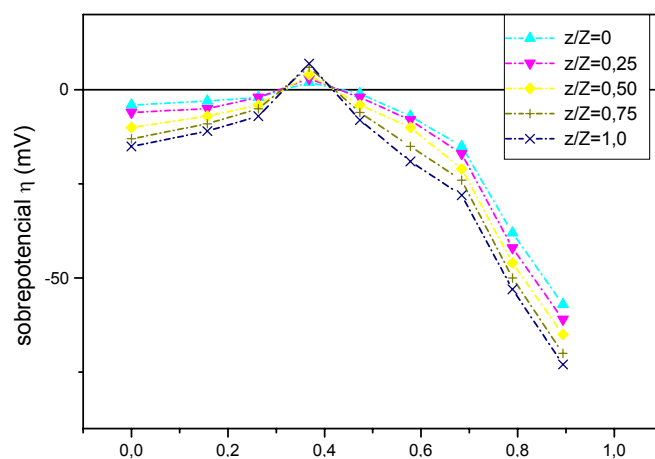


(a)

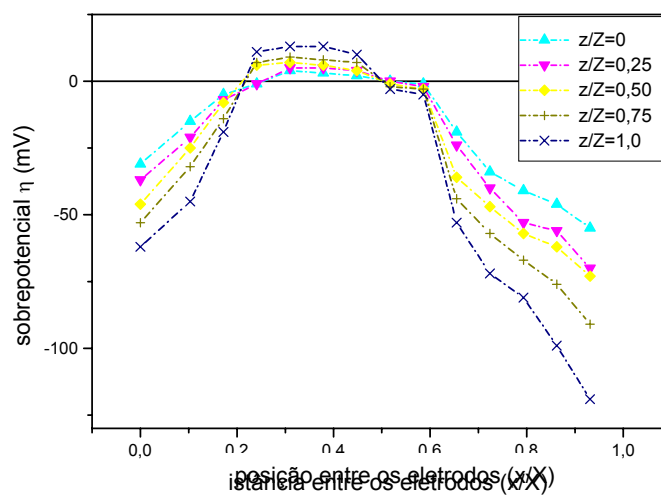


(b)

Figura 4.2.6 Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) para (z/Z) . Condições operacionais; sol.I, $v=0,023\text{m.s}^{-1}$, $i=694,4\text{A.m}^{-2}$, $\varepsilon=0,36$, $T=22^\circ\text{C}$ (a) $X=0,019\text{m}$ e (b) $X=0,029\text{m}$.

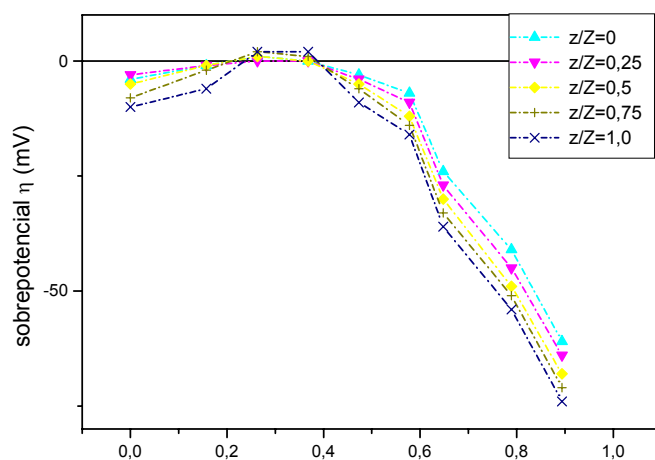


(a)

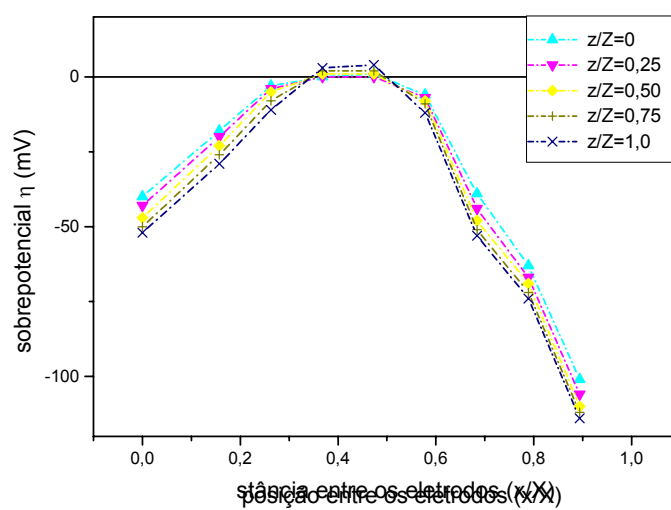


(b)

Figura 4.2.7 Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) para alturas (z/Z). Condições operacionais; sol.I, $v=0,098\text{m.s}^{-1}$, $i=694,4\text{A.m}^{-2}$, $\varepsilon=0,50$, $T=22^\circ\text{C}$ (a) $X=0,019\text{m}$ e (b) $X=0,029\text{m}$.

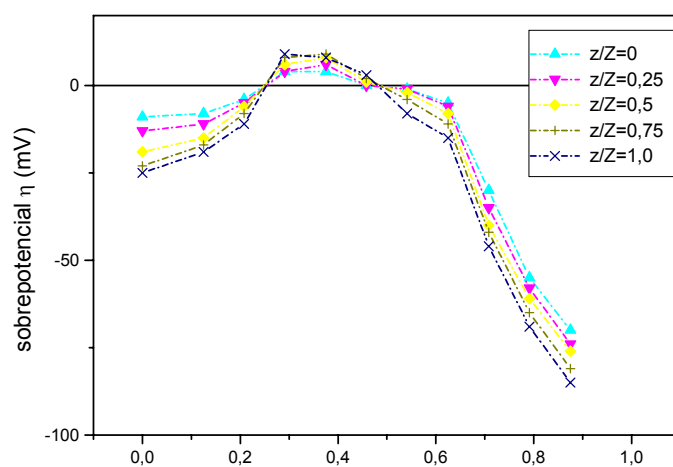


(a)

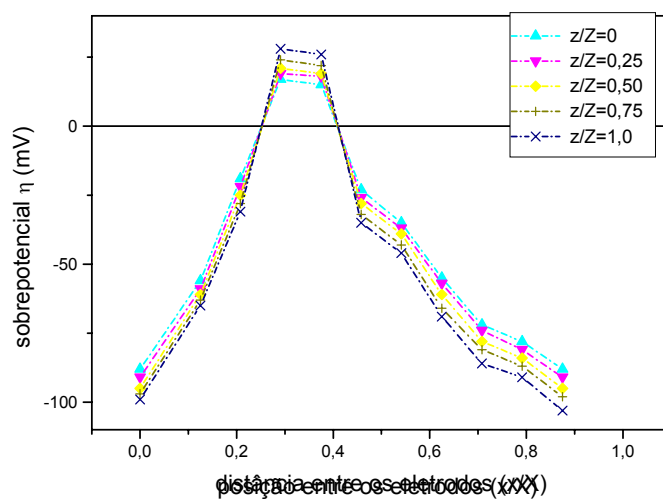


(b)

Figura 4.2.8 Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) para (z/Z) . Condições operacionais; sol.II, $X=0,019\text{m}$, $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$, $T=22^\circ\text{C}$ (a) $v=0,070\text{ m.s}^{-1}$, $\varepsilon=0,43$ e (b) $v=0,098\text{ m.s}^{-1}$, $\varepsilon=0,50$.

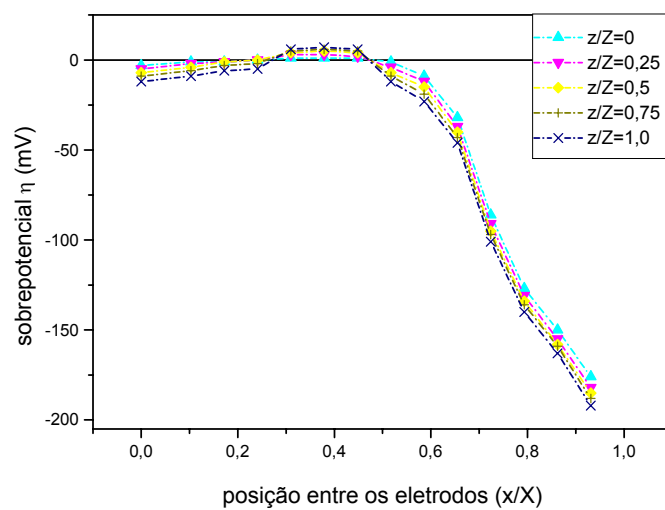


(a)

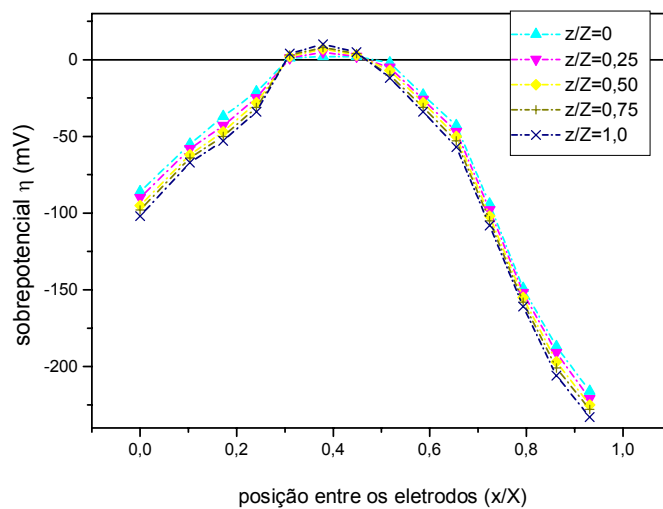


(b)

Figura 4.2.9 Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) para (z/Z) . Condições operacionais; sol.III, $X=0,024\text{m}$, $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$, $T=22^\circ\text{C}$ (a) $v=0,070\text{ m.s}^{-1}$, $\varepsilon=0,43$ e (b) $v=0,098\text{ m.s}^{-1}$, $\varepsilon=0,50$.

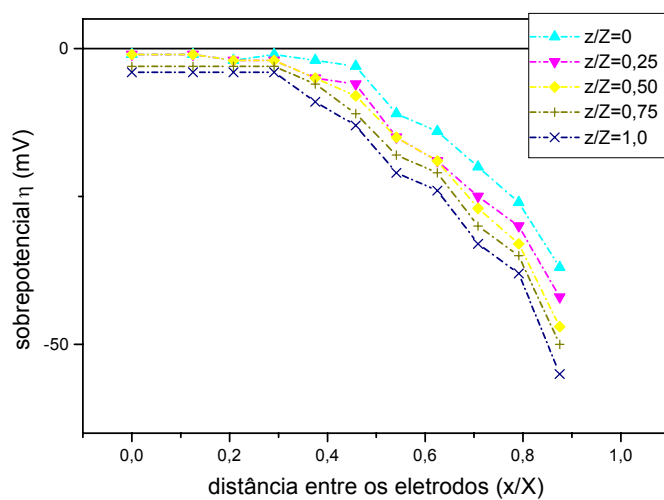


(a)

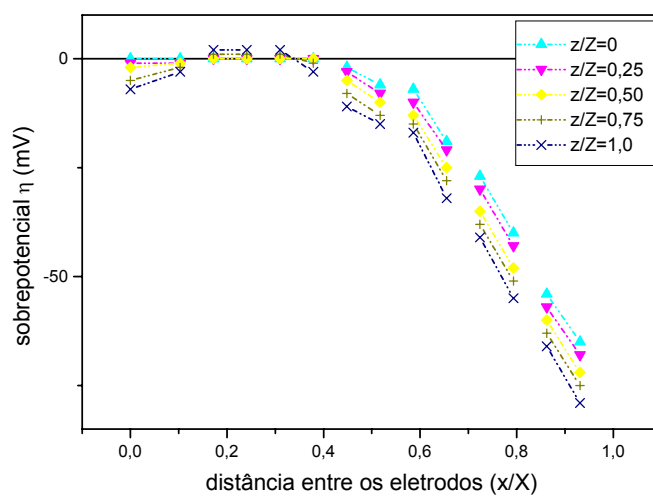


(b)

Figura 4.2.10 Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) para (z/Z). Condições operacionais; sol.IV, $X=0,029\text{m}$, $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$, $T=22^\circ\text{C}$ (a) $v=0,070\text{ m.s}^{-1}$, $\varepsilon=0,43$ e (b) $v=0,098\text{ m.s}^{-1}$, $\varepsilon=0,50$.

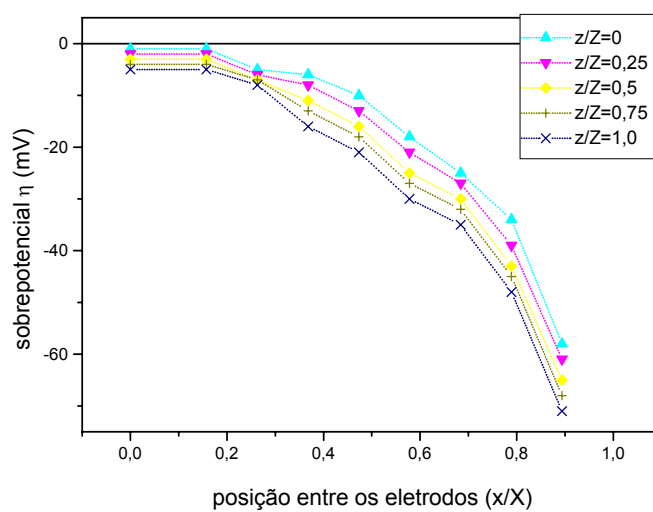


(a)

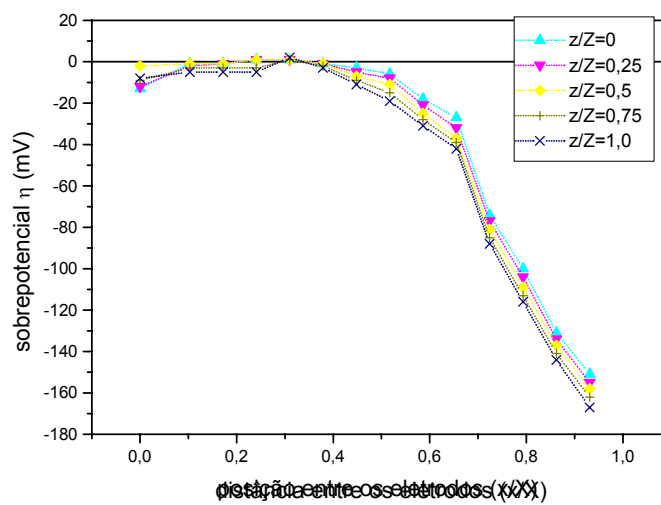


(b)

Figura 4.2.11 Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) para (z/Z) . Condições operacionais; sol.V, $v=0,023 \text{ m.s}^{-1}$, $\varepsilon=0,36$, $i=694,47 \text{ A.m}^{-2}$, $T=22^\circ\text{C}$ (a) $X=0,024\text{m}$ e (b) $X=0,029\text{m}$.

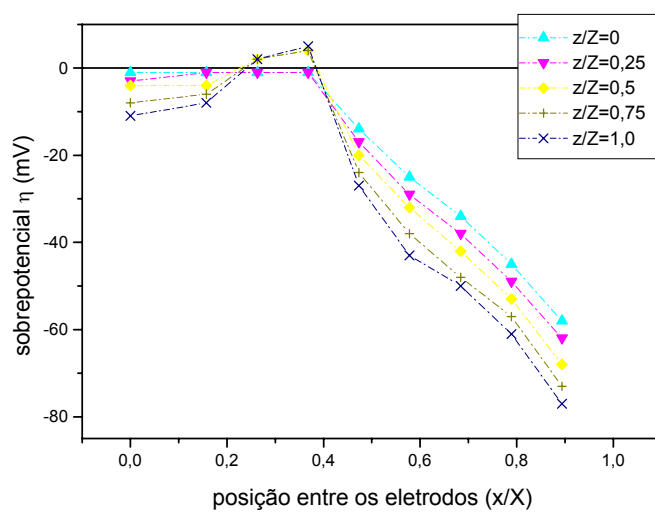


(a)

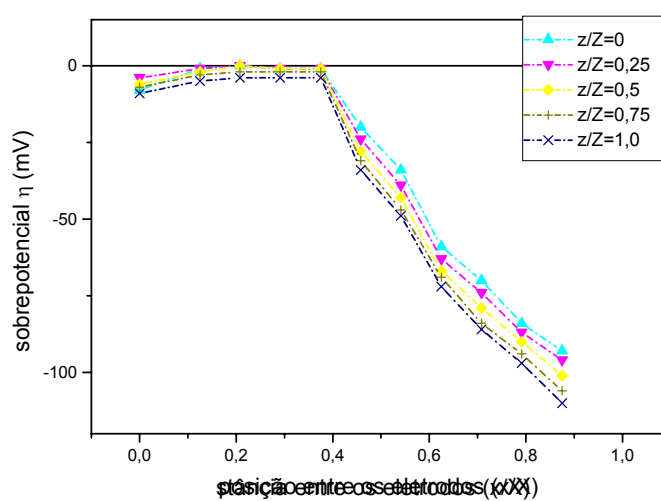


(b)

Figura 4.2.12 Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) para (z/Z). Condições operacionais; sol.VI, $v=0,023 \text{ m.s}^{-1}$, $\varepsilon=0,36$, $T=22^\circ\text{C}$, $i=1289,7 \text{ A.m}^{-2}$ (a) $X=0,019\text{m}$ e (b) $X=0,029\text{m}$.

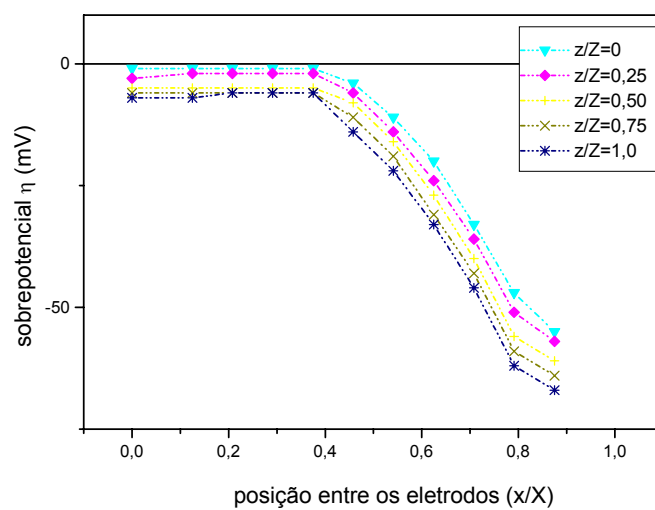


(a)

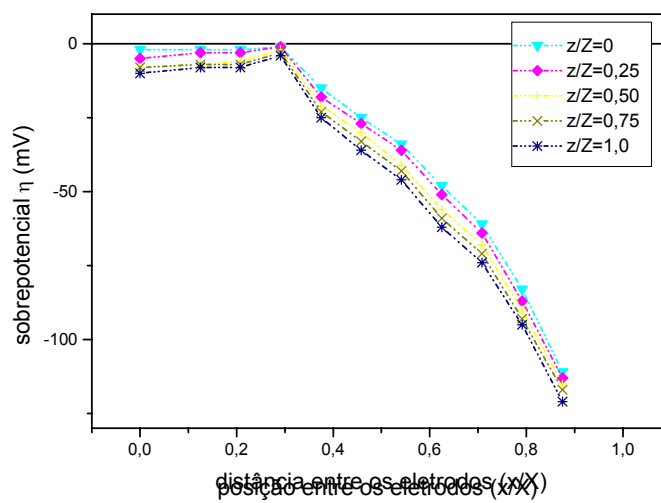


(b)

Figura.4.2.13 Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) para (z/Z). Condições operacionais; sol.VII, $v=0,023 \text{ m.s}^{-1}$, $\varepsilon=0,36$, $T=22^\circ\text{C}$, $i=1289,7 \text{ A.m}^{-2}$ (a) $X=0,019\text{m}$ e (b) $X=0,024\text{m}$.

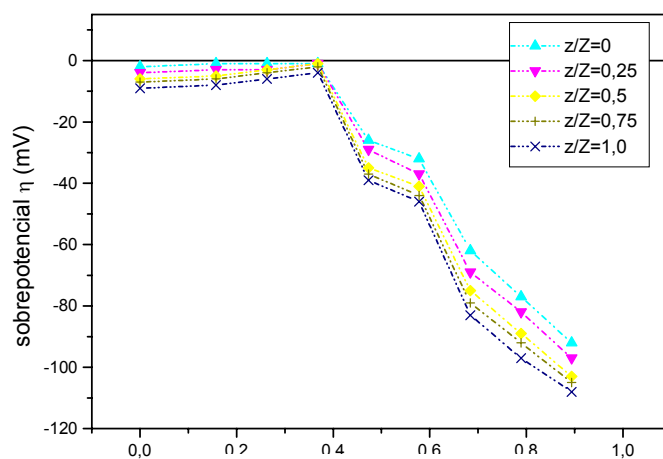


(a)

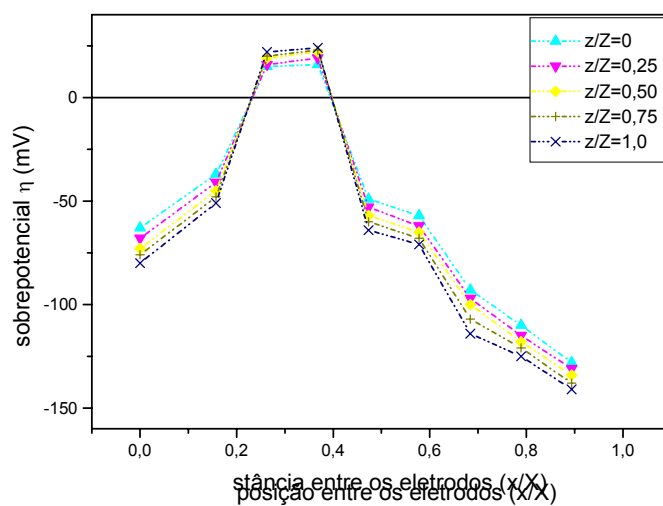


(b)

Figura 4.2.14 Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) para (z/Z). Condições operacionais; $X=0,024\text{m}$, sol.VIII, $v=0,023\text{ m.s}^{-1}$, $\varepsilon=0,36$, $T=22^\circ\text{C}$ (a) $i=694,4\text{A.m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$.

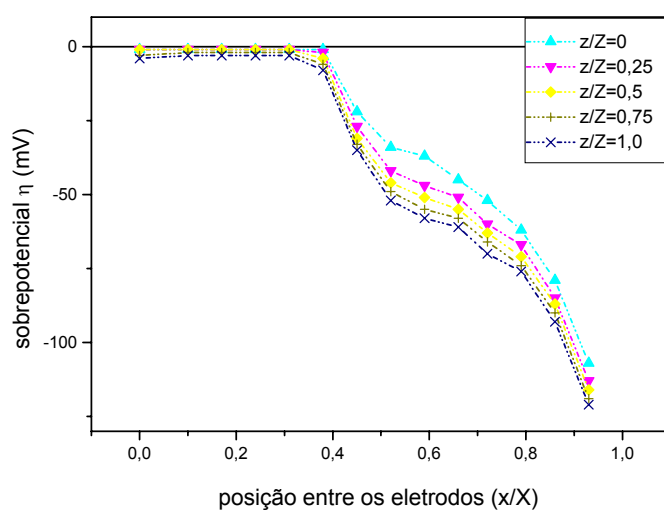


(a)

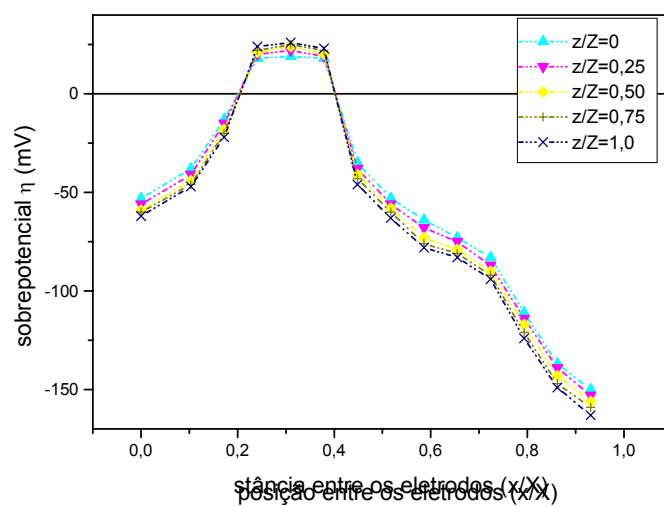


(b)

Figura 4.2.15 Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) para (z/Z) . Condições operacionais; $X=0,019\text{m}$, sol.IX, $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$, $T=22^\circ\text{C}$ (a) $v=0,023\text{ m.s}^{-1}$, $\varepsilon=0,36$ e (b) $v=0,098\text{ m.s}^{-1}$, $\varepsilon=0,50$.



(a)



(b)

Figura 4.2.16 Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) para (z/Z). Condições operacionais; $X=0,029\text{m}$, sol.IX, $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$, $T=22^\circ\text{C}$ (a)

$v=0,023\text{m.s}^{-1}$, $\varepsilon=0,36$ e (b) $v=0,098\text{m.s}^{-1}$, $\varepsilon=0,50$.

4.2.4. Verificação da influência da porosidade (ϵ) do leito no sobrepotencial (η)

A seguir, mostra-se a influência da porosidade (ϵ), na distribuição do sobrepotencial, para as condições experimentais aqui estudadas sendo, porém, representadas apenas algumas destas condições.

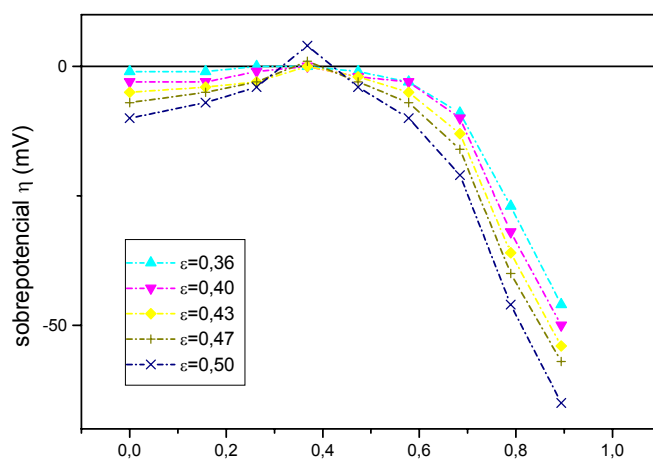
As Figuras 4.2.17 a 4.2.32 mostram, os gráficos referentes às soluções, sol.I, sol.III, sol.V, sol.VII e sol.IX em função da posição (x/X).

Em cada figura são apresentadas duas curvas a) e b), referindo-se as condições de densidades de correntes utilizadas.

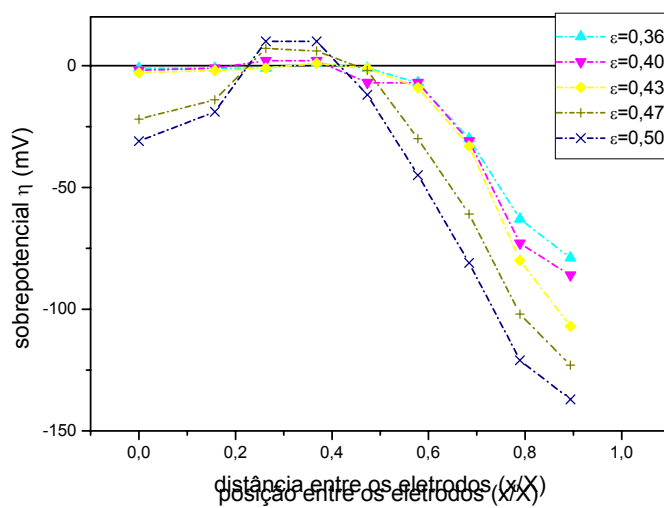
Os pontos experimentais pertinentes a estes resultados foram obtidos para $z/Z=0,5$ e $y/Y=0,5$.

Observa-se que, de uma maneira geral, o aumento da porosidade: desloca o sobrepotencial para valores mais negativos, em algumas condições há um pico de sobrepotencial e também surgem regiões onde o sobrepotenciais deslocam-se para valores mais positivos.

Observa-se, de uma maneira geral, a diminuição da porosidade desloca o sobrepotencial para valores mais negativos somente na região próxima do ânodo e no resto do leito os valores do sobrepotenciais se aproximam do equilíbrio, quando $\eta=0$.

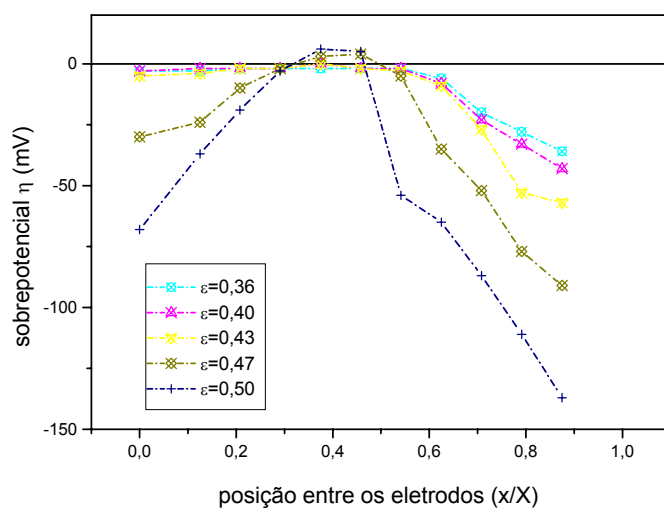


(a)

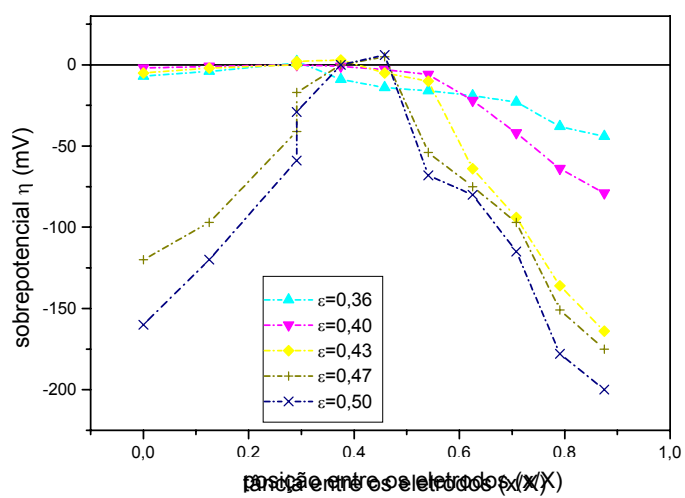


(b)

Figura 4.2.17 Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) tendo como parâmetro a porosidade (ϵ). Condições operacionais; sol.I, $X=0,019\text{m}$, $T=22^\circ\text{C}$ (a) $i=694,4\text{A.m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$.

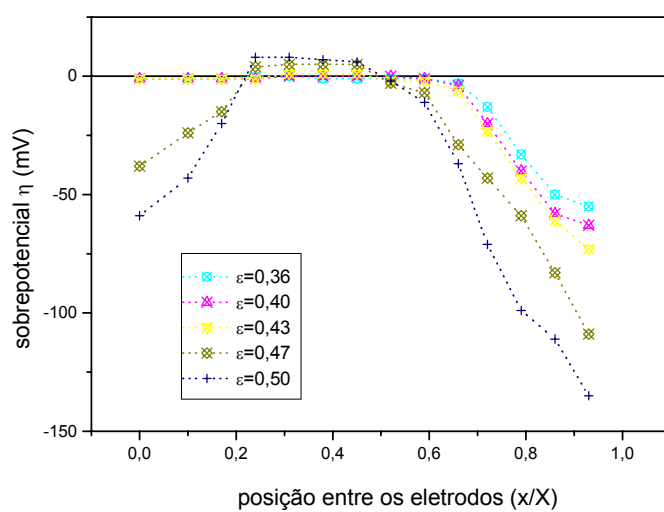


(a)

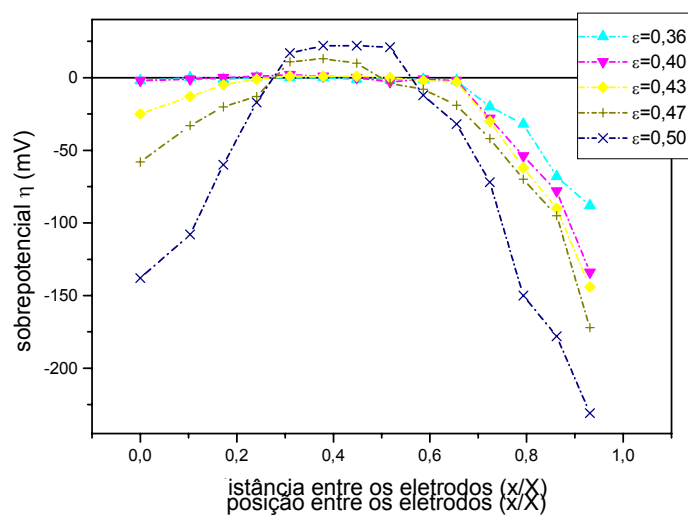


(b)

Figura 4.2.18 Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) tendo como parâmetro a porosidade (ϵ). Condições operacionais; sol.I, $X=0,024\text{m}$, $T=22^\circ\text{C}$ (a) $i=694,4\text{A.m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$.

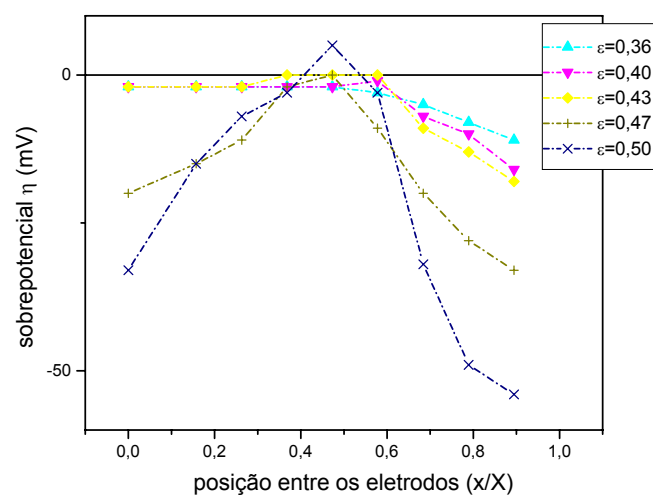


(a)

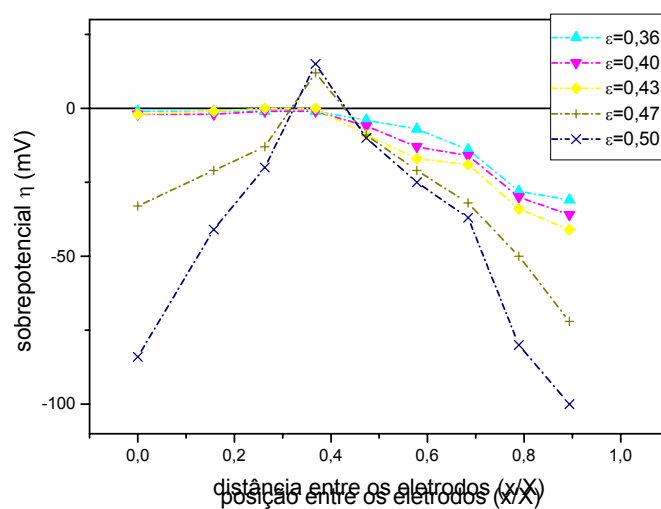


(b)

Figura 4.2.19 Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) tendo como parâmetro a porosidade (ϵ). Condições operacionais; sol.I, $X=0,029\text{m}$, $T=22^\circ\text{C}$ (a) $i=694,4\text{A.m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$.

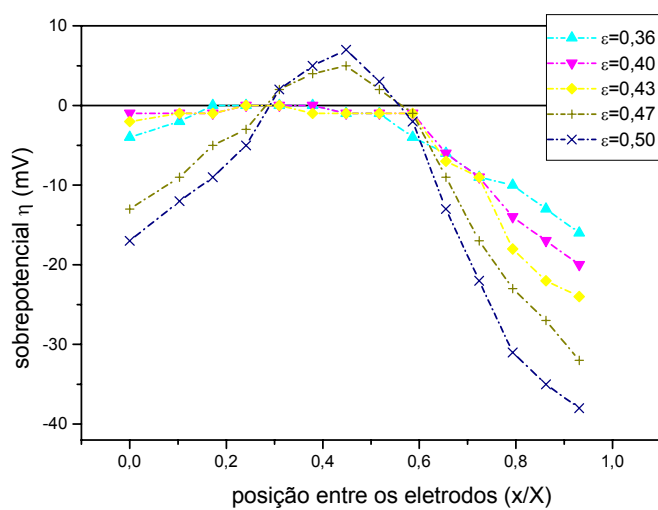


(a)

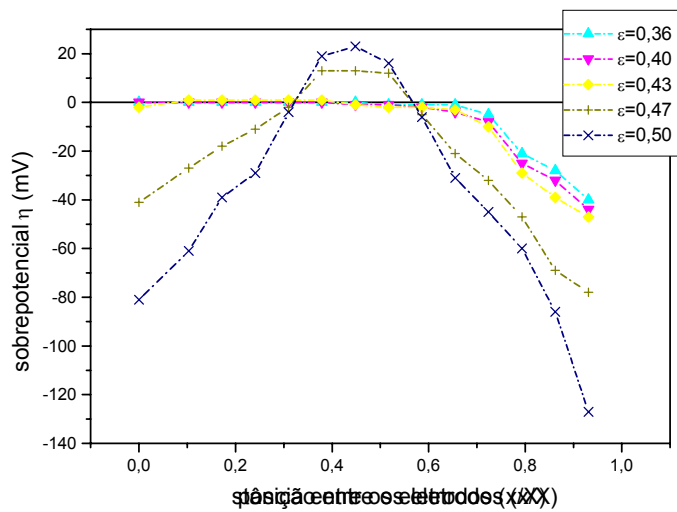


(b)

Figura 4.2.20 Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) tendo como parâmetro a porosidade (ϵ). Condições operacionais; sol.III, $X=0,019\text{m}$, $T=22^\circ\text{C}$ (a) $i=694,4\text{A.m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$.

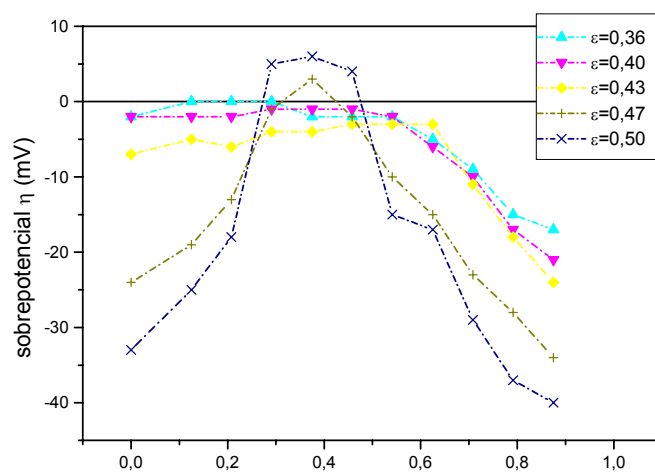


(a)

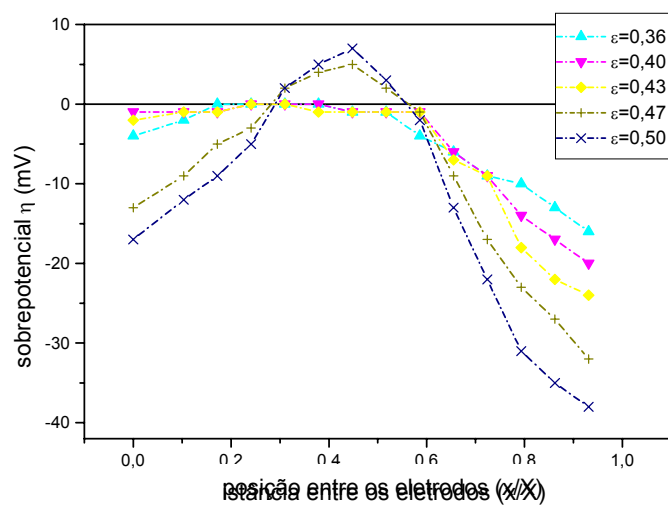


(b)

Figura 4.2.21 Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) tendo como parâmetro a porosidade (ϵ). Condições operacionais; sol.III, $X=0,029\text{m}$, $T=22^\circ\text{C}$ (a) $i=694,4\text{A.m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$.

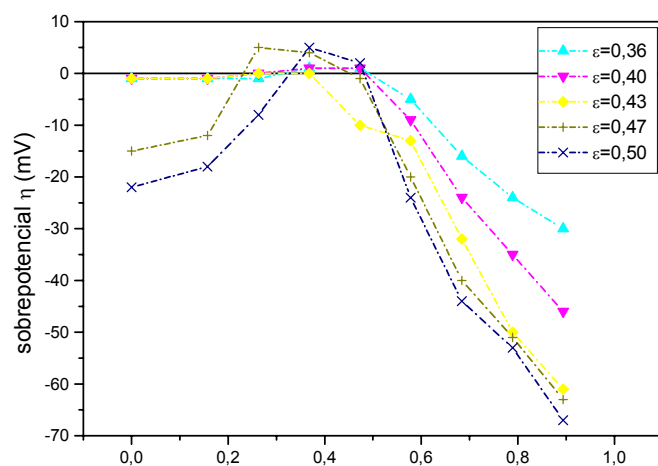


(a)

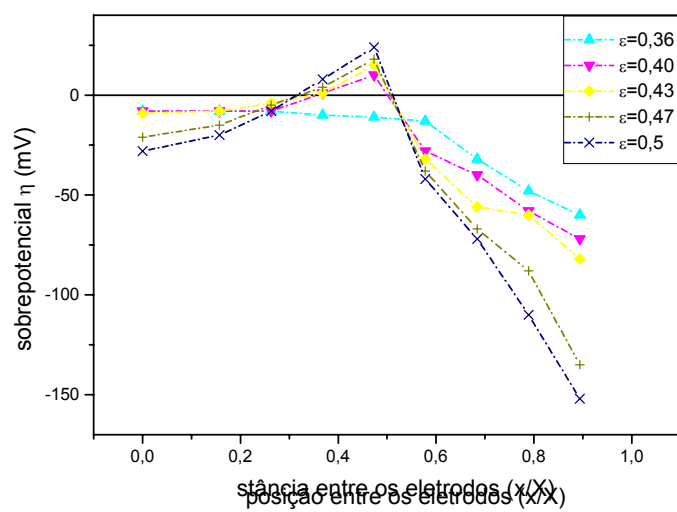


(b)

Figura 4.2.22 Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) tendo como parâmetro a porosidade (ϵ). Condições operacionais; sol.III, $i=694,4\text{A.m}^{-2}$ $T=22^\circ\text{C}$ (a) $X=0,024\text{m}$ e (b) $X=0,029\text{m}$.

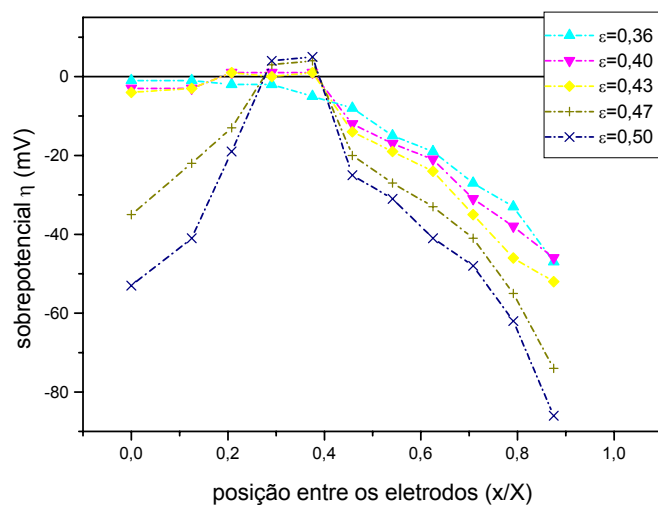


(a)

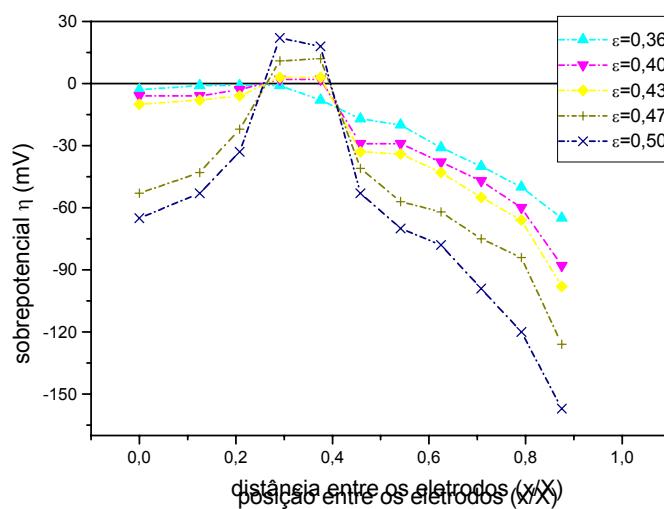


(b)

Figura 4.2.23 Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) tendo como parâmetro a porosidade (ϵ). Condições operacionais; sol.V, $X=0,019\text{m}$
 $i=694,4\text{A.m}^{-2}$ $T=22^\circ\text{C}$ (a) $i=694,47\text{A.m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$.

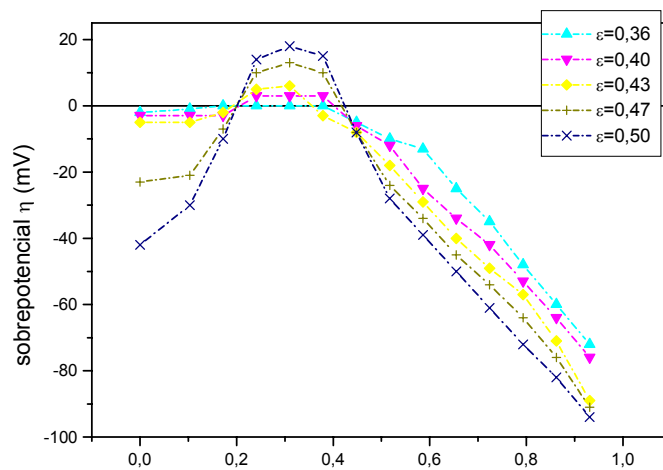


(a)

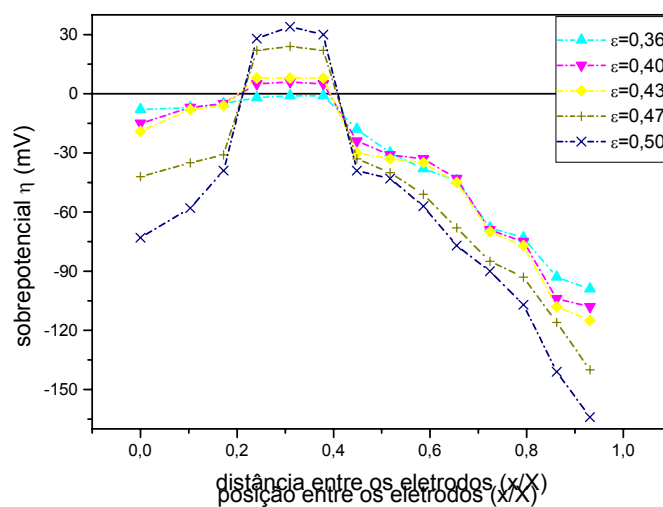


(b)

Figura 4.2.24 Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) tendo como parâmetro a porosidade (ϵ). Condições operacionais; sol.V, $X=0,024\text{m}$ $T=22^\circ\text{C}$ (a) $i=694,47\text{A.m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$.

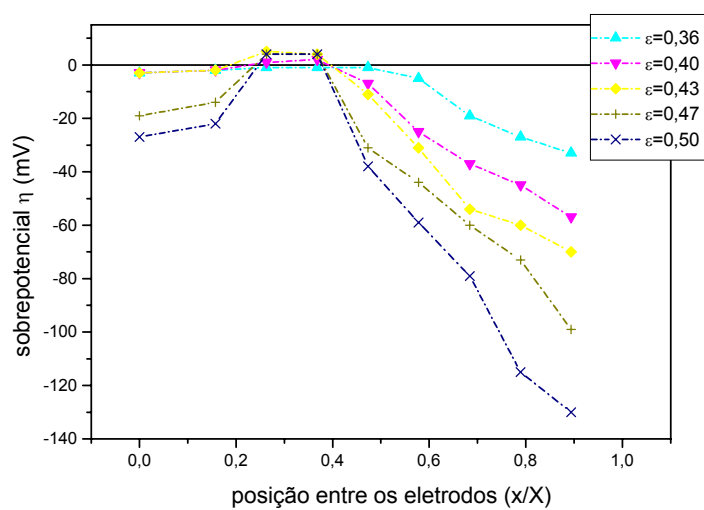


(a)

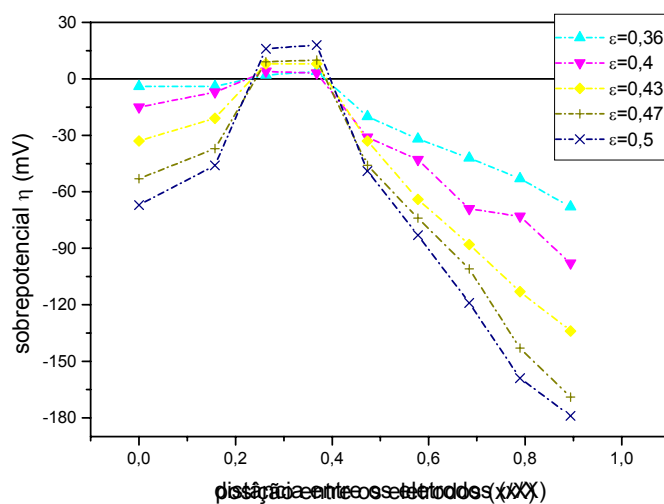


(b)

Figura 4.2.25 Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) tendo como parâmetro a porosidade (ϵ). Condições operacionais; sol.V, $X=0,029\text{m}$ $T=22^\circ\text{C}$ (a) $i=694,4\text{A.m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$.

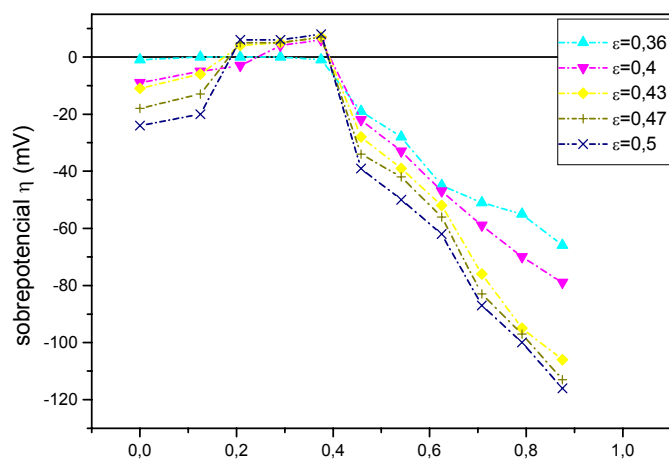


(a)

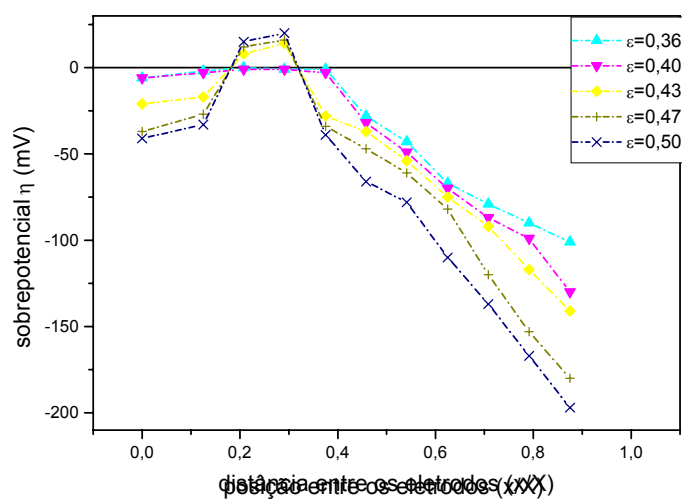


(b)

Figura 4.2.26 Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) tendo como parâmetro a porosidade (ϵ). Condições operacionais; sol.VII, $X=0,019\text{m}$ $T=22^\circ\text{C}$ (a) $i=694,4\text{A.m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$.

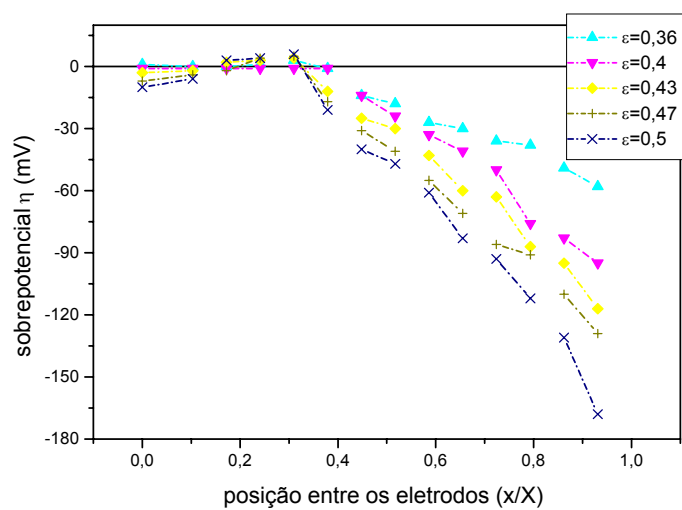


(a)

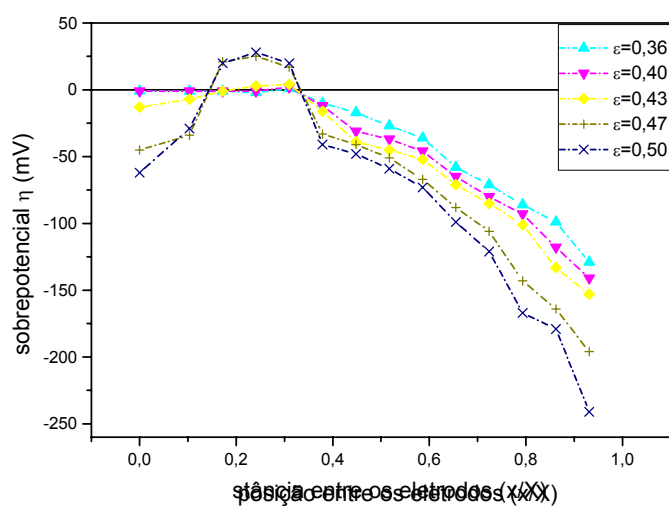


(b)

Figura 4.2.27 Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) tendo como parâmetro a porosidade (ϵ). Condições operacionais; sol.VII, $X=0,024\text{m}$ $T=22^\circ\text{C}$ (a) $i=694,4\text{A.m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$.

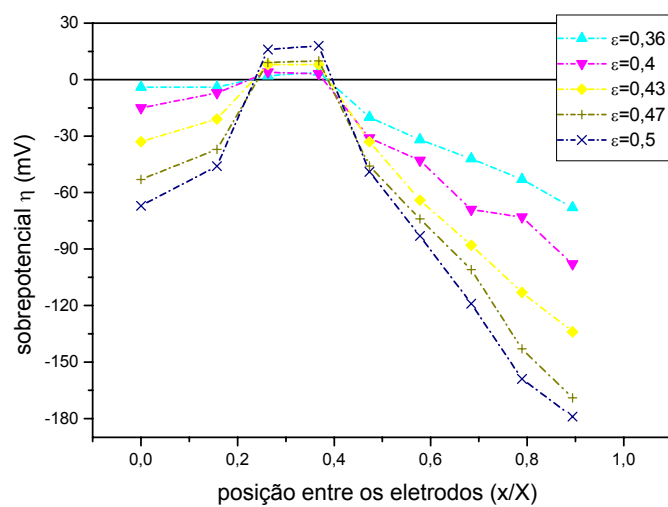


(a)

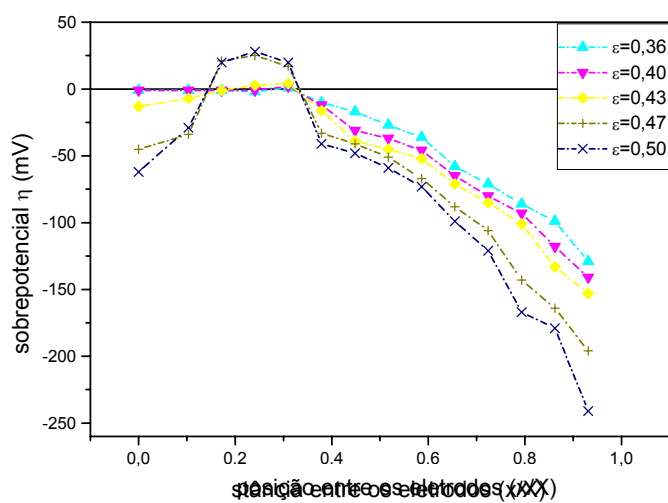


(b)

Figura 4.2.28 Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) tendo como parâmetro a porosidade (ϵ). Condições operacionais; sol.VII, $X=0,029\text{m}$
 $T=22^\circ\text{C}$ (a) $i=694,4\text{A.m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$.

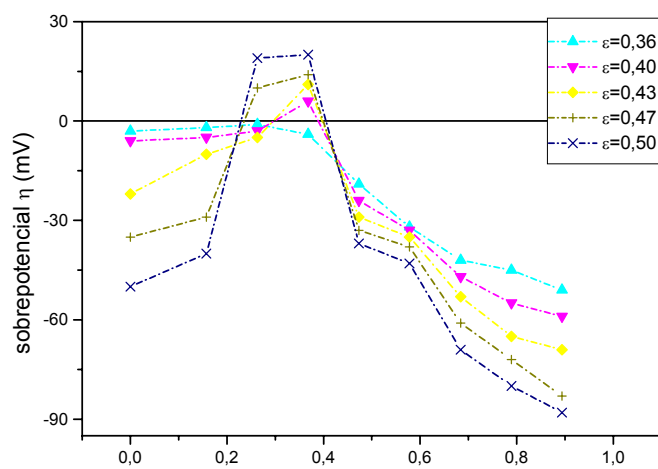


(a)

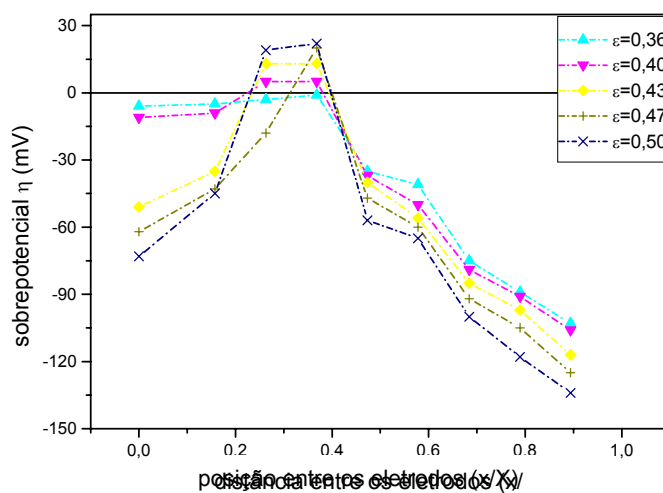


(b)

Figura 4.2.29 Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) tendo como parâmetro a porosidade (ϵ). Condições operacionais; sol.VII, $i=1289,7 \text{ A.m}^{-2}$ $T=22^\circ\text{C}$ (a) $X=0,019\text{m}$ e (b) $X=0,029\text{m}$.

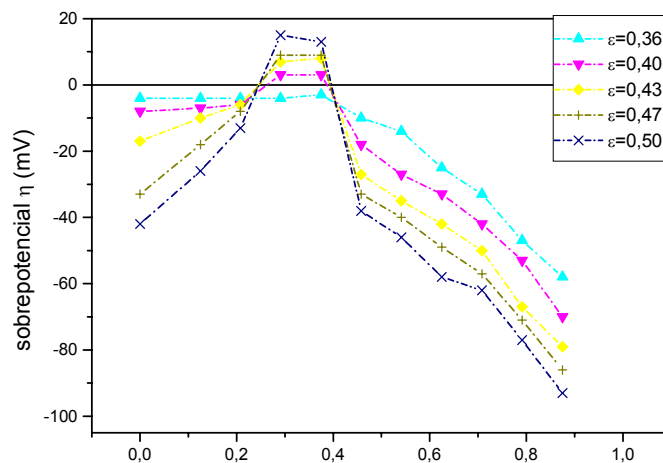


(a)

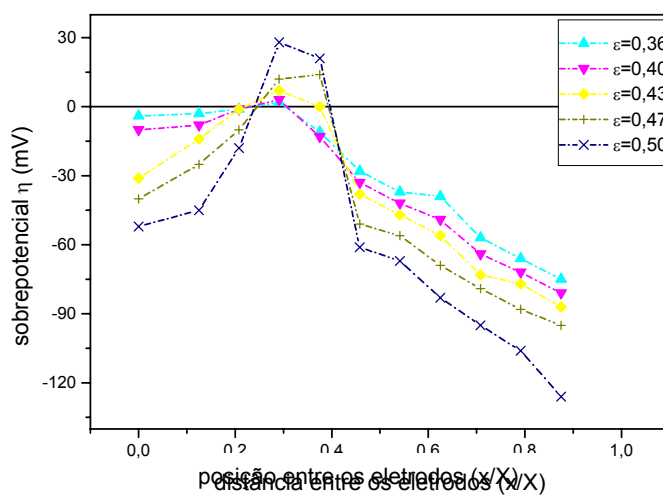


(b)

Figura 4.2.30 Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) tendo como parâmetro a porosidade (ϵ). Condições operacionais; sol.IX, $X=0,019\text{m}$ $T=22^\circ\text{C}$ (a) $i=694,4\text{A.m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$.

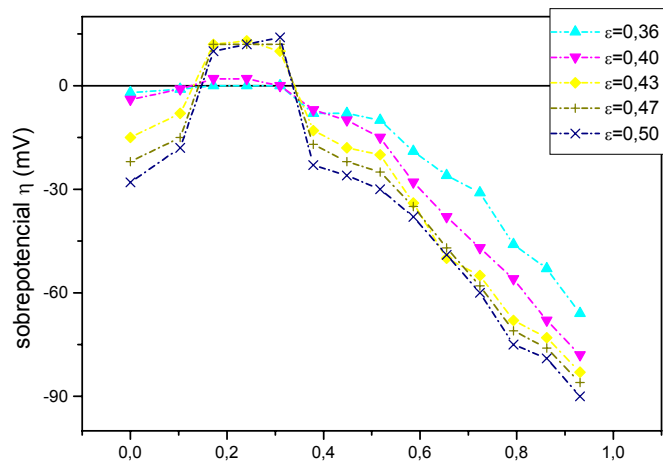


(a)

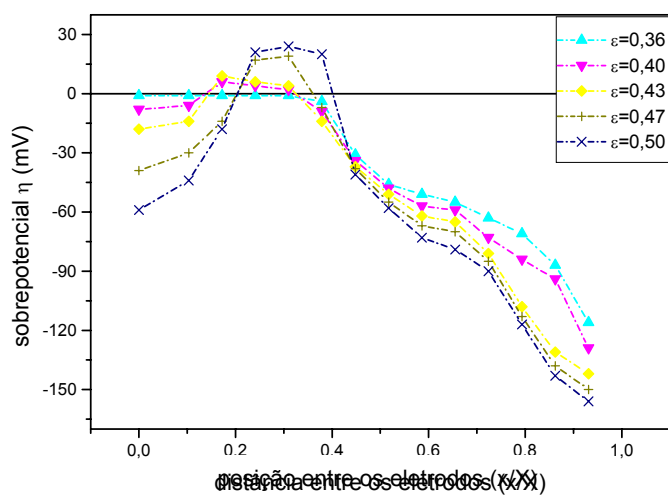


(b)

Figura 4.2.31 Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) tendo como parâmetro a porosidade (ϵ). Condições operacionais; sol.IX, $X=0,024\text{m}$
 $T=22^\circ\text{C}$ (a) $i=694,4\text{A.m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$.



(a)



(b)

Figura 4.2.32 Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) tendo como parâmetro a porosidade (ϵ). Condições operacionais; sol.IX, $X=0,029m$ $T=22^{\circ}C$ (a) $i=694,4A.m^{-2}$ e (b) $i=1289,7A.m^{-2}$.

4.3. Estudo cinético do reator

Nesta seção serão apresentadas as taxas de reação e as eficiências de correntes obtidas para as diversas condições experimentais analisadas neste trabalho.

Como colocado anteriormente, os parâmetros estudados foram a concentração do íon cobre e/ou do ácido, a densidade de corrente i ($A.m^{-2}$), a porosidade (ϵ) e a distância entre as placas de Cu e Pb/Sb.

4.3.1. Taxa de reação

Nesta seção serão apresentadas as taxas de reação obtidas através do declínio da concentração de íons cobre no eletrólito em função do tempo. O intervalo de tempo aqui referido foi constante para todos os experimentos relacionados a uma mesma distância entre as placas do cátodo e do ânodo. Para a distância de: $X=0,019m$ o tempo foi de 420s; para $X=0,024m$ o tempo foi de 540s e para $X=0,029m$ o tempo foi de 720s.

As Tabelas 4.3.1 a 4.3.5 do Apêndice E mostram, para diferentes soluções os valores das taxas de cobre eletroprocessadas (dm/dt) para as diferentes densidades de corrente i ($A.m^{-2}$), porosidade (ϵ) e distância X (m). Às soluções I, III, V, VII e IX. Os valores das taxas de cobre eletroprocessadas obtidas experimentalmente estão tabelados no Apêndice E. A seguir está mostrada uma tabela típica para uma dada solução.

Tabela 4.3.1 Taxa de cobre eletroprocessado (dm/dt) em função dos parâmetros espessura X (m), porosidade (ϵ) e densidade de corrente i ($A.m^{-2}$) para a sol.I.

	$dm/dt \cdot 10^3 \text{ (g.s}^{-1}\text{)}$								
	$X=0,019\text{m}$			$X=0,024\text{m}$			$X=0,029\text{m}$		
i/ϵ	0,36	0,43	0,50	0,36	0,43	0,50	0,36	0,43	0,50
694,4	0,71	0,83	0,858	0,76	0,861	0,9	0,59	0,625	0,645
892,8	0,994	1,08	1,24	1,05	1,16	1,27	0,82	0,855	0,868
1091,2	1,11	1,26	1,26	1,18	1,34	1,43	0,89	0,913	0,887
1289,7	1,27	1,29	1,33	1,34	1,497	1,57	1,0	0,981	0,889

4.3.2. Eficiência de corrente

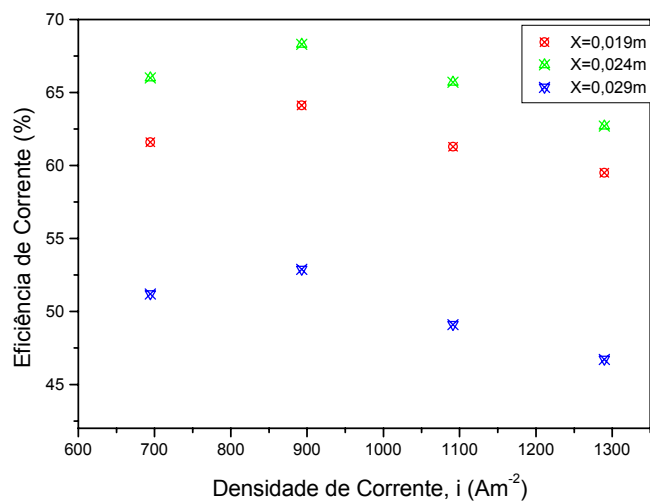
Os resultados obtidos para a eficiência de corrente, em função da densidade de corrente para diferentes soluções, são mostrados nas Tabelas 4.3.6 a 4.3.10 do Apêndice F.

As Tabs. 4.3.6 a 4.3.10 mostram os valores das eficiências de correntes em função dos parâmetros espessura do leito X (m), porosidade (ϵ) e da densidade de corrente i (A.m^{-2}), para as soluções I, III, V, VII e IX. Os valores das eficiências de corrente obtidas experimentalmente estão tabelados no Apêndice F. Abaixo está mostrada uma tabela típica para uma dada solução.

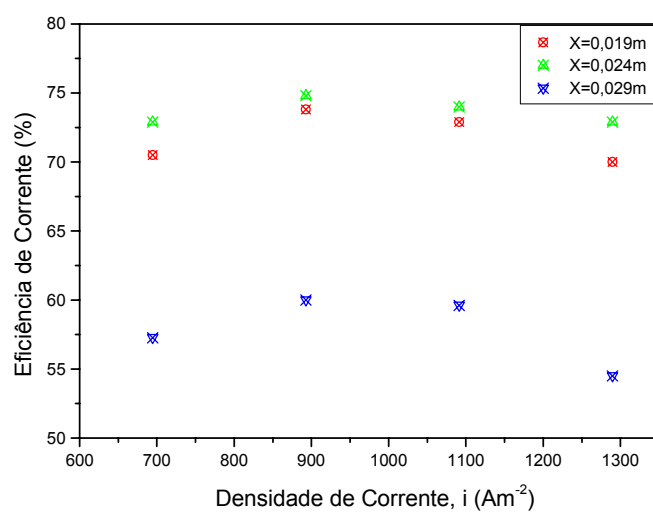
Alguns destes valores foram utilizados para a construção dos gráficos típicos apresentados nas Figuras 4.3.1 a 4.3.6.

Tabela 4.3.6 Eficiências de corrente em função dos parâmetros espessura X (m), porosidade (ϵ), e densidade de corrente i ($A.m^{-2}$) para a sol.I.

	EC(%)								
	X=0,019m			X=0,024m			X=0,029m		
i($A.m^{-2}$)/ ϵ	0,36	0,43	0,50	0,36	0,43	0,50	0,36	0,43	0,50
694,4	61,6	59,7	53,2	66,0	61,9	55,7	51,2	44,9	40,0
892,8	64,1	60,5	60,0	68,3	65,1	61,5	52,88	47,9	42,0
1091,2	61,3	57,9	49,7	65,6	61,6	56,4	49,1	42,0	35,0
1289,7	59,3	50,0	44,8	62,7	58,0	52,9	46,7	38,0	30,0

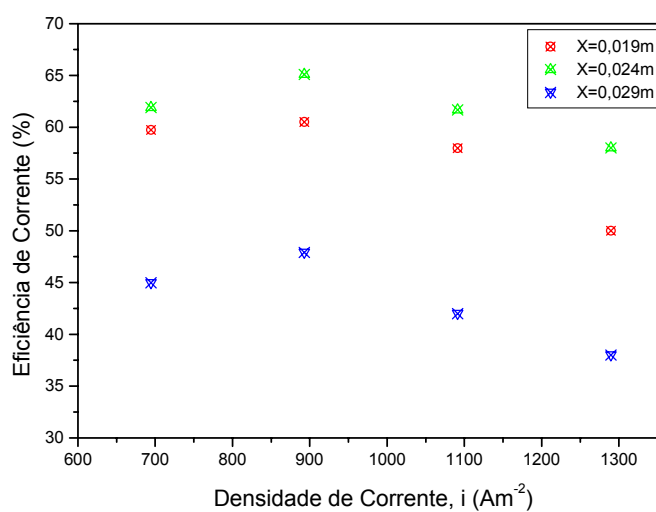


(a)

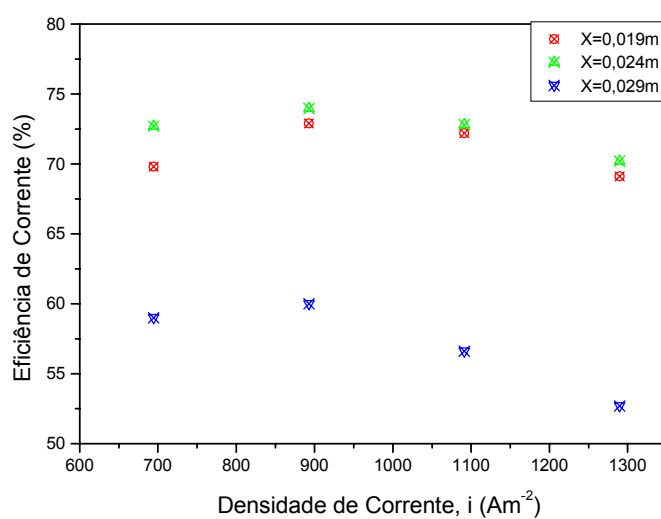


(b)

Figura 4.3.1 Eficiência de corrente em função da densidade de corrente tendo como parâmetro a distância entre as placas (X) condição de operação, $v=0,023\text{m.s}^{-1}$ e $\varepsilon=0,36$ (a) sol.I e (b) sol.III.

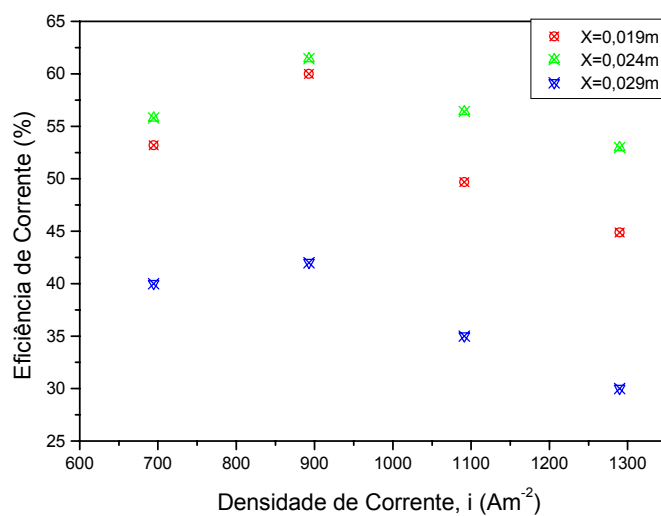


(a)

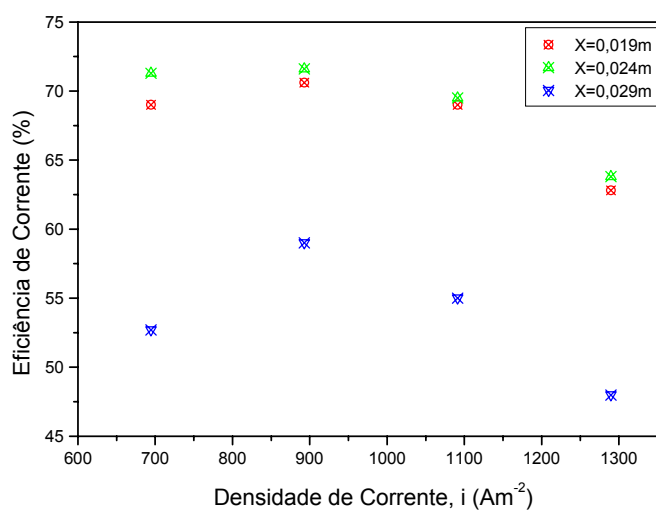


(b)

Figura 4.3.2 Eficiência de corrente em função da densidade de corrente tendo como parâmetro a distância entre as placas (X) condição de operação, $v=0,070\text{m.s}^{-1}$ e $\varepsilon=0,43$ (a) sol.I e (b) sol.III.

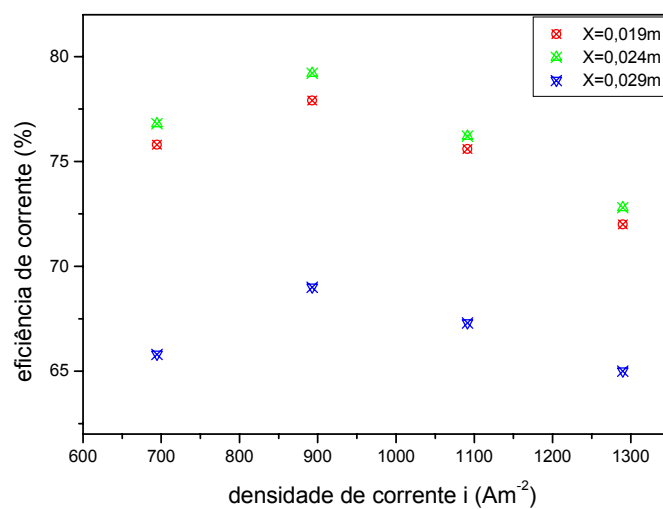


(a)

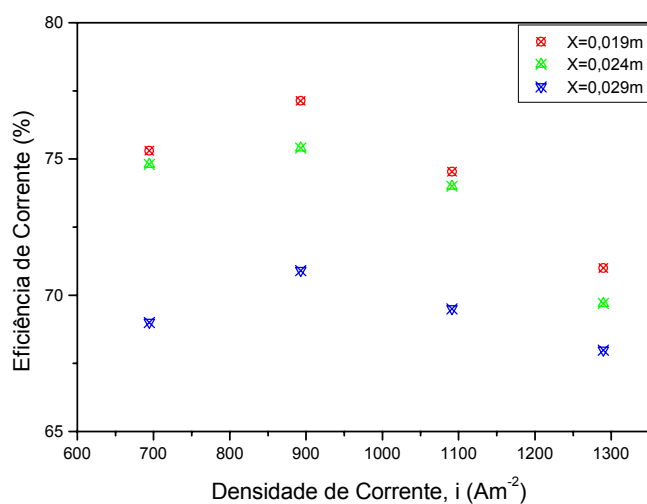


(b)

Figura 4.3.3 Eficiência de corrente em função da densidade de corrente tendo como parâmetro a distância entre as placas (X) condição de operação, $v=0,098\text{m.s}^{-1}$ e $\varepsilon=0,50$ (a) sol.I e (b) sol.III.

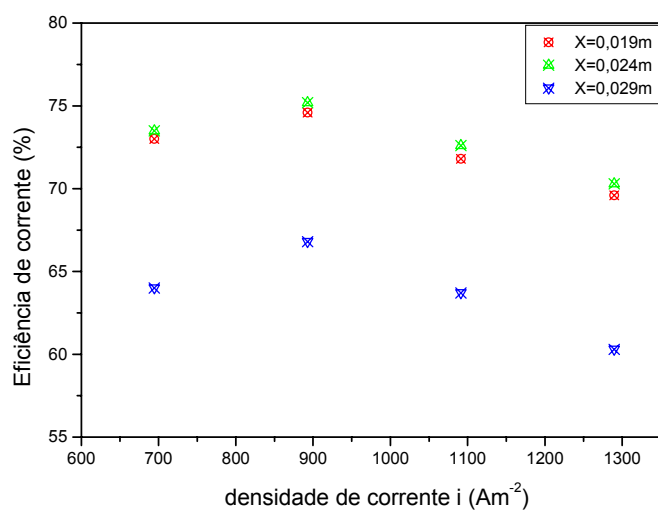


(a)

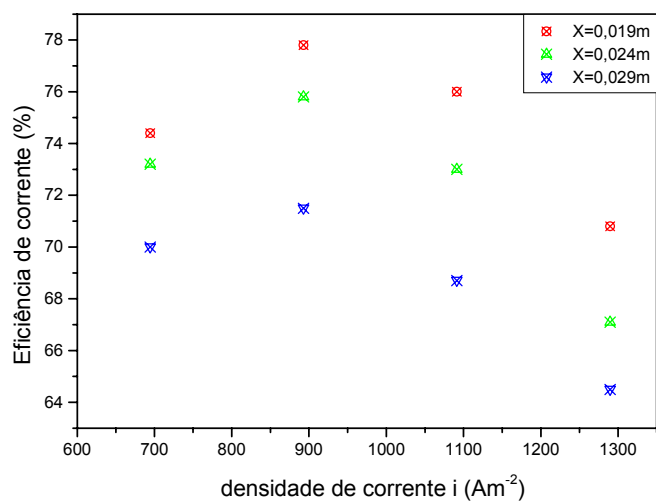


(b)

Figura 4.3.4 Eficiência de corrente em função da densidade de corrente tendo como parâmetro a distância entre as placas (X) condição de operação, $v=0,023\text{m.s}^{-1}$ e $\varepsilon=0,36$ (a) sol.VII e (b) sol.IX.

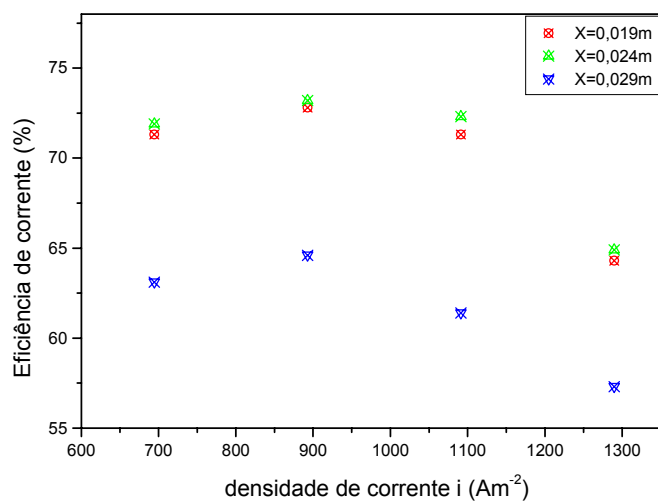


(a)

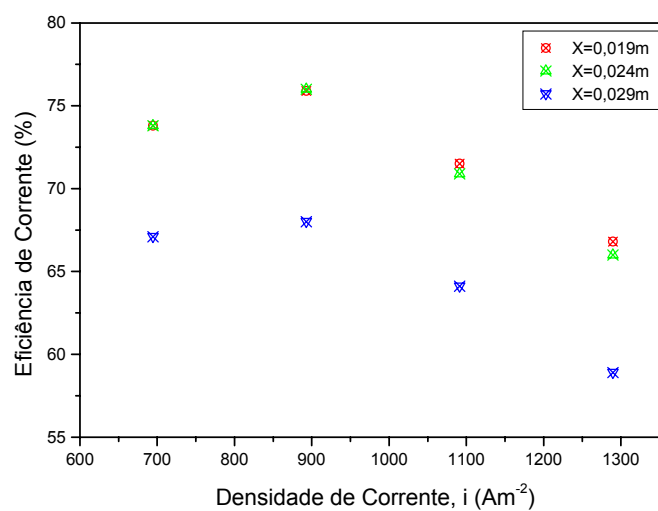


(b)

Figura 4.3.5 Eficiência de corrente em função da densidade de corrente tendo como parâmetro a distância entre as placas (X) condição de operação, $v=0,070\text{m.s}^{-1}$ e $\varepsilon=0,43$ (a) sol.VI e (b) sol.IX.



(a)



(b)

Figura 4.3.6 Eficiência de corrente em função da densidade de corrente tendo como parâmetro a distância entre as placas (X) condição de operação, $v = 0,098\text{m.s}^{-1}$ e $\varepsilon=0,50$ (a) sol.VI e e (b) sol.IX.