

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

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

MARIA JOSÉ JERÔNIMO DE SANTANA PONTE

SÃO CARLOS - SP

1998

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

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

MARIA JOSÉ JERÔNIMO DE SANTANA PONTE

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

SÃO CARLOS - SP

1998

AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

RESUMO

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

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

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

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

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

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

ABSTRACT

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

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

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

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

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

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

SUMÁRIO

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

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

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

5.1.2	Densidade de corrente limite.....	150
5.1.3	Coeficiente de transporte de massa.....	150
5.1.4	Estudo do comportamento cinético da sol.III.....	152
5.2.	Análise da distribuição dos sobrepotenciais (η) no reator(η).....	157
5.2.1	Análise das medidas dos sobrepotenciais com relação com relação à posição.....	157
5.2.2	Análise das medidas dos sobrepotenciais com relação à posição (z/Z).....	159
5.2.3	Análise da influência da porosidade (ε) nas medidas dos sobrepotenciais...(η).....	160
5.3.	Análise da cinética da reação no reator.....	163
5.3.1	Análise da eficiência de corrente.....	163
5.3.1.1	Influência da distância entre as placas	163
5.3.1.2	Influência da porosidade.....	165
5.3.1.3	Influência da densidade de corrente	168
5.3.1.4	Influência da concentração do íon Cu^{2+}	169
5.3.1.5	Influência da concentração do íon hidrogênio H^+	170
5.4.	Análise do tipo de controle da reação através da aplicação de modelos.....	171
5.4.1.	Controle da reação por transporte de massa.....	173
5.4.1.1	Determinação do coeficiente de transporte de massa (K_m).....	173
5.4.1.2	Ajuste do coeficiente de transferência de carga (α) e da densidade de corrente de troca (i_0) efetivos.....	180
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES.....		185
CAPÍTULO 7 - SUGESTÕES.....		193
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		194
APÊNDICE A.....		204

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

ÍNDICE DE TABELAS

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

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

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

ÍNDICE DE FIGURAS

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

do by-pass; (7) válvula da linha de esgotamento.....	54
3.1.2. Reator utilizado representação esquemática da vista explodida.....	58
3.1.3. Reator eletroquímico de leito particulado, destacando; (a) bocal de entrada do eletrólito; (b) bocal de saída do eletrólito, (c) placa do cátodo; (d) placa do ânodo; (e) telas de aço-inoxidável e (f) parafusos e(g) partículas de polietileno.....	59
3.1.4. Visão do suporte mecânico da sonda.....	60
3.1.5. Visão esquemática do conjunto: (a) sonda que mede o potencial metal-solução, $E(x,y,z)$ e (b) do eletrodo de referência $Hg/Hg_2SO_4/K_2SO_4$, sat.....	62
3.2.1. Medida do potencial $Hg/Hg_2SO_4/K_2SO_4$, sat. na placa do ânodo (Pb/Sb) em função da altura da placa com alguns revestimentos.....	69
4.1.1. Voltamograma para o sistema Cu/Cu_2SO_4 0,024M + H_2SO_4 0,1M obtido com uma velocidade de varredura de $10mV.s^{-1}$. Solução mantida a $23^{\circ}C$	88
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 $23^{\circ}C$	89
4.1.3. Voltamogramas do cobre nas soluções I, II e III para velocidade de varredura de $5mV.s^{-1}$	90
4.1.4. Voltamogramas do cobre nas soluções IV, V e VI para velocidade de varredura de $5mV.s^{-1}$	91
4.1.5. Voltamogramas do cobre nas soluções VII, VIII e IX para velocidade de varredura de $5mV.s^{-1}$	92
4.1.6. Voltamogramas do cobre nas soluções I, IV e VII para velocidade de varredura de $5mV.s^{-1}$	93
4.1.7. Voltamogramas do cobre nas soluções II, V e VII para velocidade de varredura de $5mV.s^{-1}$	93
4.1.8. Voltamogramas do cobre nas soluções III, VI e IX para velocidade de varredura de $5mV.s^{-1}$	94
4.1.9. Voltamogramas do cobre na sol.III para diversas velocidades de varredura.....	96

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

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

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

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

5.3.1 Medidas da eficiência de corrente (EC) em função da porosidade (ϵ) para a sol.VI, $i=892,8A.m^{-2}$ e $X=0,024m$	166
5.3.2. Medidas da eficiência de corrente (EC) em função da porosidade (ϵ) para a sol.I, $i=1289,7A.m^{-2}$ e $X=0,029m$	167
5.3.3. Distribuição dos sobrepotenciais em função de (x/X) nas condições de operação: <u>sol.I</u> , $i=1289,7A.m^{-2}$ $\epsilon=0,36$ e $X=0,029m$ para a <u>sol VI</u> $i=892,8A.m^{-2}$ $\epsilon=0,50$ e $X=0,024m$	168
5.4.1. Comparação entre os valores observados experimentalmente e valores previstos pelo modelo de transporte de massa, para a eficiência de corrente.....	177
5.4.2. Diagrama de fases dos valores das densidades de corrente de troca (i_0) efetiva e dos valores da transferência de carga (α) efetiva.....	181
5.4.3. Comparação entre os valores observados experimentalmente e valores previstos pelo modelo de transferência de carga para a eficiência de corrente.....	182

NOMENCLATURA

A = área dos eletrodos (m^2)

A = área lateral do leito (m^2)

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

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

C = condutividade da solução (Ω^{-1})

C = concentração dos cátions em solução (mol)

C_i = concentração da espécie i

C_R = concentração da espécie reduzida

C_o = concentração da espécie oxidada

C_o^* = concentração superficial da espécie O

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

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

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

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

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

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

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

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

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

d_p = diâmetro da partícula (m)

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

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

E° = potencial padrão (V)

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

E_p = potencial de pico (mV)

EC = eficiência de corrente (%)

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

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

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

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

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

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

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

I = corrente elétrica aplicada (A)

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

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

\vec{k} = constante de velocidade da reação

L = distância entre os eletrodos (m)

m = massa de partículas (g)

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

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

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

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

m_i^* = é a massa prevista pela Equação 2.1.17

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

n = número de elétrons envolvidos na reação

n_a = número de elétrons transferidos na reação de passo determinante

Q = carga (C)

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

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

R = resistência da solução (Ω)

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

t = tempo (s)

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

U_i = mobilidade da espécie i ;

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

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

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

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

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

x, y e z = coordenadas retangulares (m)

Z_i = número de valência

Símbolos gregos

α = coeficiente de transferência de carga

β = constante de Tafel

Δt = intervalo de tempo (s)

ε = porosidade do leito

ϕ = potencial do eletrodo (V)

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

ρ = resistência específica ($\Omega.cm$)

η = sobrepotencial (V)

η_a = sobrepotencial de ativação (V)

η_c = sobrepotencial de concentração (V)

η_d = sobrepotencial de difusão (V)

η_r = sobrepotencial de reação (V)

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

δ = espessura da camada limite (m)

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

Números adimensionais

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

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

Subscritos

a = anódica

a = ativação

c = catódica

c = concentração

d = difusão

i, k = espécie química

m = metal

s = solução

Ω = resistência

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A recuperação de metais pesados, tais como o Pb, Cr, Cd, Hg, Cu, Ni, Zn, dos efluentes das indústrias de eletrodeposição, tem sido intensificada por problemas de ordem econômica e, principalmente, ecológica. Atualmente, uma das formas mais comum de tratamento destes efluentes (da indústria de eletrodeposição) é a sua transformação em lama com posterior estocagem ou simplesmente sua diluição e descarga na rede de esgoto, rios ou lagoas. No primeiro caso tem-se um problema de ordem econômica devido aos altos custos de estocagem destes resíduos associado ao custo da matéria prima em si (metal) que é perdida. No segundo caso, o custo é de ordem ecológica e sanitária devido ao fato destes elementos serem, em geral, altamente tóxico, mesmo que em pequenas concentrações.

Uma opção de solução que vem sendo utilizada, para este tipo de problema, é a remoção destes íons metálicos das soluções por meio da utilização de eletrodos de leito tridimensional ou particulado, possibilitando tanto a sua reciclagem (com adicional redução de custos) quanto uma sensível diminuição da concentração dos mesmos em solução com conseqüente diminuição da quantidade de lamas formadas.

A recuperação desses metais, de soluções aquosas diluídas, utilizando o processo de eletrodeposição com o eletrodo convencional plano, torna-se inviável por se estar numa situação em que se tem grande polarização por concentração levando o sistema a uma baixa eficiência de corrente e alto

consumo de energia. Na busca de se minimizar estes problemas é que se viabilizou, como uma opção, a utilização de eletrodos de leito particulados (ELP) devido a sua grande área superficial específica (vantagem sobre o eletrodo convencional plano) e a alta taxa de transferência de massa obtidas. Estes fatores tornaram este sistema adequado para um grande número de processos eletroquímicos.

Entretanto, os eletrodos de leito tridimensionais apresentam algumas limitações por ainda não se ter uma compreensão mais abrangente dos fenômenos envolvidos no processo. Dentre estas limitações, podem ser citadas: uma pobre condutividade da fase particulada, acentuada principalmente com a expansão do leito (aumento da porosidade); formação de zonas com diferentes atividades eletroquímicas no leito e a não uniformidade na distribuição de potenciais no interior do reator.

Um melhor conhecimento dos parâmetros que interferem nestes sistemas, como porosidade, área superficial do reator, concentrações de ácido e íon metálico, o valor local dos potenciais dentro do reator, bem como um modelo capaz de prever qualitativamente e quantitativamente o comportamento destes reatores, certamente oferecerá facilidades para o projeto e construção destes sistemas. Diante disto os objetivos deste trabalho são:

- a) determinação experimental do sobrepotencial local determinando-se a:
 - influência das coordenadas x e z ;
 - influência da porosidade;
 - influência das distâncias entre as placas do ânodo e cátodo;
 - influência das concentrações do ácido e do íon cobre;

- influência da densidade de corrente (i);

Visando complementar esta parte do estudo foram realizadas análises voltamétricas das soluções com relação as características eletroquímicas, como a verificação dos potenciais de redução do cobre e do hidrogênio;

b) Estudos da Eficiência de Corrente determinando-se a:

- influência das condições de transporte através da utilização de distintas vazões no leito particulado;

- influência da área efetiva de partículas através da alteração da distância entre eletrodos, mantendo-se constante a altura do leito;

- influência da concentração de íons cobre e de ácido sulfúrico. Serão testadas três concentrações distintas de íons cobre e três de ácido sulfúrico perfazendo um total de nove soluções e;

c) Seleção de modelos cinéticos da literatura e verificação da aplicabilidade dos mesmos aos dados experimentais.

Para finalizar este capítulo, cabe citar aqui o que diz a legislação do estado de São Paulo, em decreto aprovado no ano de 1997, no que concerne a padrões de emissão de poluentes ao meio ambiente.

O artigo 35 do decreto estabelece que os efluentes de qualquer natureza somente poderão ser lançados nas águas interiores ou costeiras, superficiais ou subterrâneas, situados no território do estado de São Paulo desde que não sejam considerados poluentes, segundo critérios estabelecidos pelo órgão fiscalizador competente, no caso, a CETESB.

No caso particular de íons cobre ficou estabelecido que sua emissão a corpos d'água não deve ser superior a 1,0 mg/l e o pH deverá estar entre 5,0 e

9,0. No caso de emissão em rede de esgoto o limite estabelecido é de 1,5 mg/l e o pH deverá estar entre 6,0 e 10,0.

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

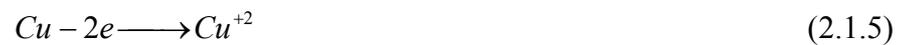
2.1.2. Aspectos gerais da eletroquímica

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, ρ 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 γ que é o recíproco de ρ . 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 (Ω);

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

A = área dos eletrodos (cm^2);

C = condutividade do eletrólito (Ω^{-1});

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

γ = 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 " Δt ", 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);

Δt = intervalo de tempo;

F = constante de Faraday (96.487 A.s.mol⁻¹); 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 Δt .

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 Δt (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:

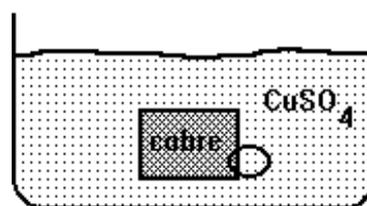


Figura 2.1.1 Representação esquemática de uma placa de cobre imersa em uma solução de sulfato de cobre

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.

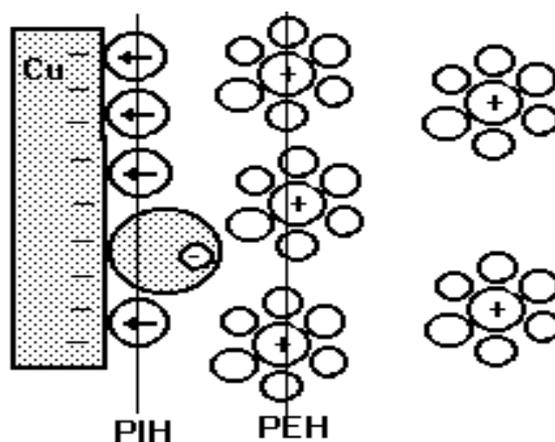


Figura 2.1.2 Representação esquemática da dupla camada elétrica na superfície da placa de cobre apresentada na Figura 2.1.1 (BARD e FAULKNER (1980))

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.

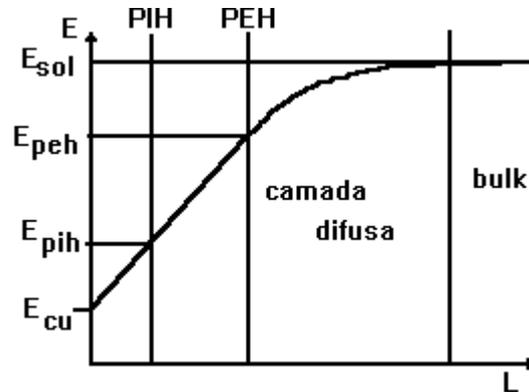


Figura 2.1.3 Representação da variação de potencial, com a distância, na região da superfície da placa de cobre da Fig. 2.1.1, para o caso em que não existe adsorção específica

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 (96.487C/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, η , 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 η_C

Como resultado da passagem de corrente e da reação eletroquímica, haverá uma diminuição da concentração das espécies ativas gerando um sobrepotencial de concentração η_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 η_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.

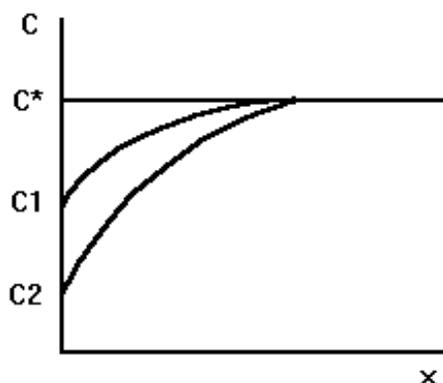


Figura 2.1.4 Representação da variação da concentração de íons de cobre, com a distância x , da superfície do eletrodo

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 η_c mais negativos, por ser a concentração na superfície menor.

Outra forma de se ter η_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 η_Ω

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 η_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 η_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**.

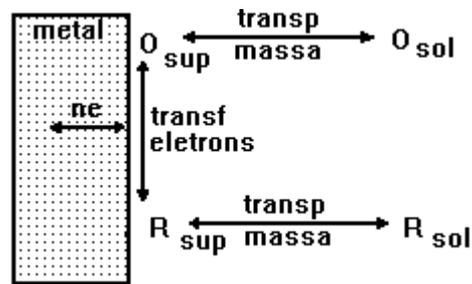


Figura 2.1.5 Representação esquemática dos processos envolvidos durante a redução de uma espécie **O** para **R** (COEURET (1992))

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.

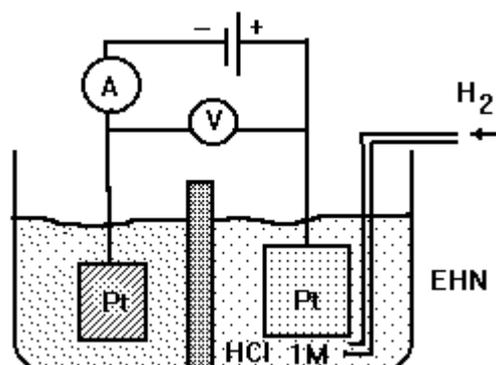


Figura 2.1.6 Representação esquemática de uma cela

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 .

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

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 ($\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$);

A = área do eletrodo (m^2);

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

α = coeficiente de transferência de carga;

\vec{k} = constante de velocidade de reação (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.

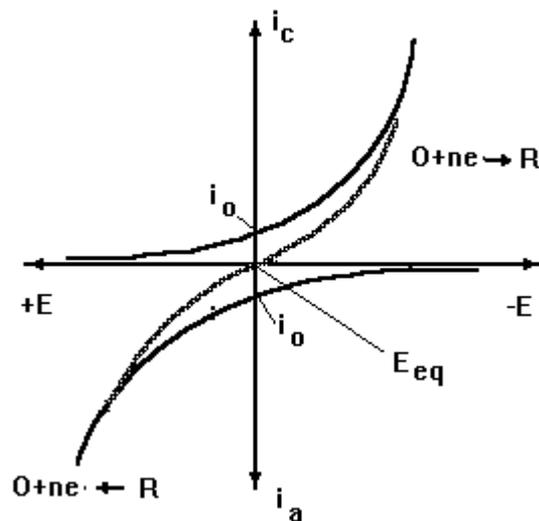


Figura 2.1.7 Representação esquemática da relação entre a densidade de corrente e o potencial para as reações individuais e global

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, α .

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:

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

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.

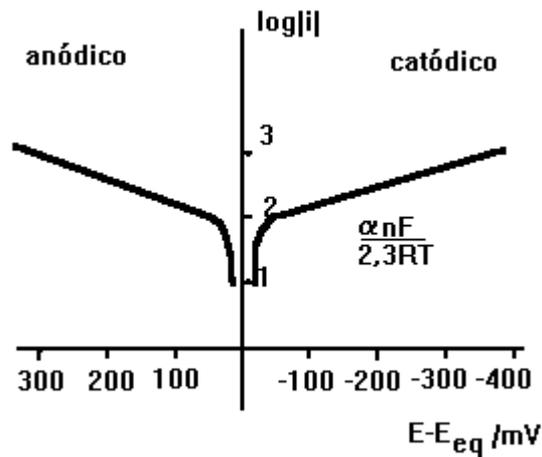


Figura 2.1.8 Representação esquemática da relação entre $\log |i|$ e o sobrepotencial

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

ϕ_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:

δ = espessura da camada limite;

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

C_o^∞ = 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 rescrita 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:

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

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

fornece o valor de $\alpha n F / RT$, através do coeficiente angular, e $-\ln[n F k_o]$ 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, α , 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 α 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 CuSO_4 0,008M e H_2SO_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 α 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 α 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 η positivos) ou reações catódicas de redução (valores de η 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.

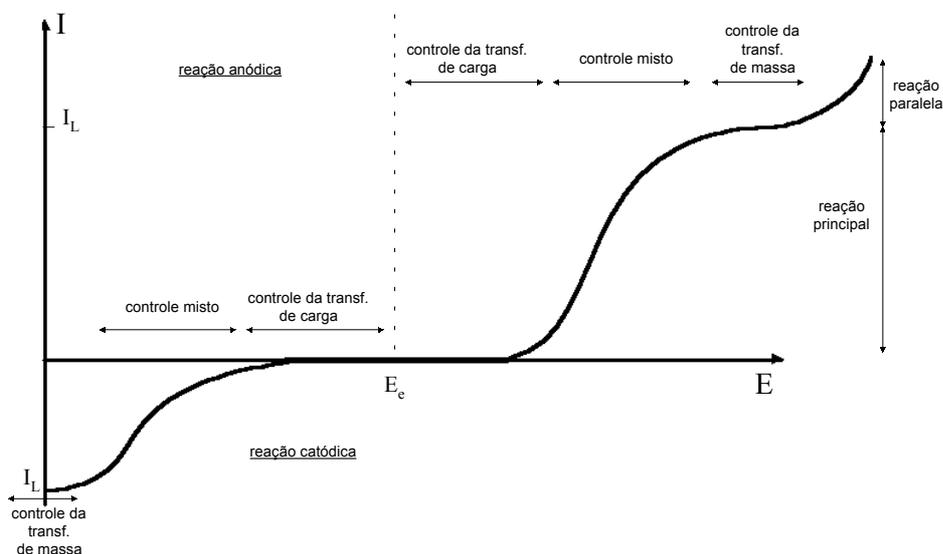


Figura 2.3.1 Curva de corrente em função do potencial (PLETCHER e WALSH, 1990).

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.

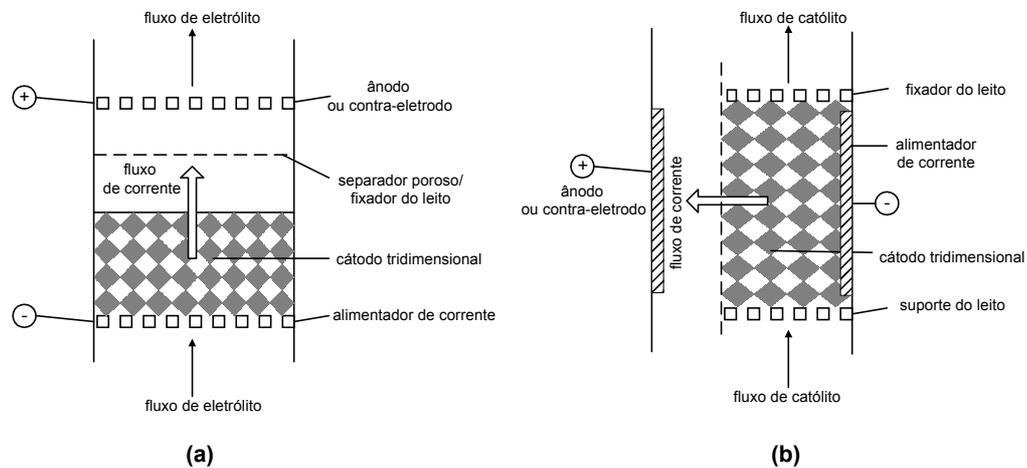


Figura 2.3.2 Representação esquemática para as diferentes configurações entre fluxos de corrente e eletrólito; (a) eletrodo de fluxos paralelos; (b) eletrodos de fluxos perpendiculares (PLETCHER e WALSH, 1990)

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 COUURET (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 COUURET (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 potencioestático 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 COUURET (1977) e COUURET (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.

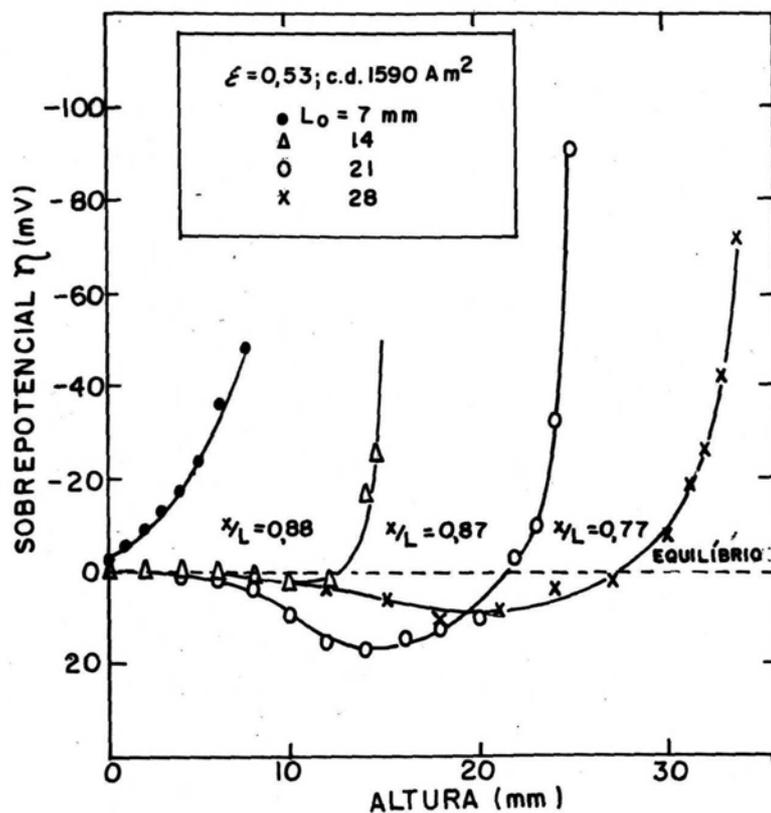


Figura 2.3.3 Distribuição do sobrepotencial η em função da altura do leito, para uma porosidade $\epsilon=0,55$ e uma densidade de corrente (i) de 1.590 A/m^2 , em relação à área da placa do cátodo, e L_o a altura do leito fixo [HUTIN et alii (1977)]

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.

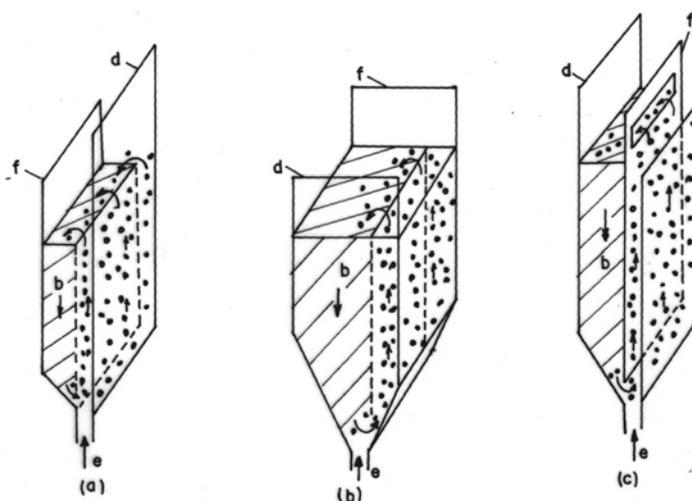


Figura 2.3.4 (a)- Leito de jorro, (b)- Leito vórtice e (c)- Leito móvel. Legenda: b- região do leito; d- diafragma; e- entrada do eletrólito; f- alimentador de corrente (cátodo).

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 δ , 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 (m^{-1});

ε = porosidade do leito;

δ = 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 (g.m^{-3});

$C_{k,S}^*$ = concentração da espécie química k na fase líquida na superfície do eletrodo (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 (m^{-1});

ε = 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);

α = coeficiente de transferência de carga;

n = números de elétrons envolvidos na reação eletroquímica.

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.

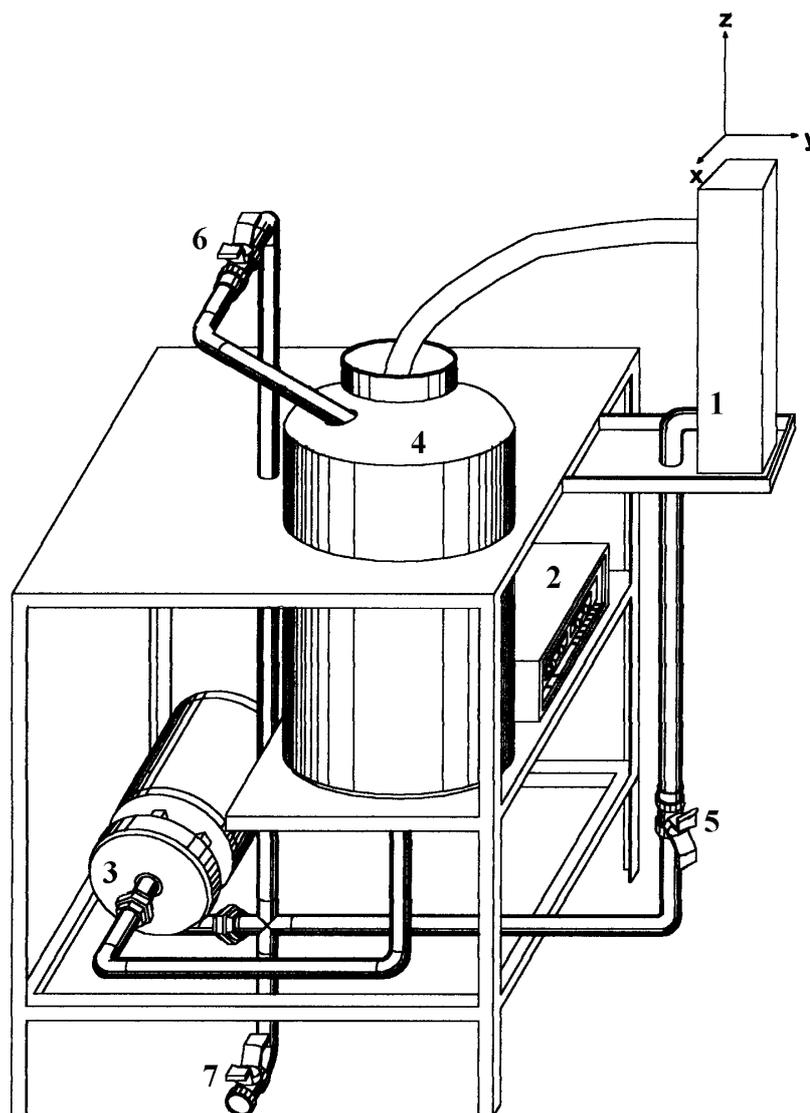


Figura 3.1.1 Esquema da unidade experimental utilizada. (1) reator eletroquímico; (2) fonte de corrente; (3) bomba centrífuga; (4) reservatório de eletrólito; (5) válvula da linha principal; (6) válvula do by-pass; (7) válvula da linha de esgotamento.

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.

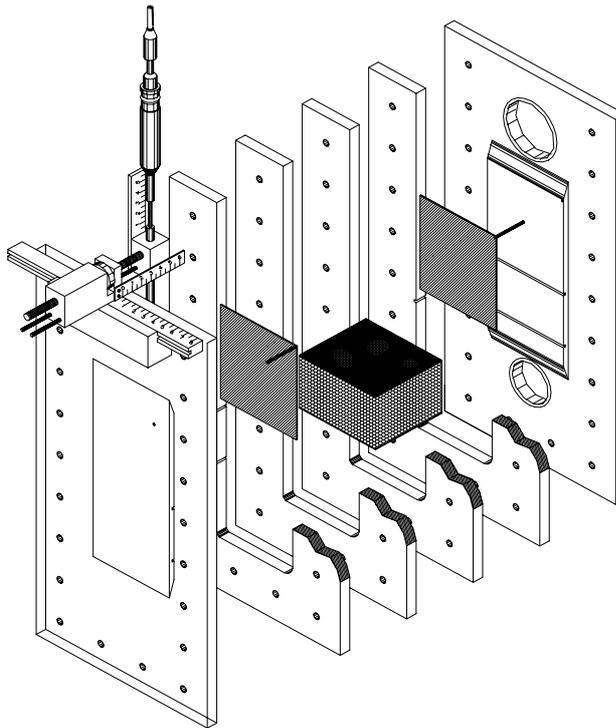


Figura 3.1.2 Reator utilizado representação esquemática da vista explodida.

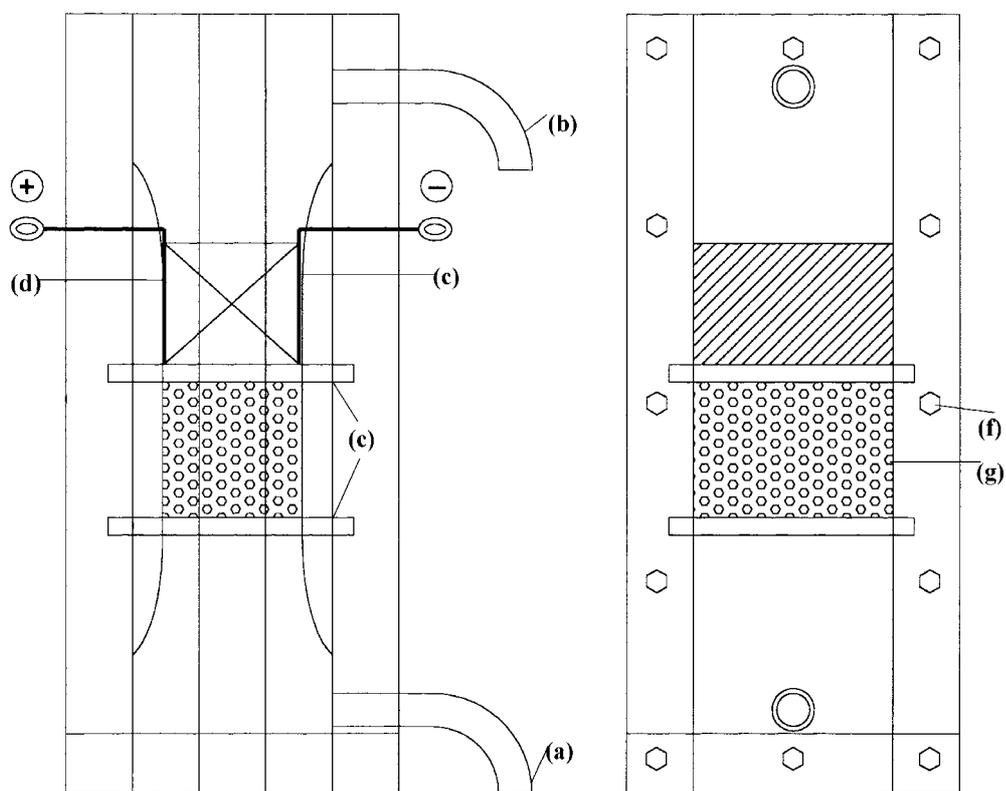


Figura 3.1.3 Reator eletroquímico de leito particulado, destacando, vista lateral e vista frontal; (a) bocal de entrada do eletrólito; (b) bocal de saída do eletrólito, (c) placa do cátodo; (d) placa do ânodo; (e) telas de aço-inoxidável e (f) parafusos e (g) partículas de polietileno.

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).

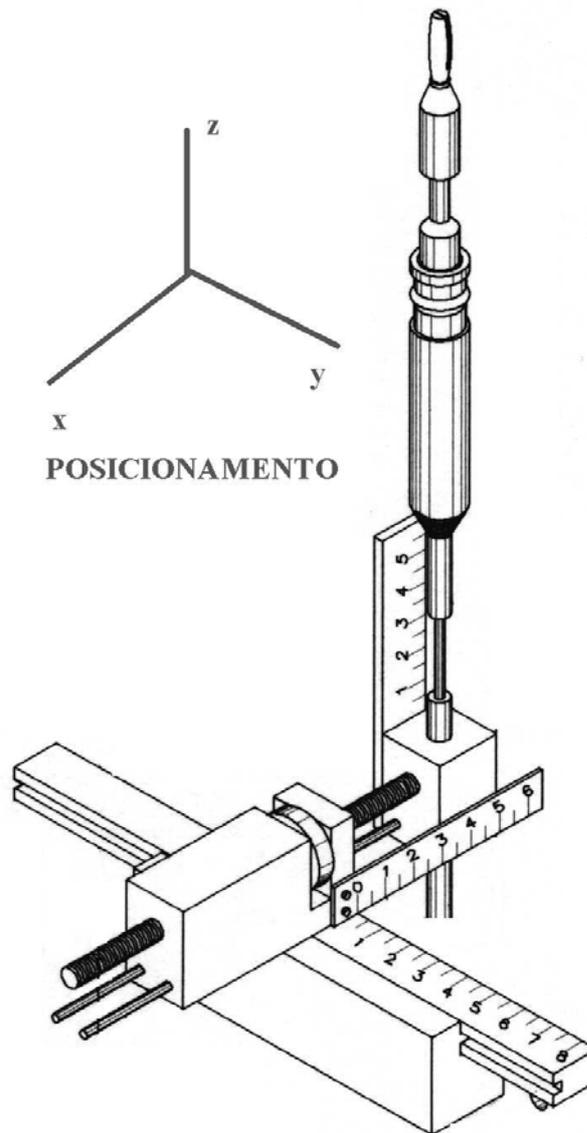


Figura 3.1.4 Visão do suporte mecânico da sonda.

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.

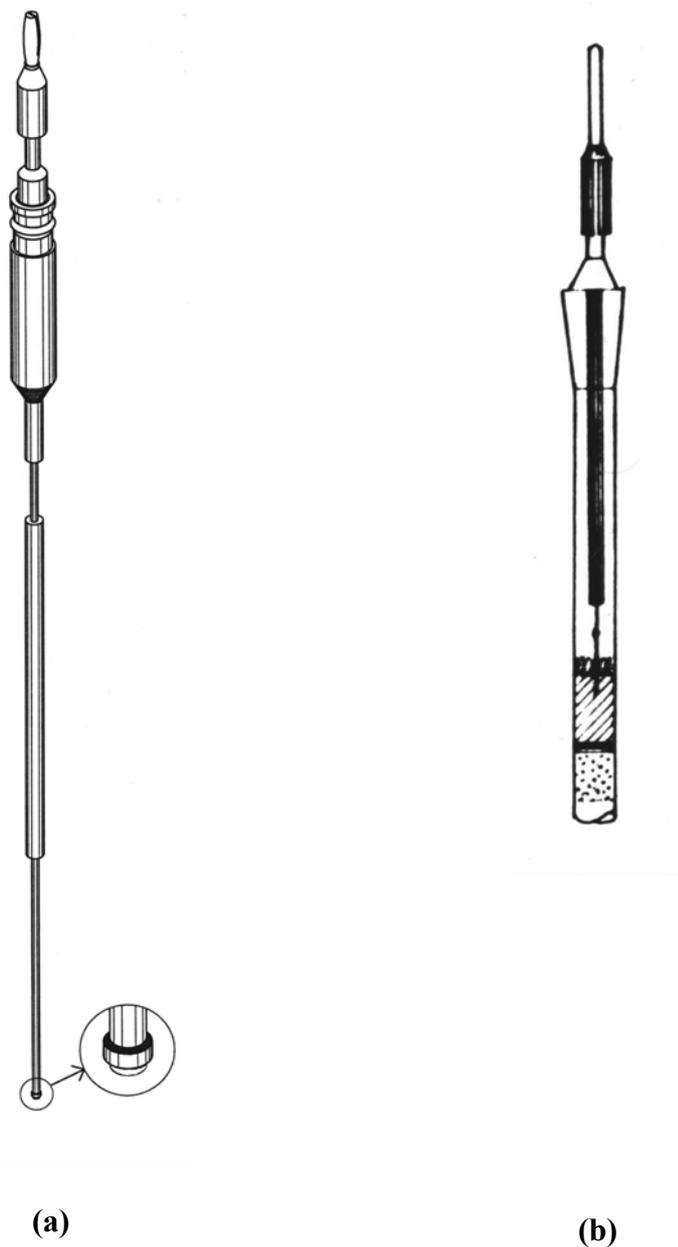


Figura 3.1.5 Visão esquemática do conjunto: (a) sonda que mede o potencial metal- solução, $E(x,y,z)$ e (b) do eletrodo de referência $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4, \text{sat.}$.

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 lamelas 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.

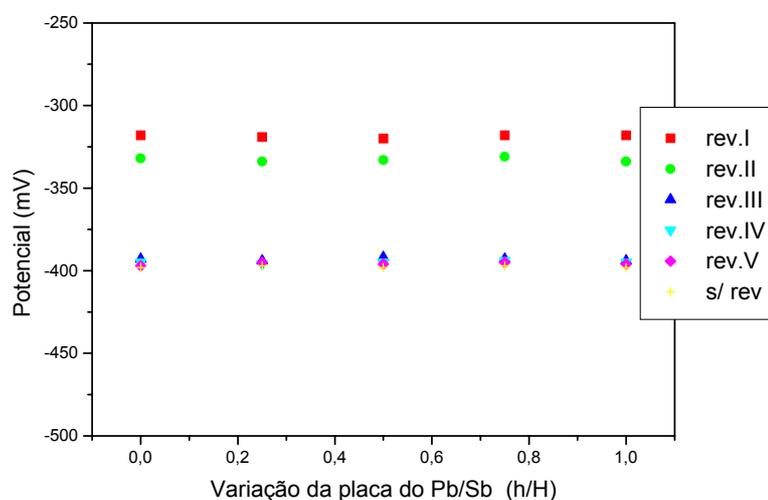


Figura 3.2.1 Medida do potencial $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$, sat. na placa do ânodo (Pb/Sb) em função da altura da placa com alguns revestimentos.

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 voltamétrie

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 η (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

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 $\text{Cu}/\text{CuSO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$ 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 $\text{Cu}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Cu}$ 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_{eq}) em -395,5mV.

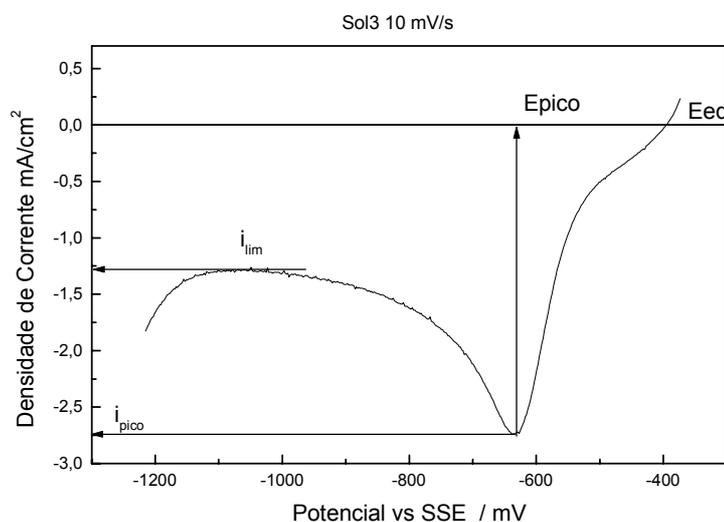


Figura 4.1.1 Voltamograma para o sistema Cu/ Cu₂SO₄ 0,024M + H₂SO₄ 0,1M obtido com uma velocidade de varredura de 10mV.s⁻¹. Solução mantida a 23°C.

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 (-2,7mA.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 mA.cm⁻²) para a reação de redução do Cu²⁺.

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^+ .

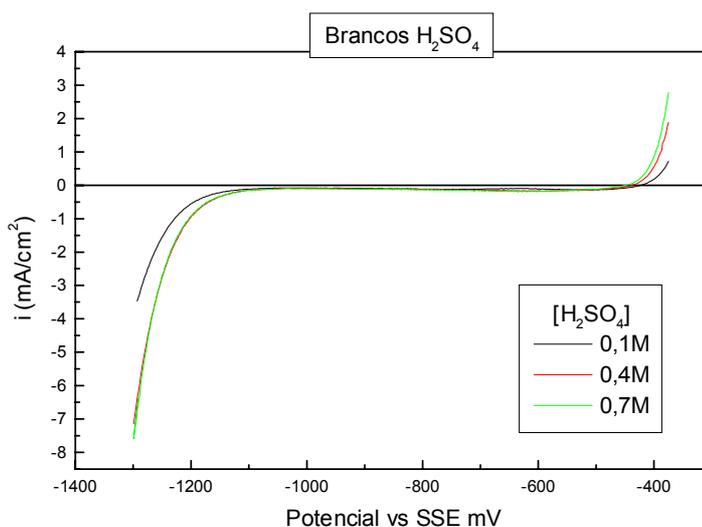


Figura 4.1.2 Voltamograma do sistema Cu/H_2SO_4 , para diversas concentrações de ácido, obtido com uma velocidade de varredura de $10mV.s^{-1}$. Solução mantida a $23^{\circ}C$.

4.1.1. Análise voltamétrica do sistema Cu/solução

Neste ítem 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^+ .

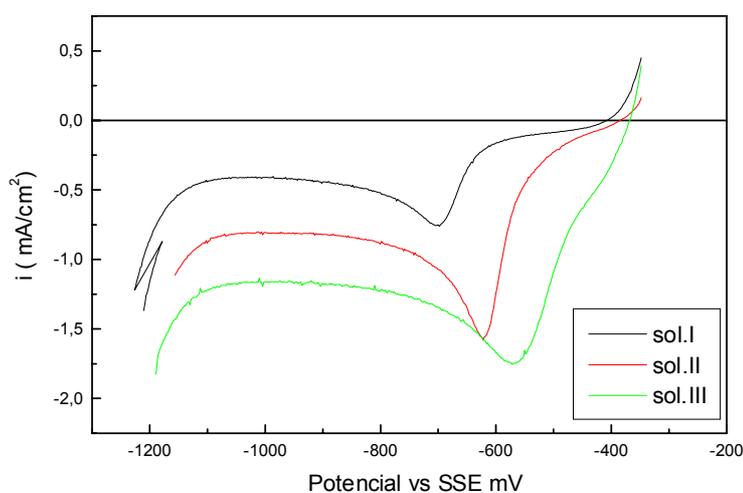


Figura 4.1.3 Voltamogramas do cobre nas soluções I, II e III para velocidade de varredura de $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

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.

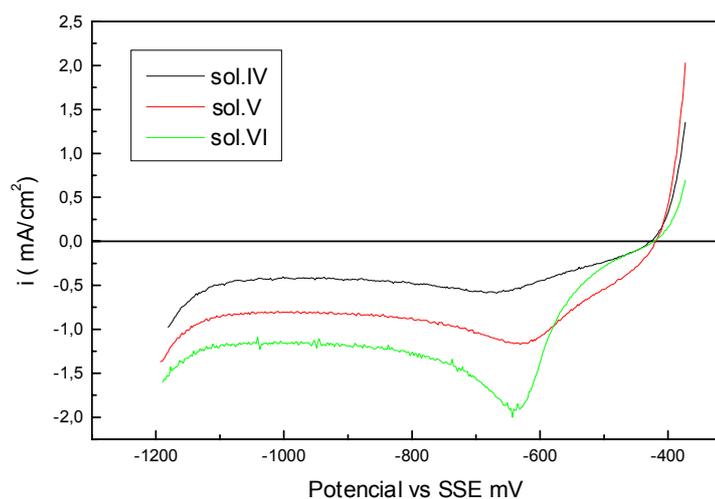


Figura 4.1.4 Voltamogramas do cobre nas soluções IV, V e VI para velocidade de varredura de $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

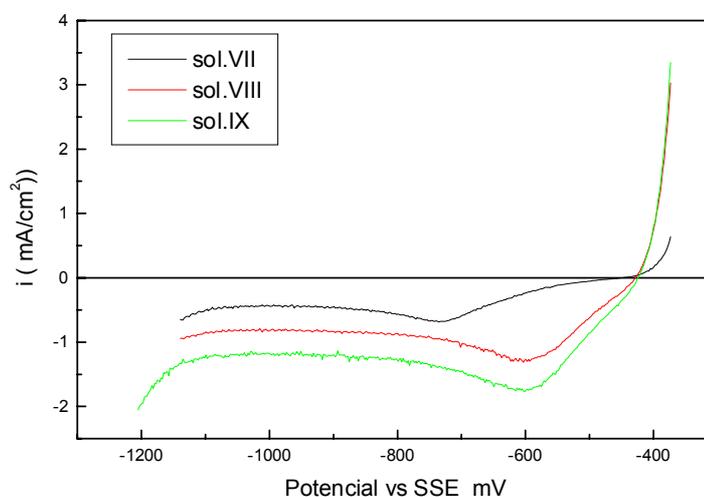


Figura 4.1.5 Voltamogramas do cobre nas soluções VII, VIII e IX para velocidade de varredura de $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

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.

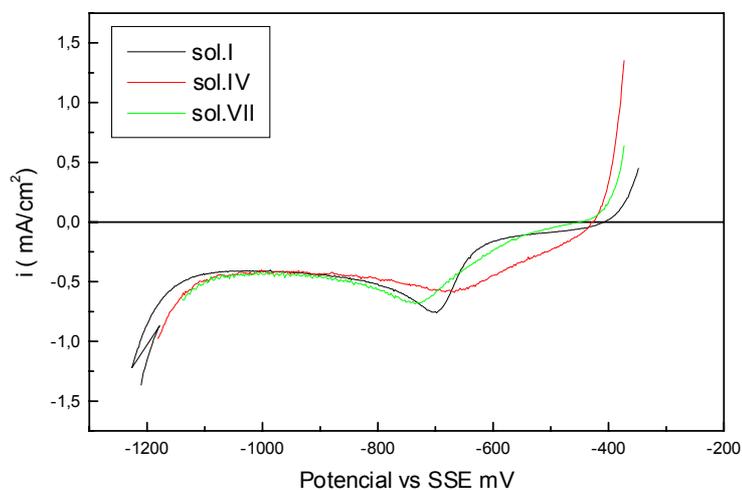


Figura 4.1.6 Voltamogramas do cobre nas soluções I, IV e VII para velocidade de varredura de $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

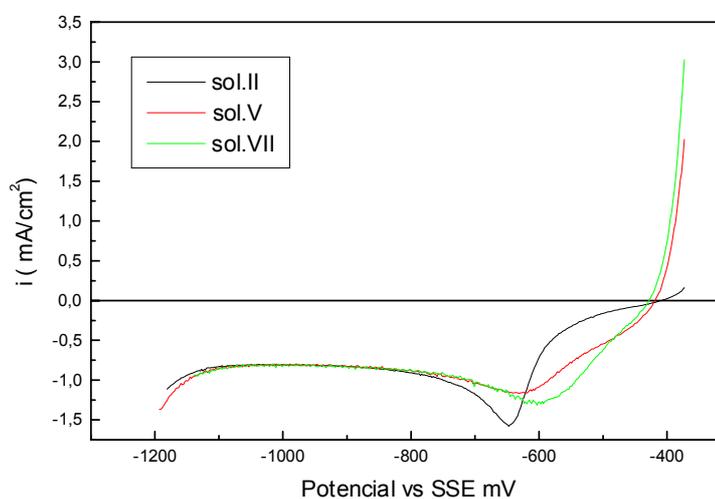


Figura 4.1.7 Voltamogramas do cobre nas soluções II, V e VII para velocidade de varredura de $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

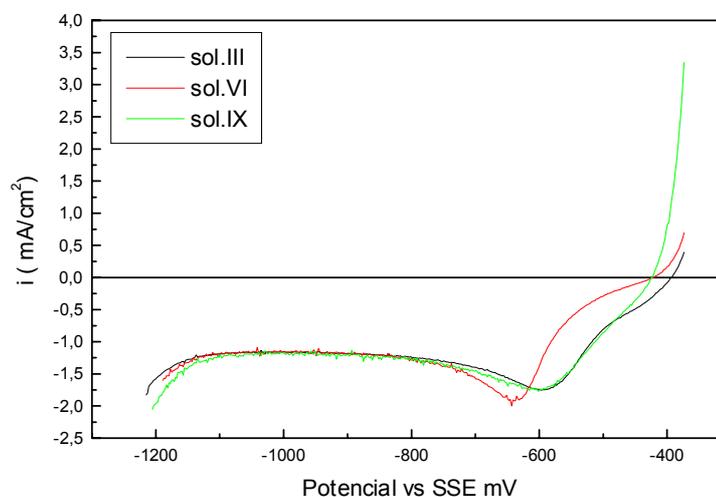


Figura 4.1.8 Voltamogramas do cobre nas soluções III, VI e IX para velocidade de varredura de $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

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 $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

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.

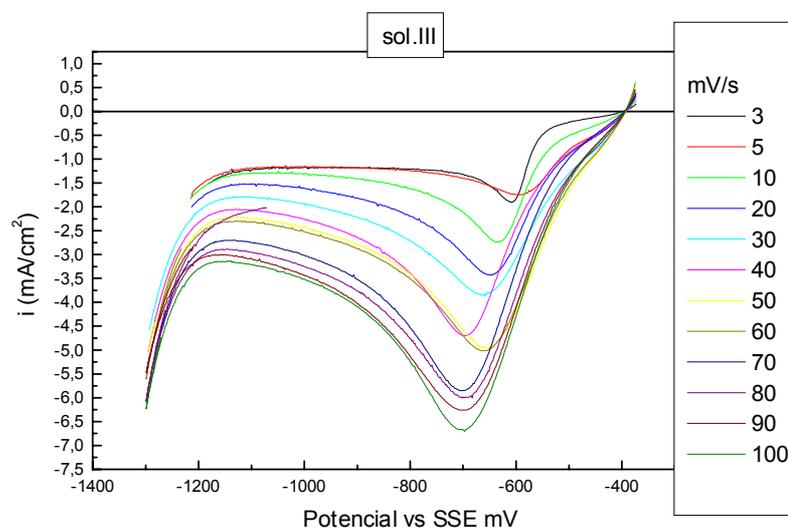


Figura 4.1.9 Voltamogramas do cobre na sol.III para diversas velocidades de varredura.

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 $E_{eq} = -368$ 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.

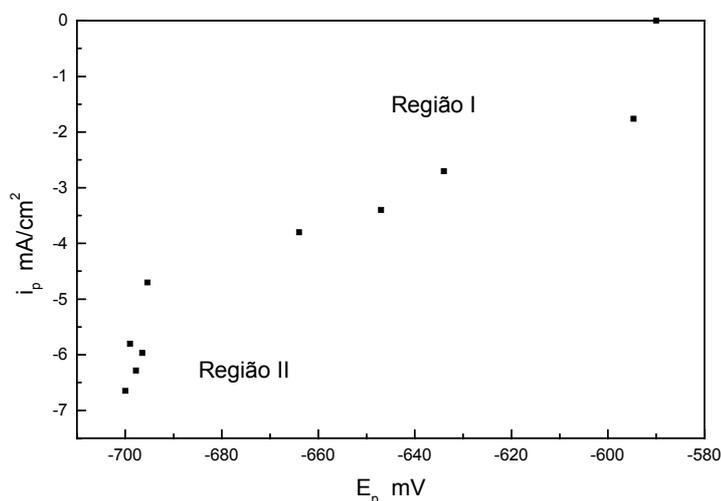


Figura 4.1.10 Variação da densidade de corrente de pico como o potencial de pico das voltametrias da sol.III, para diversas velocidades de varredura.

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,

$$i_p = (2,99 \times 10^5) n (cn_\alpha)^{1/2} AC_o^\infty D_o^{1/2} v^{1/2} \quad (2.2.4)$$

onde:

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

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

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

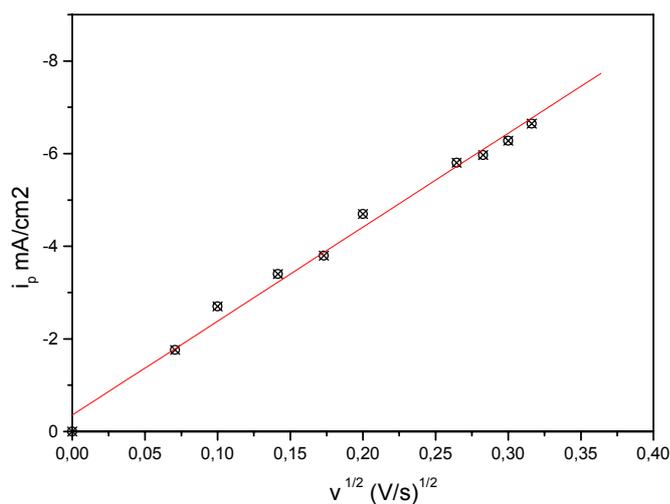


Figura 4.1.11 Representação de i_p vs $v^{1/2}$ para a sol.III.

Este comportamento, entretanto, é comum tanto para reações totalmente reversíveis quanto totalmente irreversíveis. Com a representação de E_p vs v , 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.

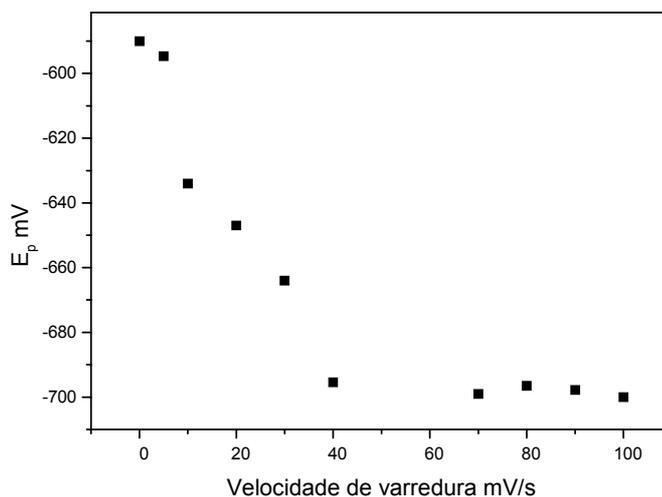


Figura 4.1.12 Representação da variação do potencial de pico com a velocidade de varredura sol.III.

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.

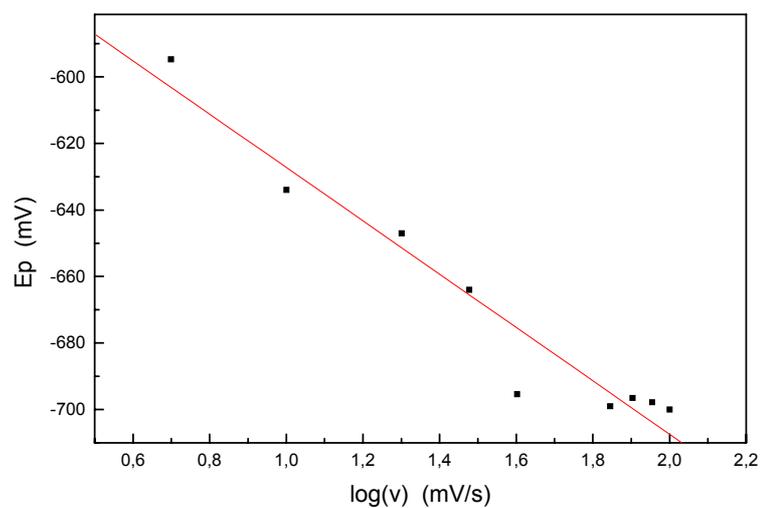


Figura 4.1.13 Representação da variação do potencial de pico contra $\log(v)$ para a sol.III.

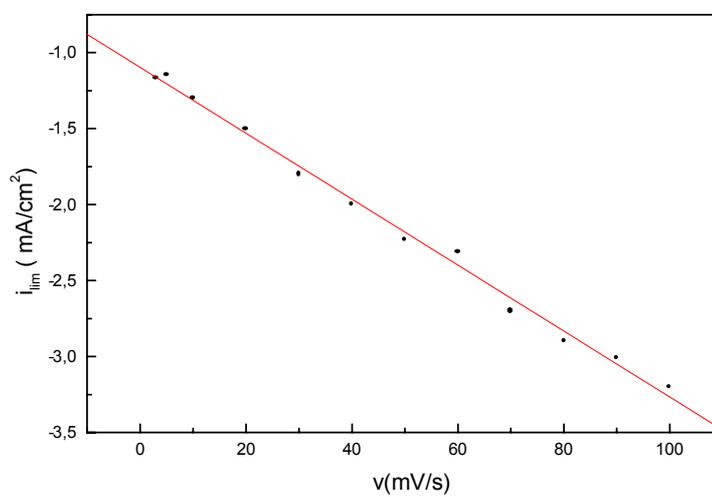


Figura 4.1.14 Variação da densidade de corrente limite de reação com a velocidade de varredura para a sol.III.

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).

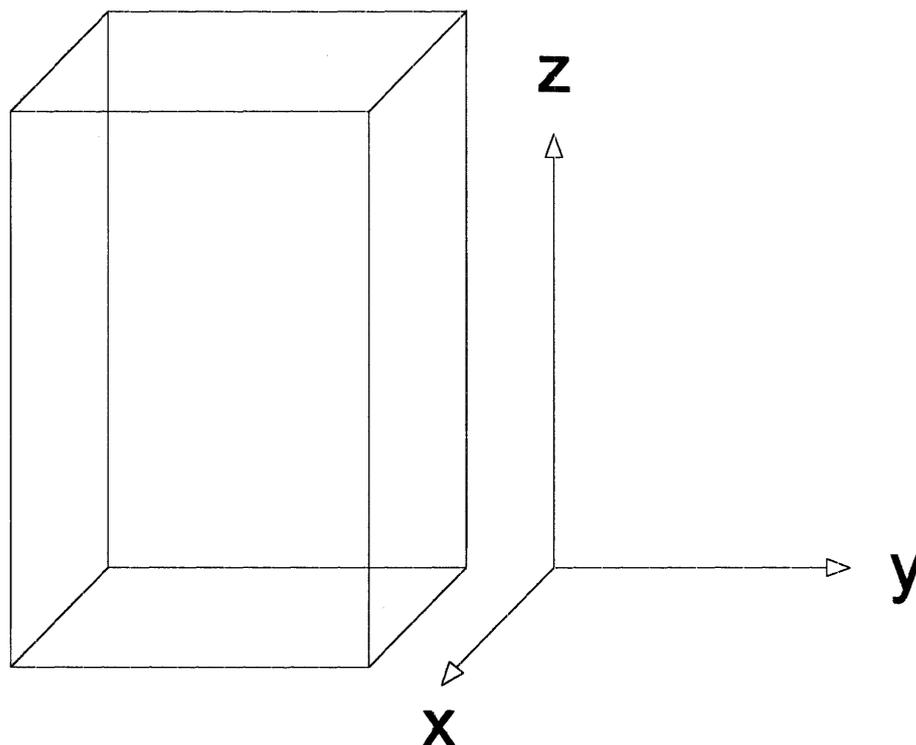


Figura 4.2.1 Visão esquemática da localização dos pontos experimentais, onde obteve-se o potencial metal-solução ($E(x,y,z)$).

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.

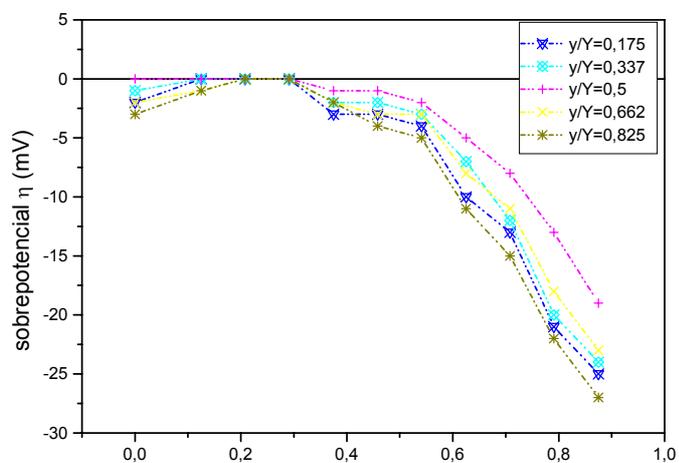
As Figuras 4.2.2 a 4.2.5 mostram os gráficos dos sobrepotenciais (η), pertinentes às posições na largura do leito (y/Y), em função das posições entre o cátodo e ânodo (x/X).

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.

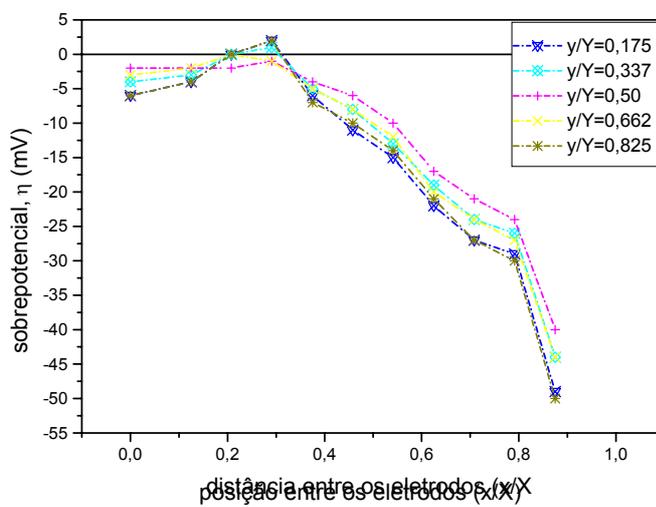
As medidas experimentais foram realizadas na região central do leito, isto é, com relação a altura de $z/Z=0,5$.

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 ($y/Y=0,5$).

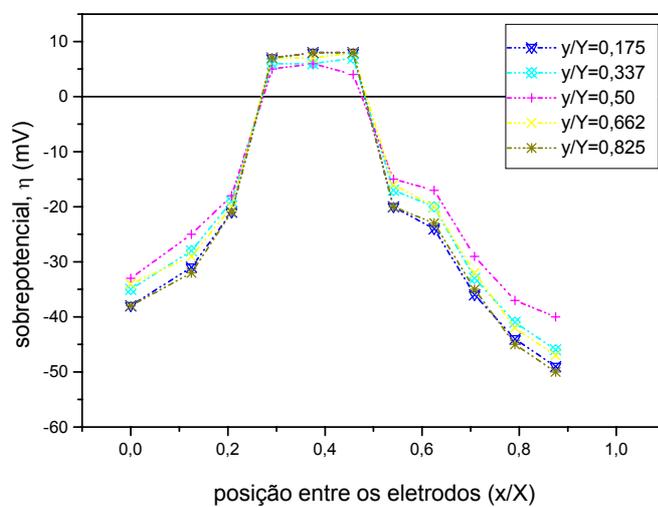


(a)

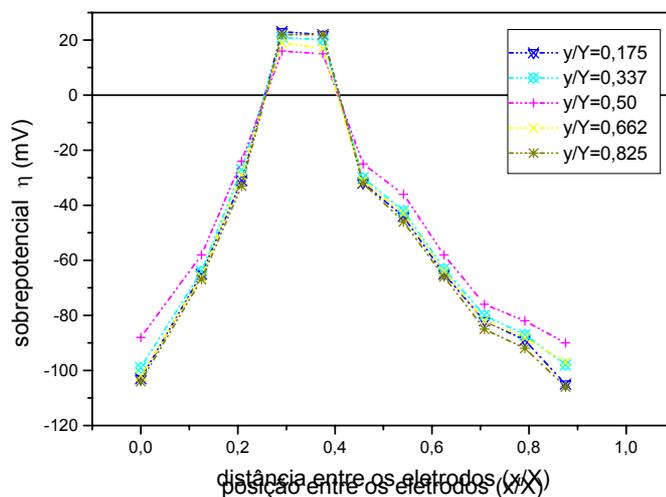


(b)

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) $i=694,4\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$.

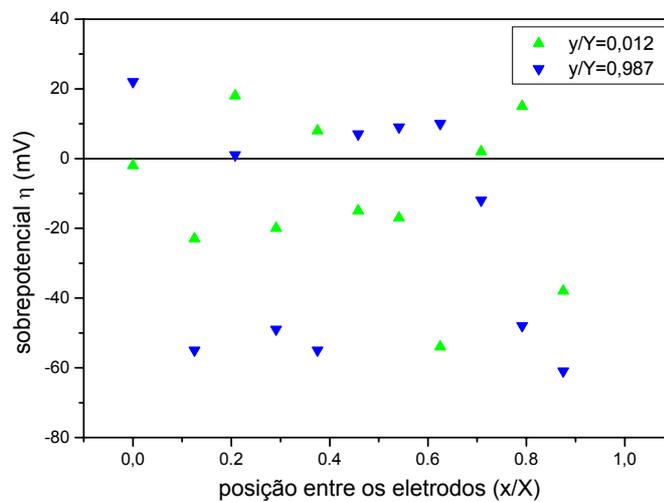


(a)

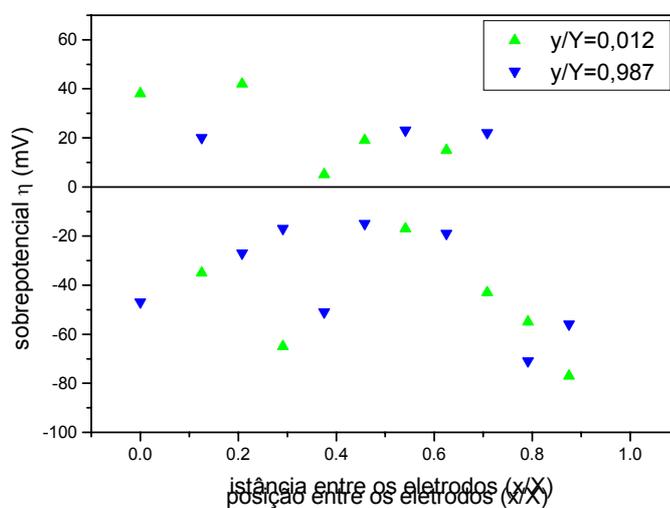


(b)

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

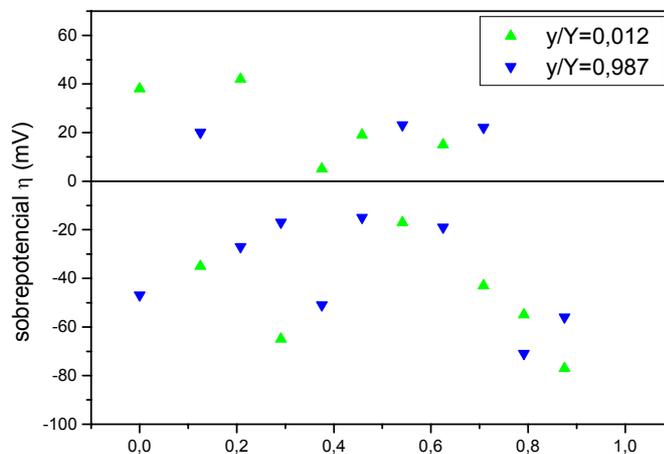


(a)

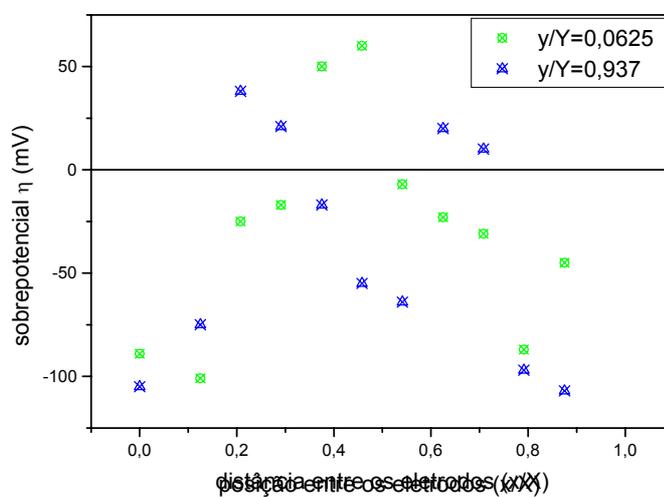


(b)

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: $X=0,024\text{m}$, $v=0,023\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, $T=22^\circ\text{C}$, $\varepsilon=0,36$ (a) $i=694,4\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$.



(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: $X=0,024\text{m}$, $v=0,098\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, $T=22^\circ\text{C}$, $\varepsilon=0,50$ (a) $i=694,4\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$.

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.

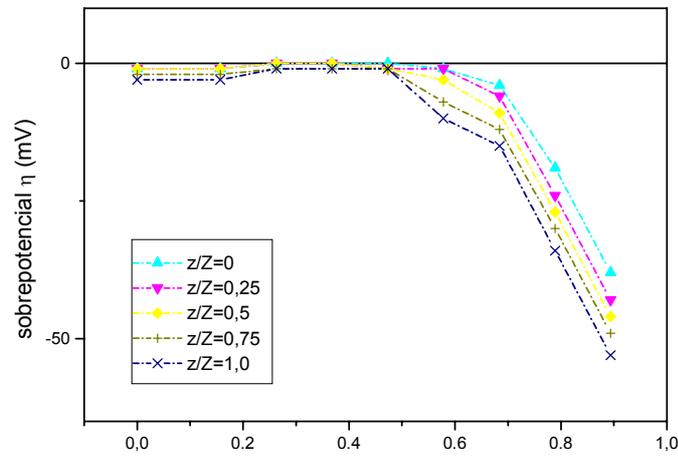
Os gráficos apresentados nas Figuras 4.2.8 a 4.2.10, para diferentes soluções (II, III e a IV), mostram a distribuição dos sobrepotenciais em função da posição (x/X), tendo como parâmetros a porosidade do leito e a distância entre as placas do cátodo e do ânodo.

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

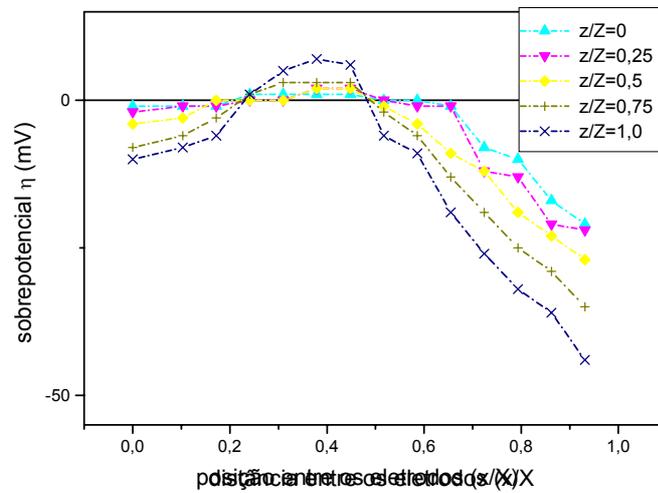
função da posição (x/X), tendo como parâmetros a densidade de corrente i ($A.m^{-2}$) e espessura do leito (X).

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).

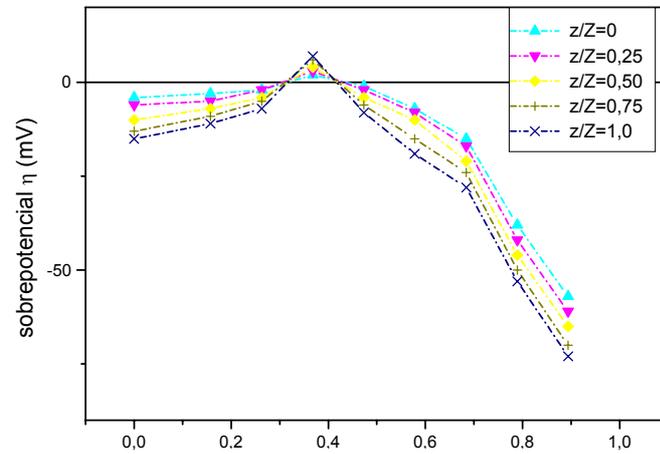


(a)

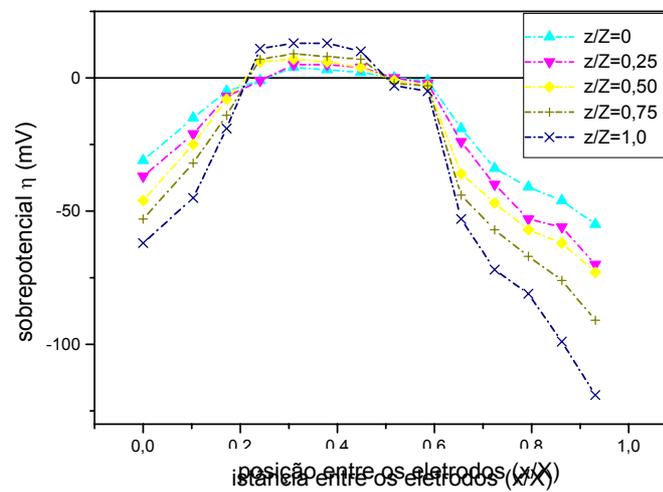


(b)

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

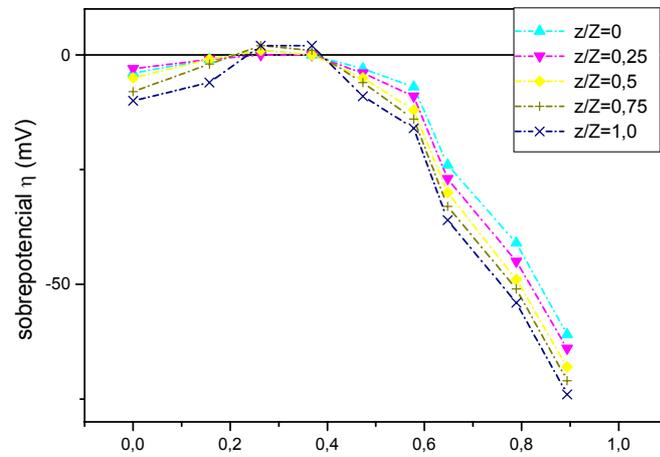


(a)

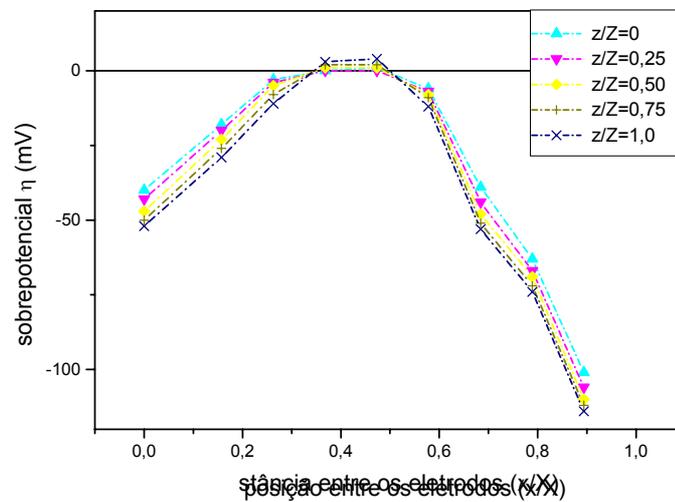


(b)

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

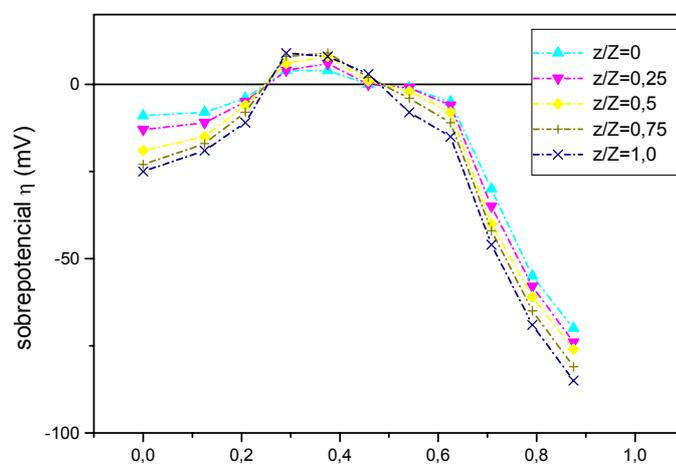


(a)

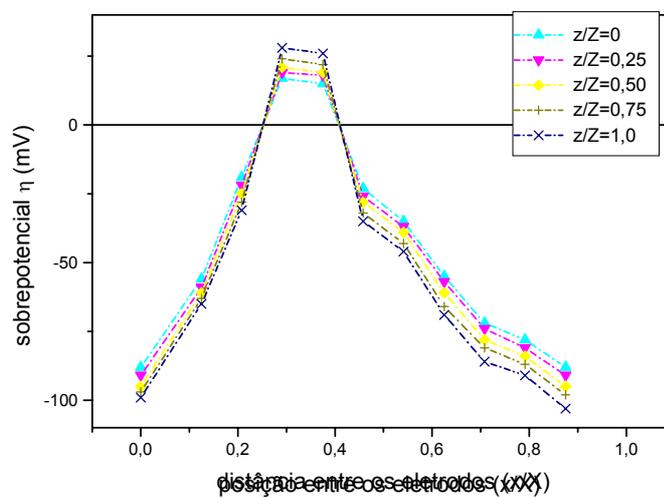


(b)

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

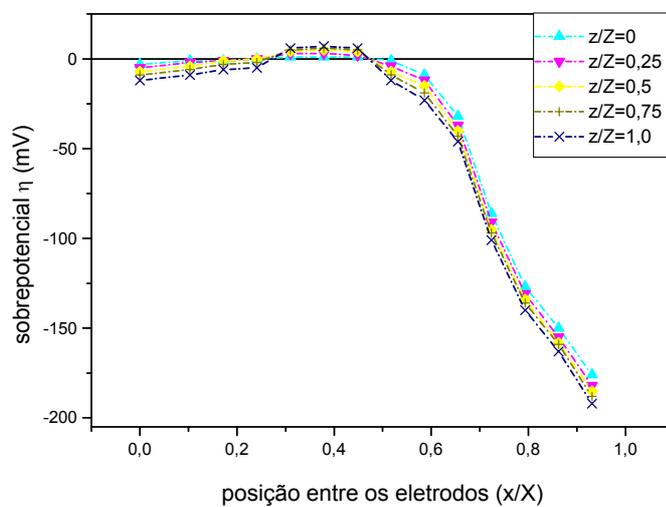


(a)

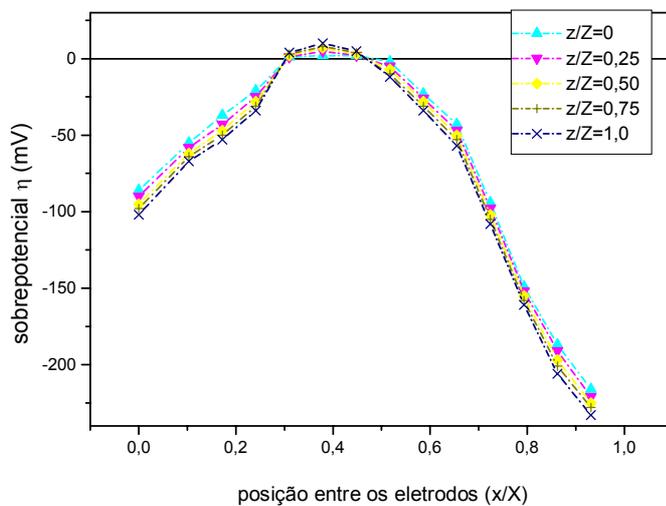


(b)

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

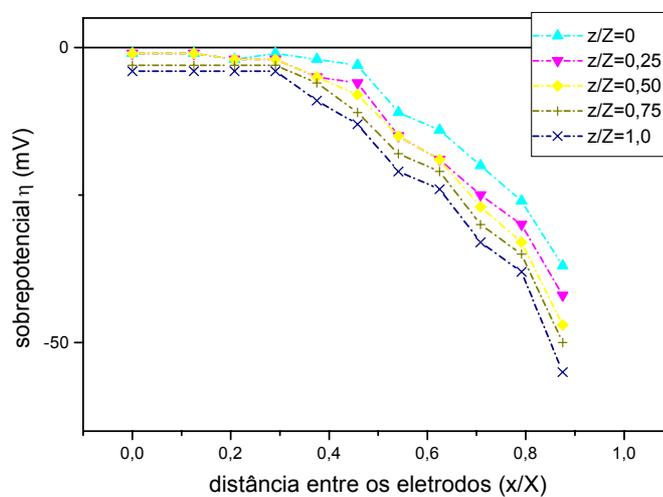


(a)

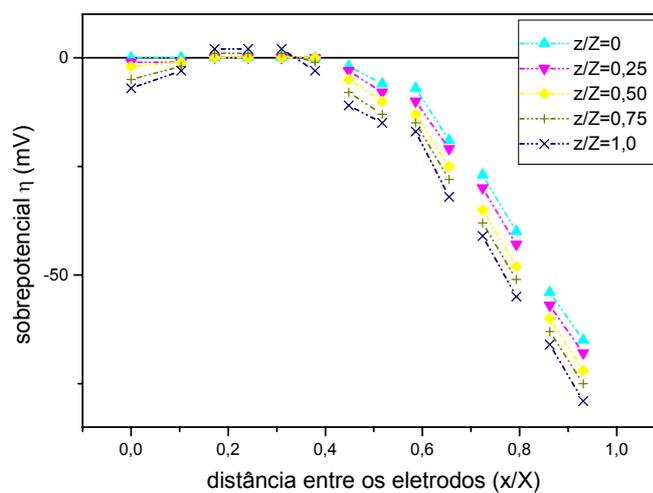


(b)

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) $v=0,098\text{ m.s}^{-1}$, $\varepsilon=0,50$.

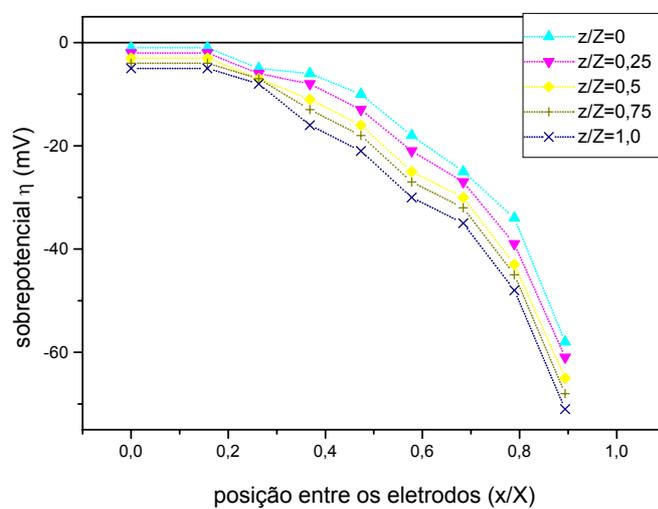


(a)

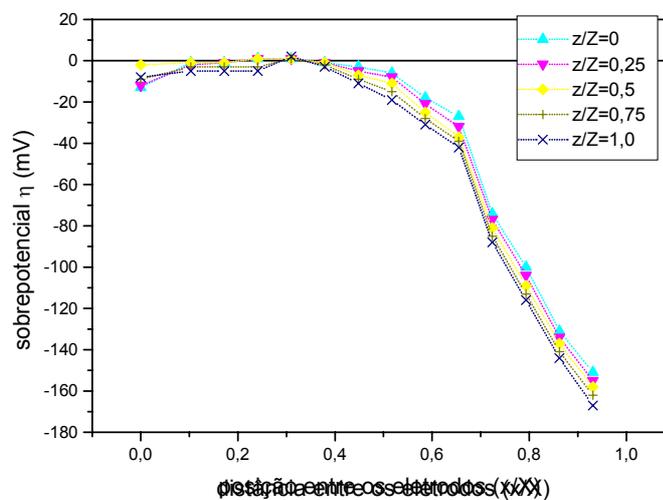


(b)

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) $X=0,029\text{m}$.

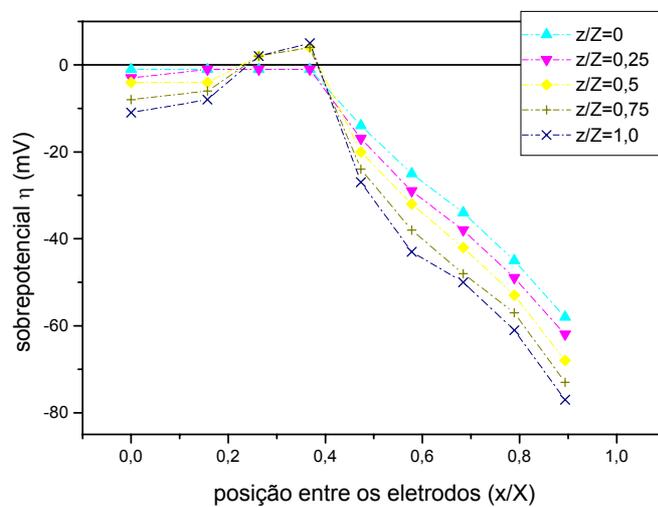


(a)

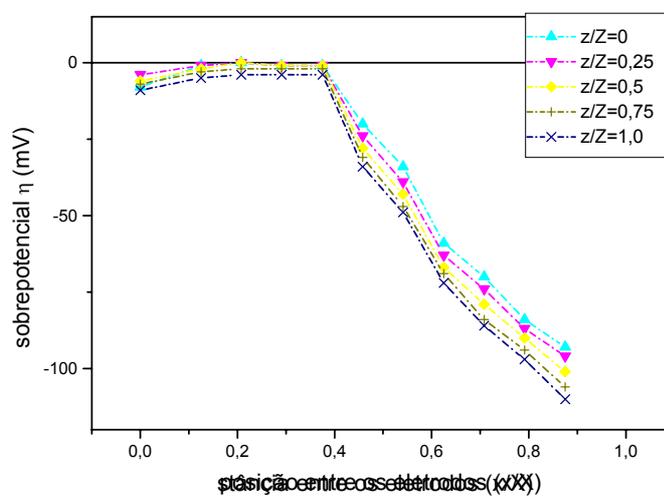


(b)

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) $X=0,029\text{m}$.

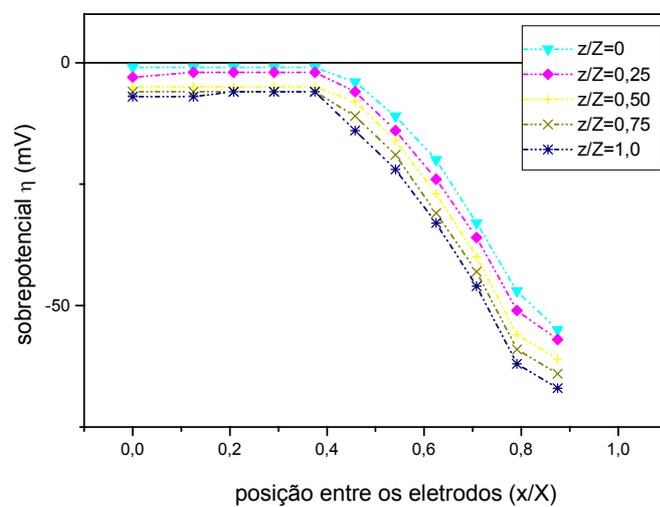


(a)

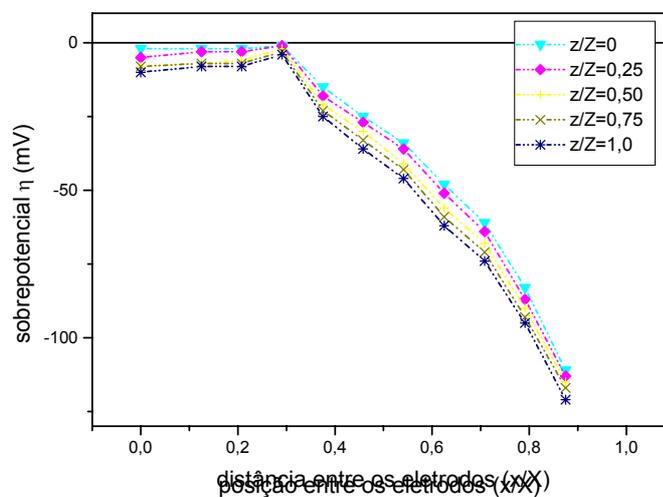


(b)

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) $X=0,024\text{m}$.

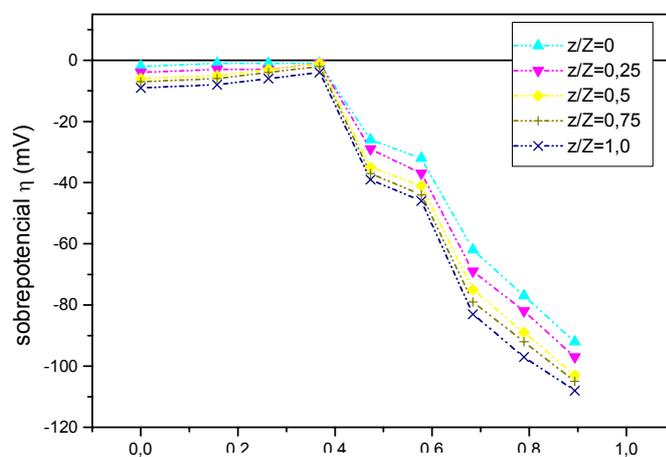


(a)

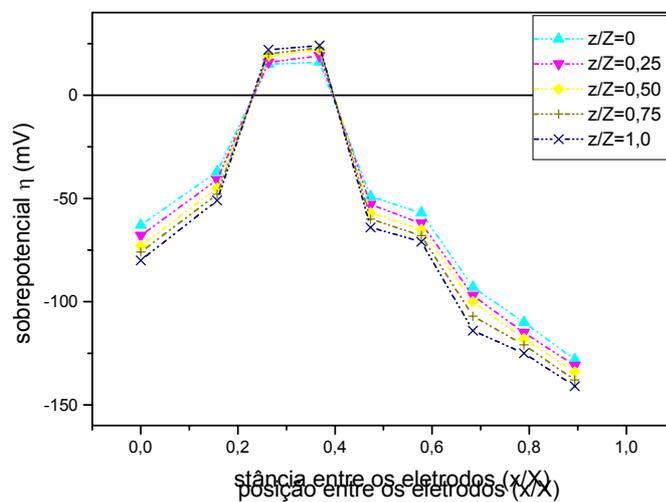


(b)

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, $v=0,023\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $\epsilon=0,36$, $T=22^\circ\text{C}$ (a) $i=694,4\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$.

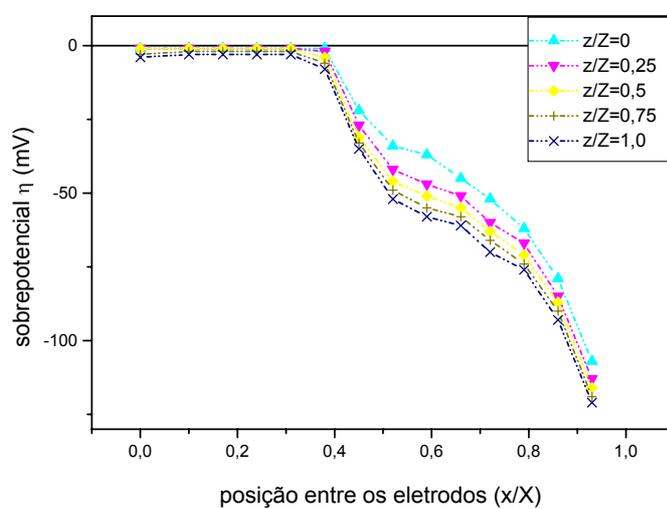


(a)

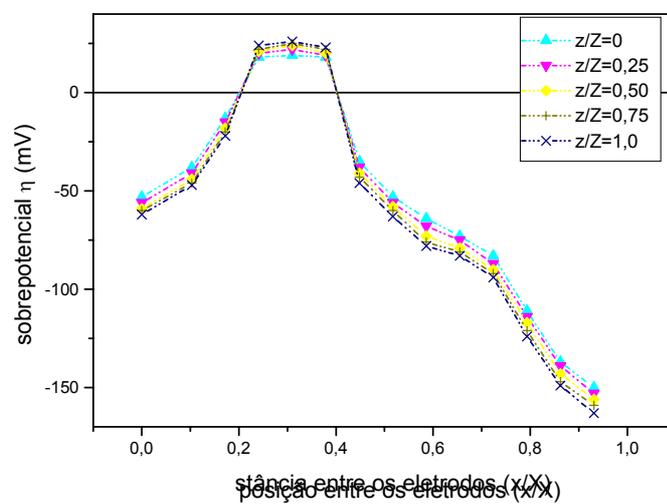


(b)

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.

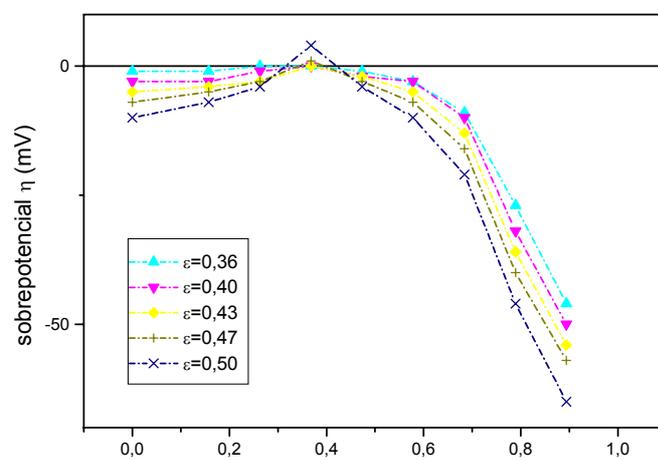
As Figuras 4.2.17 a 4.2.32 mostram, os gráficos referentes às soluções, sol.I, sol.III, sol.V, sol.VII e sol.IX em função da posição (x/X).

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

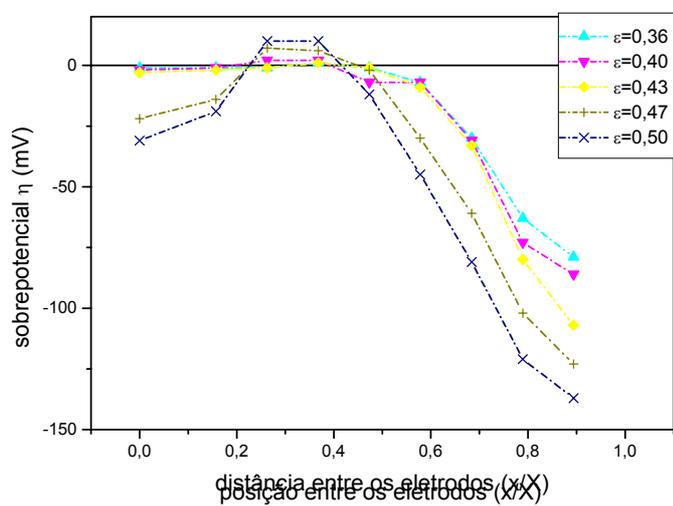
Os pontos experimentais pertinentes a estes resultados foram obtidos para $z/Z=0,5$ e $y/Y=0,5$.

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 $\eta=0$.

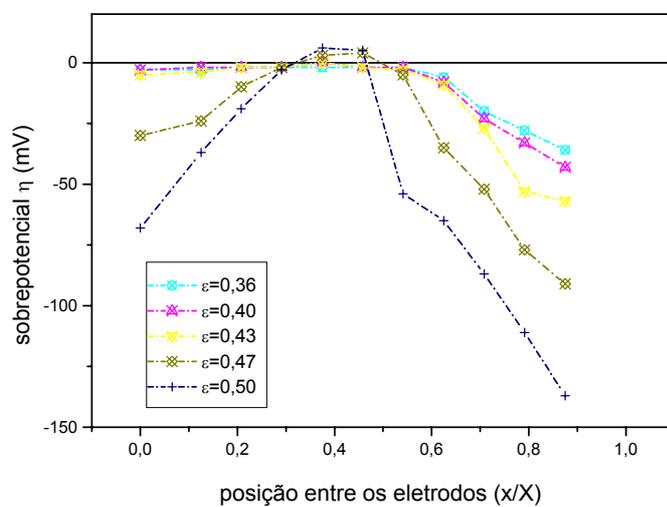


(a)

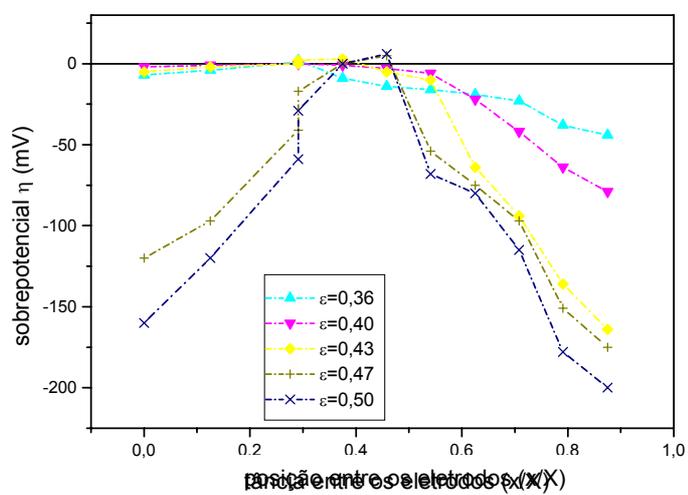


(b)

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

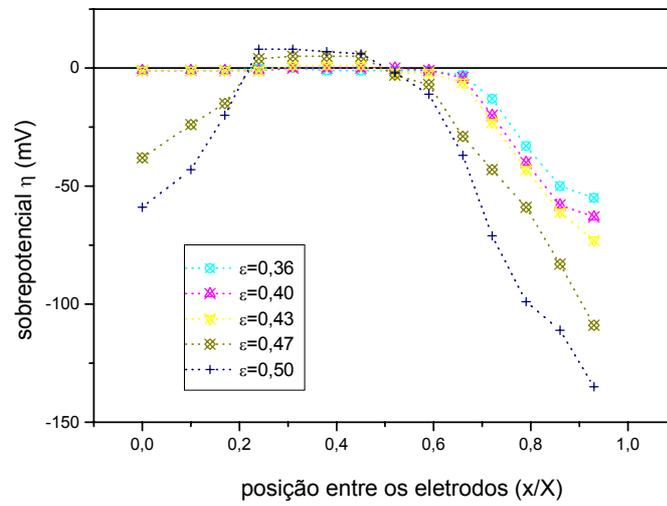


(a)

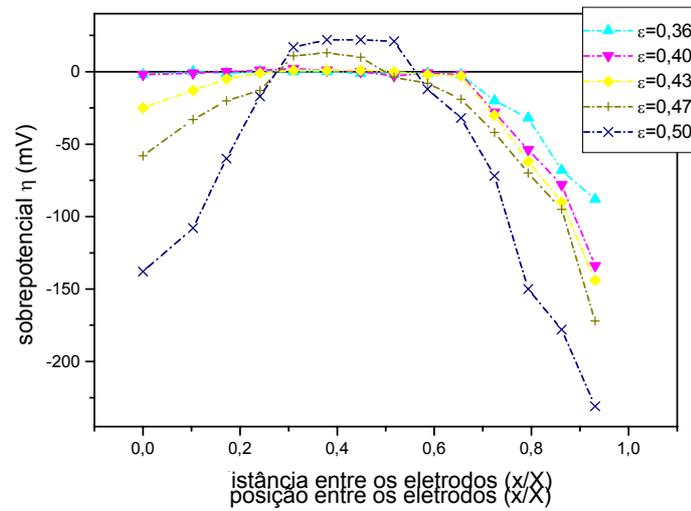


(b)

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) $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$.

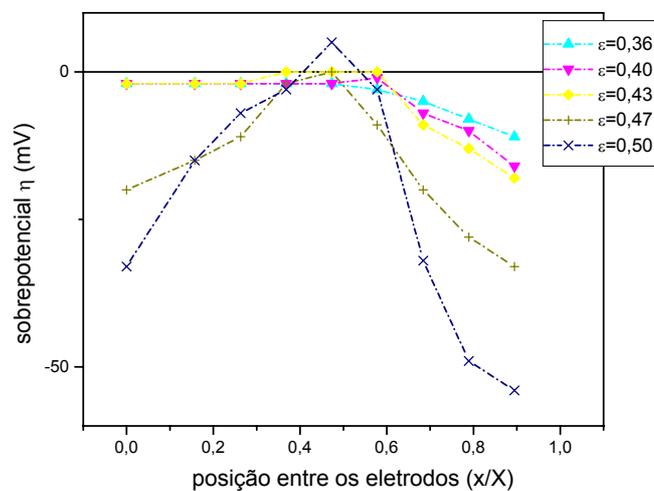


(a)

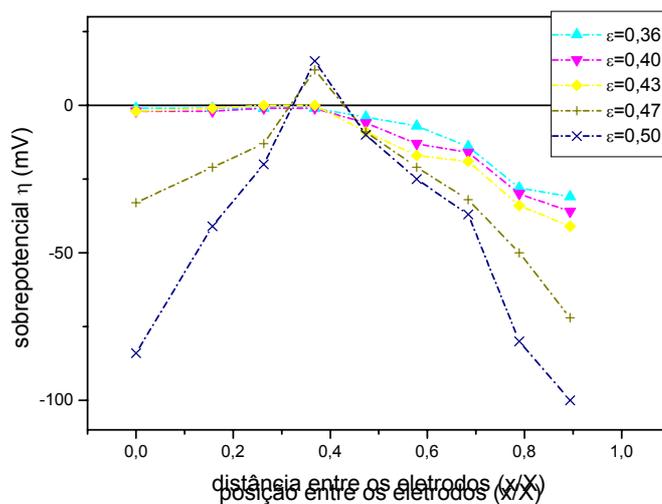


(b)

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) $i=694,4\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$.

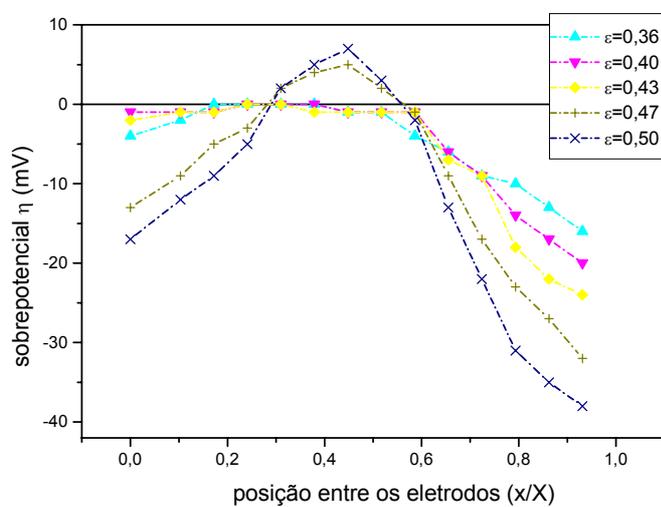


(a)

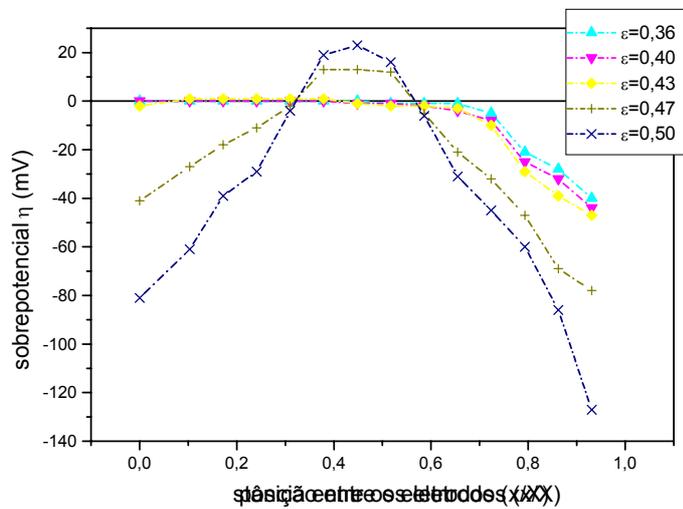


(b)

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) $i=694,4\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$.

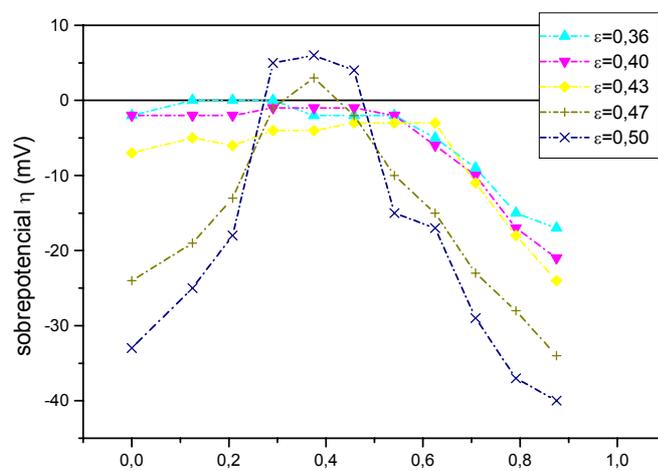


(a)

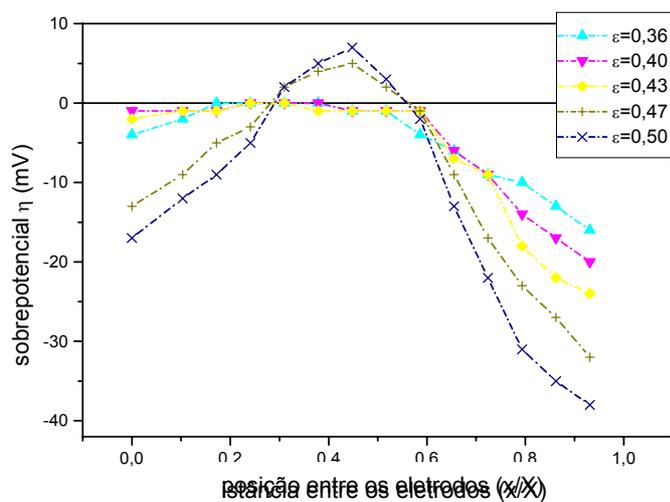


(b)

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

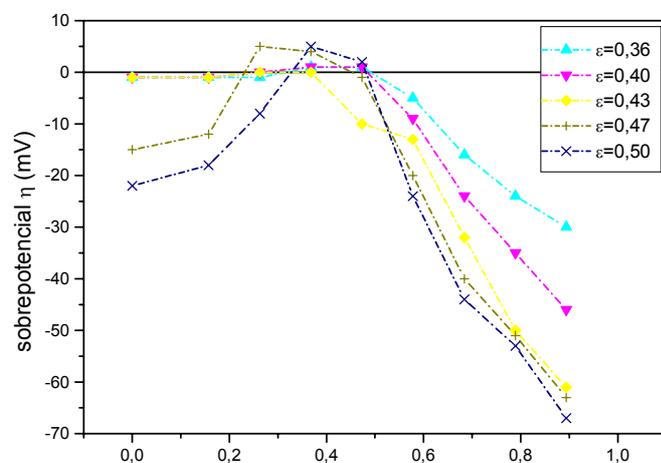


(a)

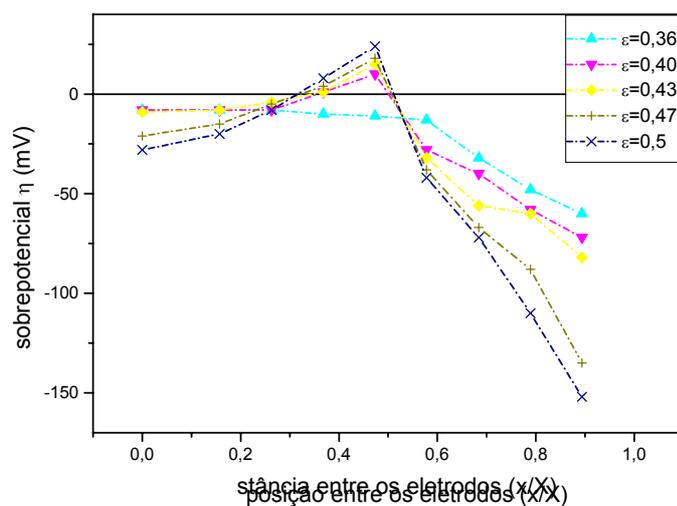


(b)

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

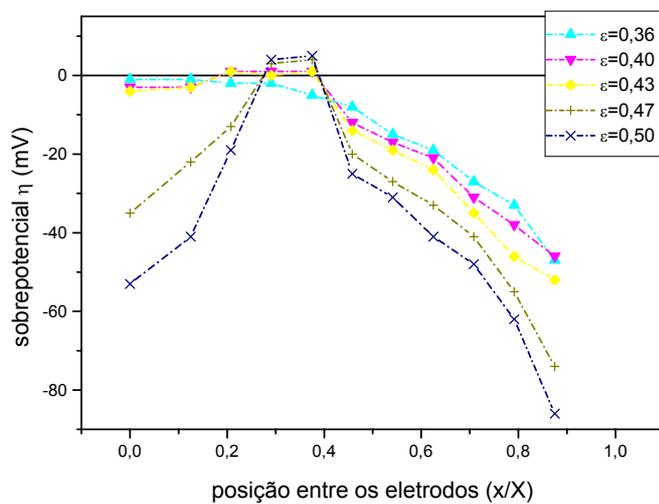


(a)

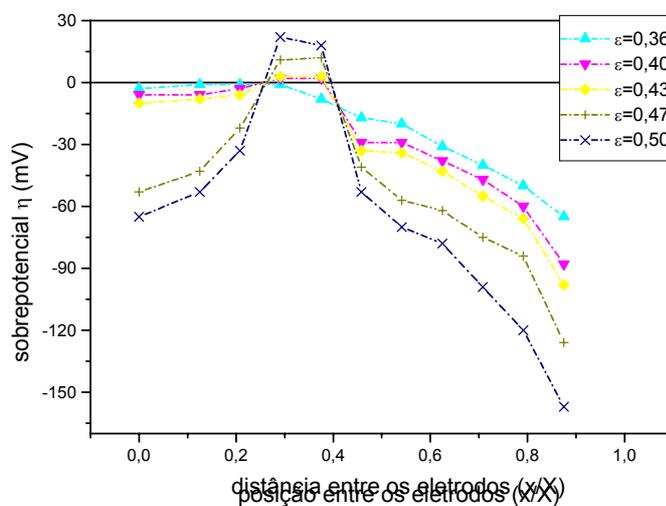


(b)

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

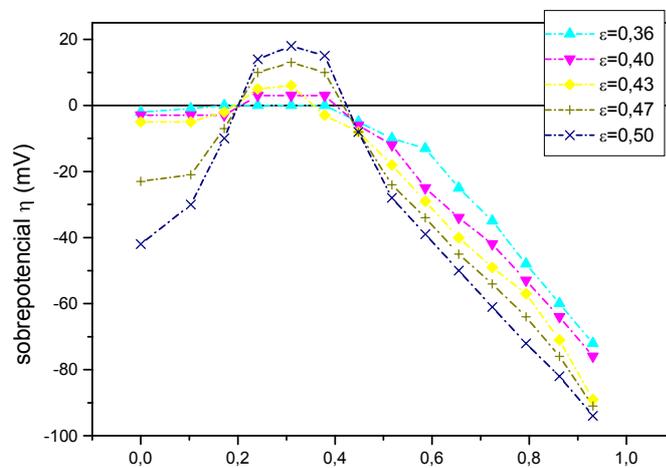


(a)

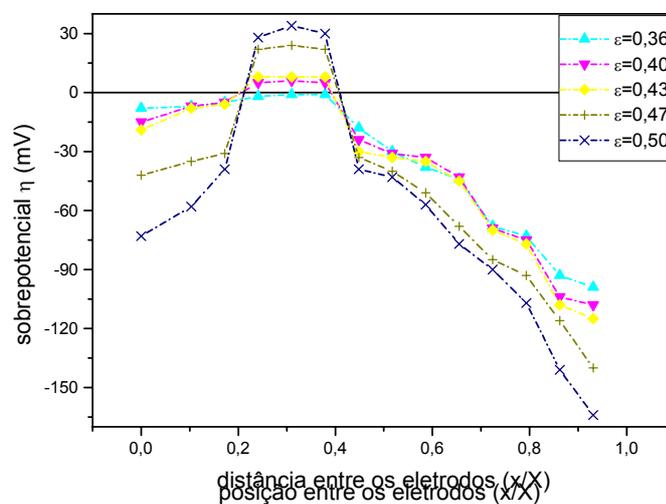


(b)

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) $i=694,47\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$.

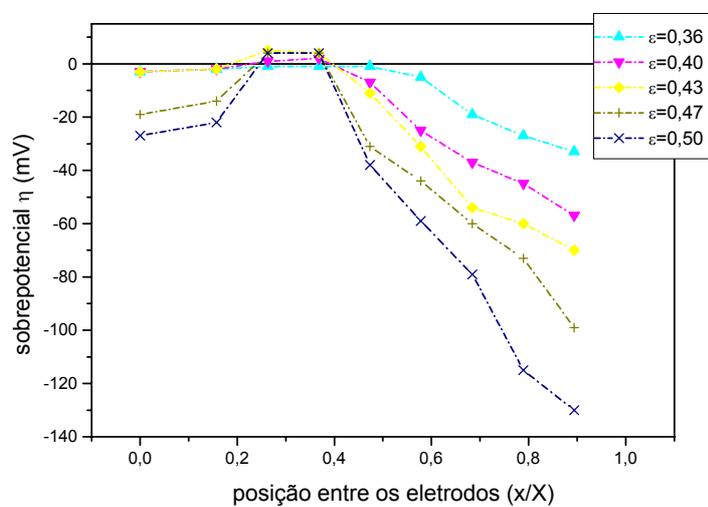


(a)

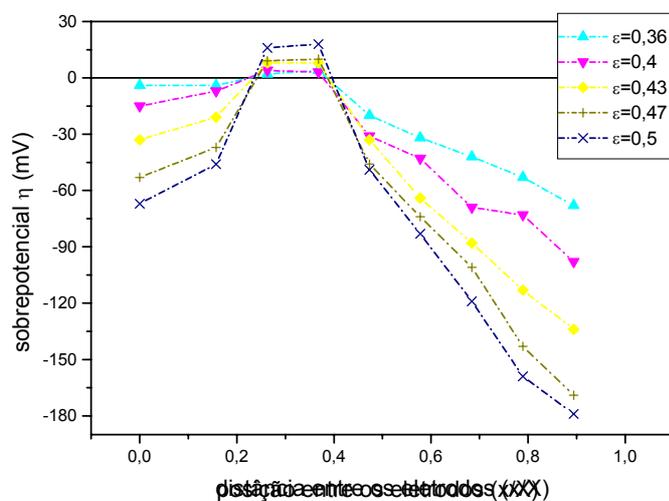


(b)

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) $i=694,4\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$.

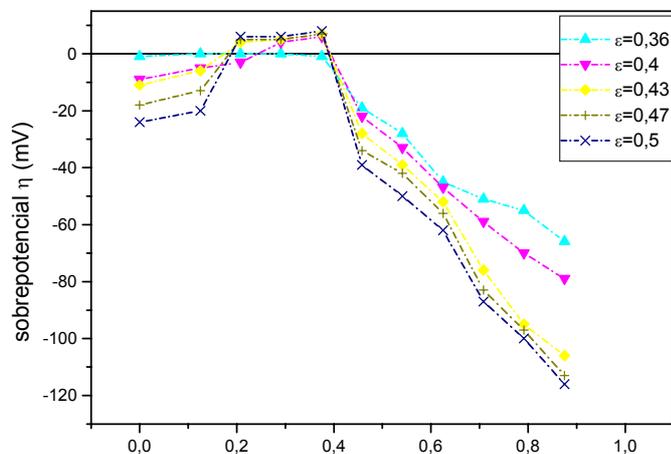


(a)

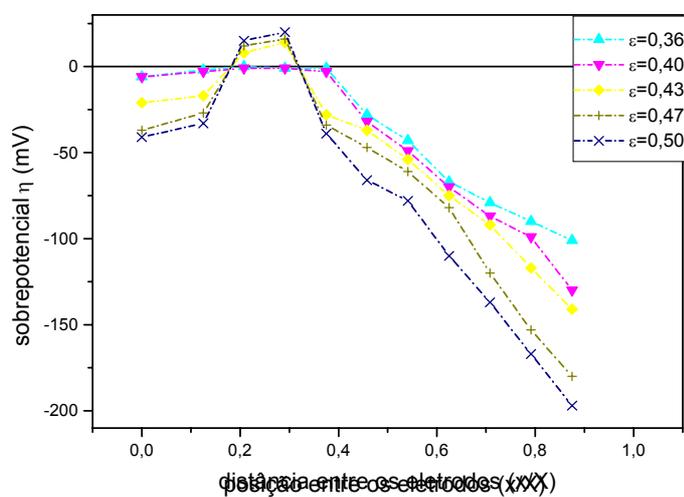


(b)

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) $i=694,4\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$.

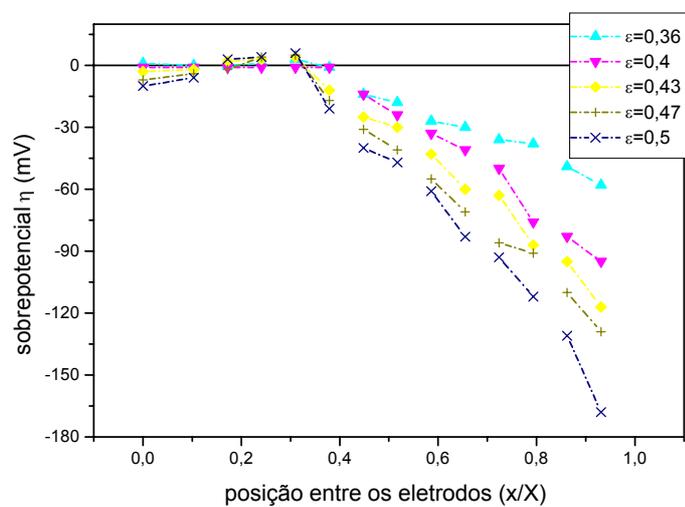


(a)

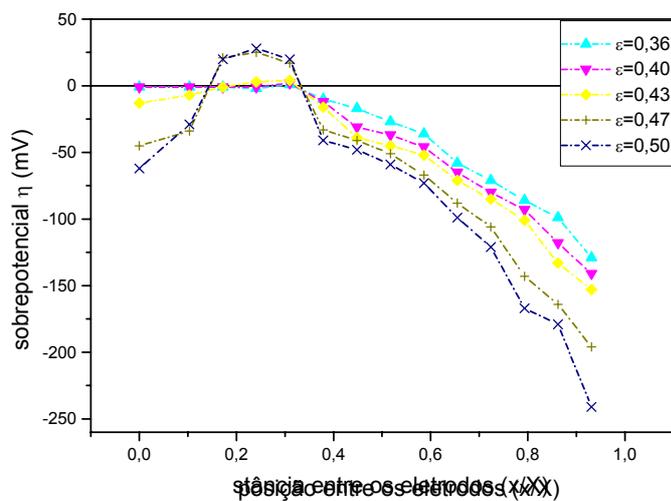


(b)

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) $i=694,4\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$.

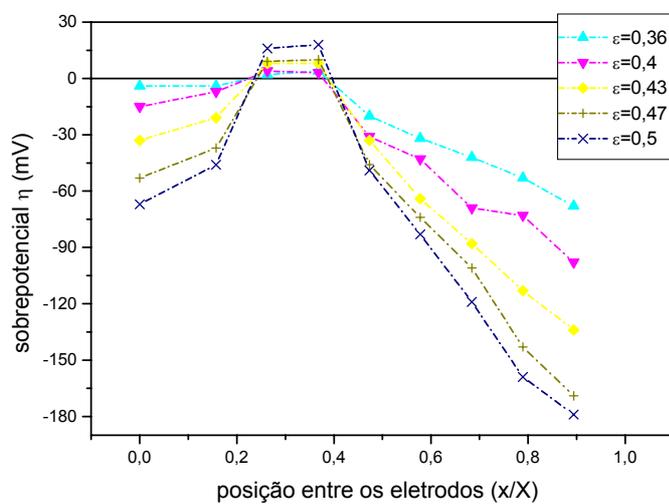


(a)

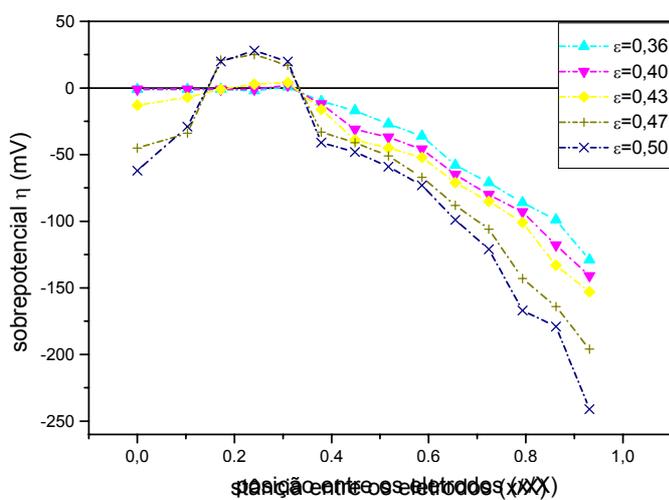


(b)

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

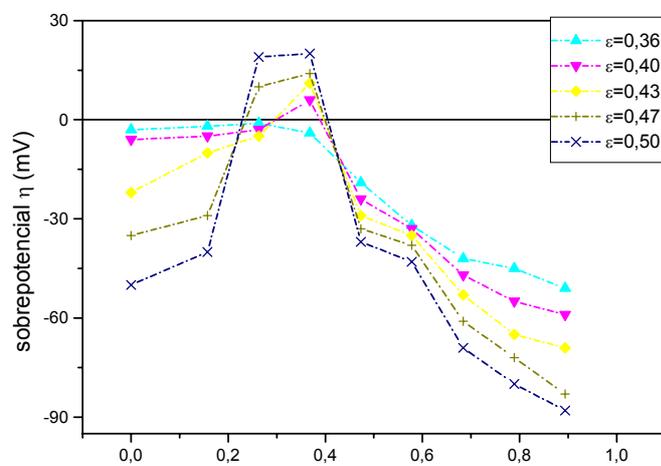


(a)

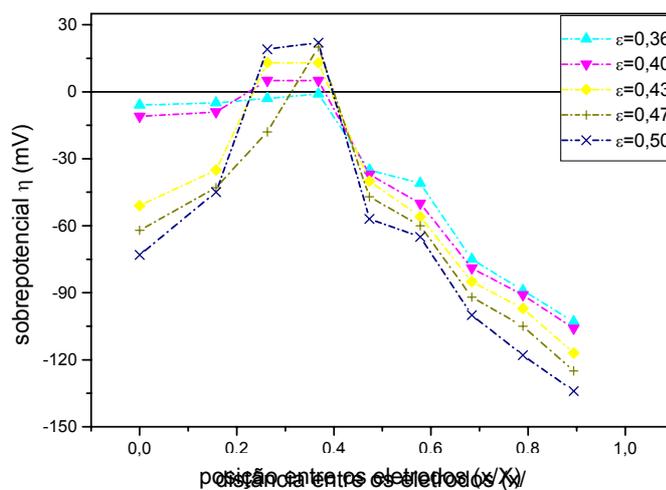


(b)

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

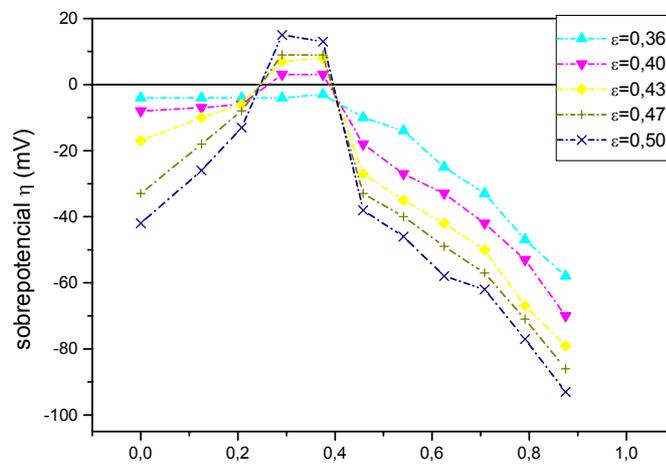


(a)

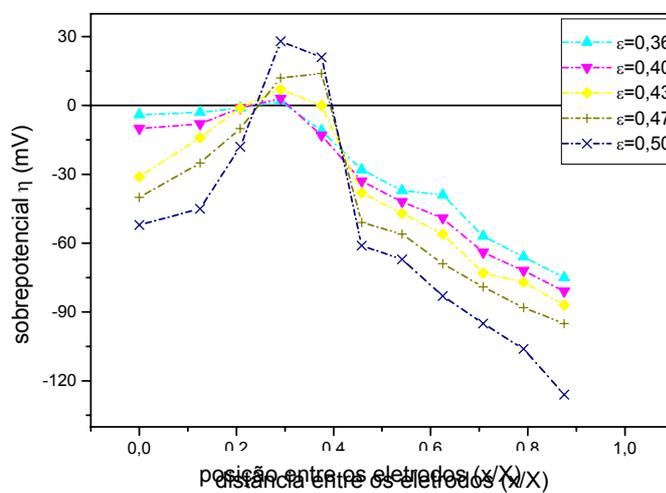


(b)

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) $i=694,4\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$.

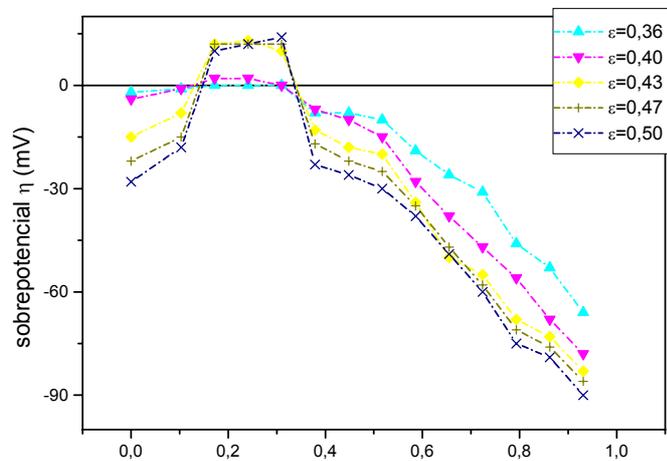


(a)

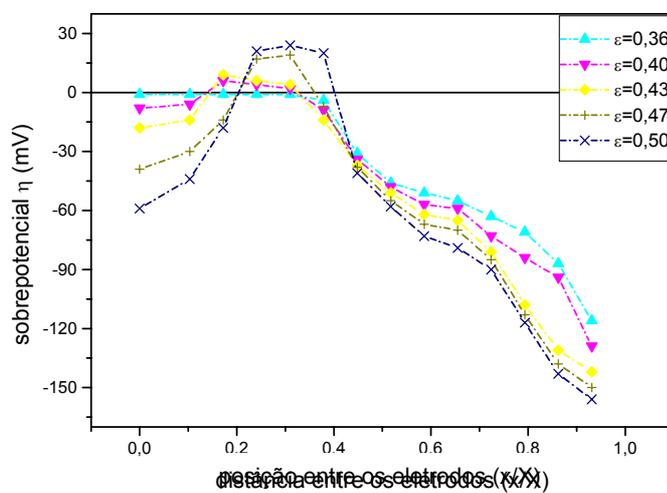


(b)

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) $i=694,4\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$.



(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, $X=0,029\text{m}$
 $T=22^\circ\text{C}$ (a) $i=694,4\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$.

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

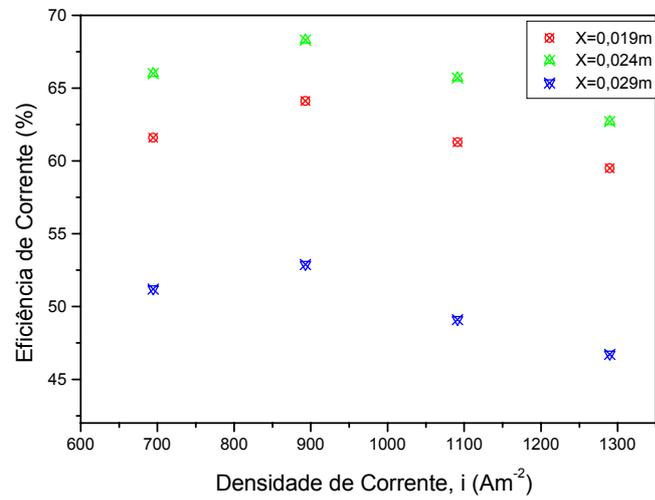
Os resultados obtidos para a eficiência de corrente, em função da densidade de corrente para diferentes soluções, são mostrados nas Tabelas 4.3.6 a 4.3.10 do Apêndice F.

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.

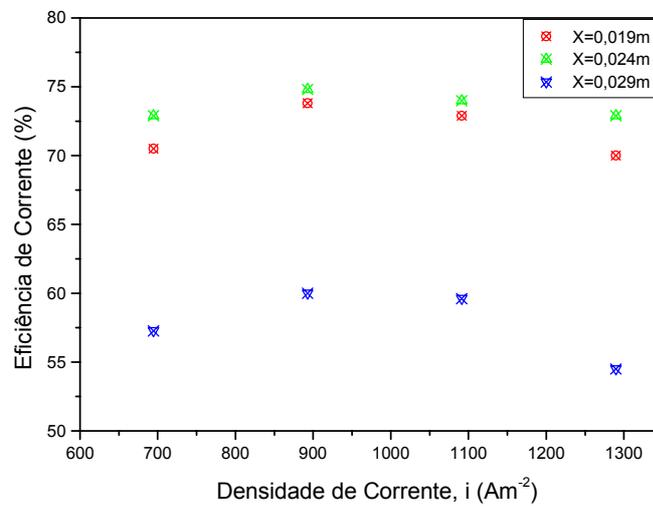
Alguns destes valores foram utilizados para a construção dos gráficos típicos apresentados nas Figuras 4.3.1 a 4.3.6.

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(Am ⁻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



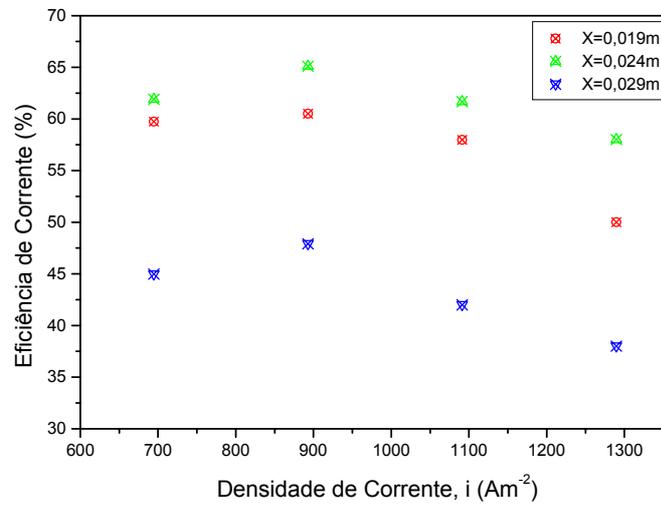
(a)



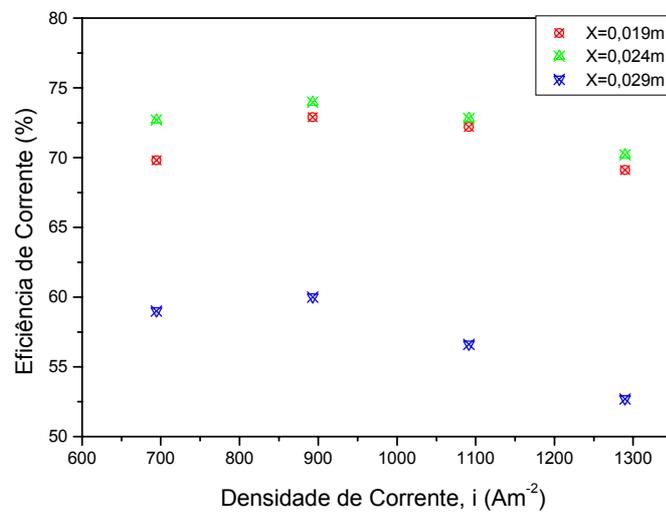
(b)

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,

$v=0,023\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ e $\varepsilon=0,36$ (a) sol.I e (b) sol.III.

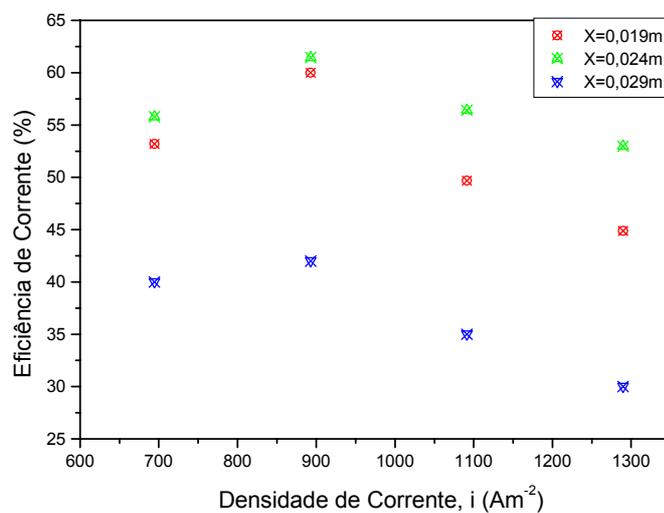


(a)

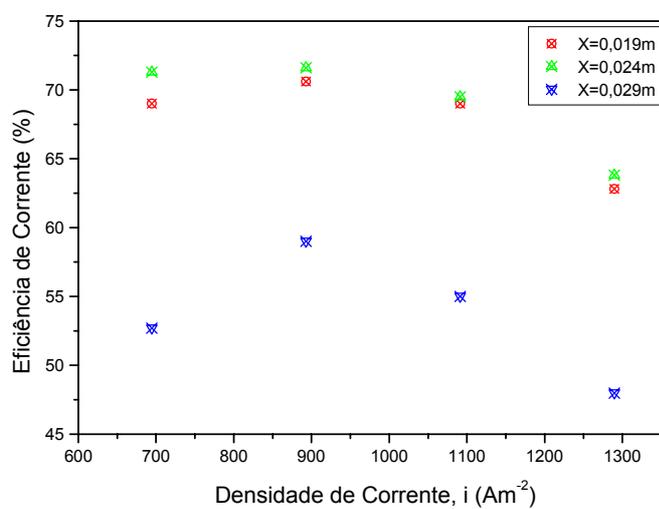


(b)

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, $v=0,070\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ e $\varepsilon=0,43$ (a) sol.I e (b) sol.III.

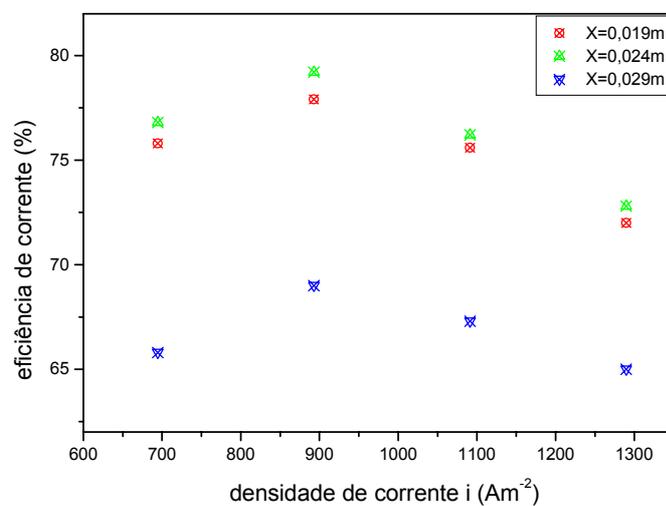


(a)

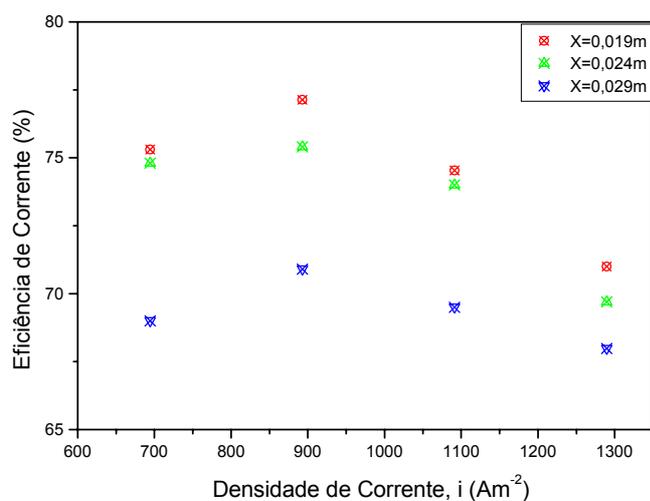


(b)

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.

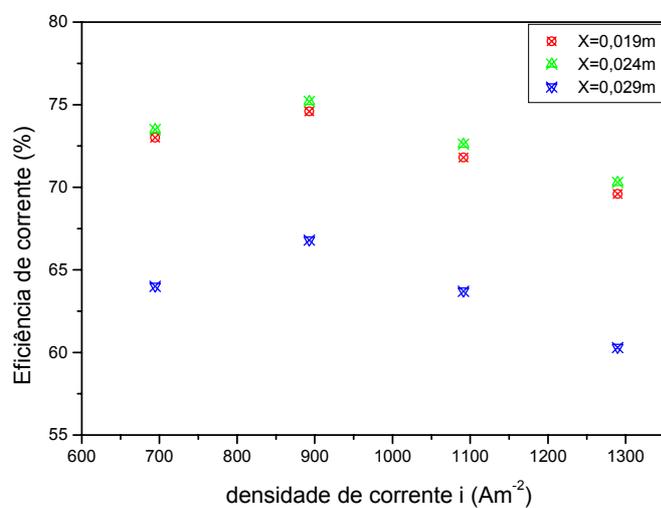


(a)

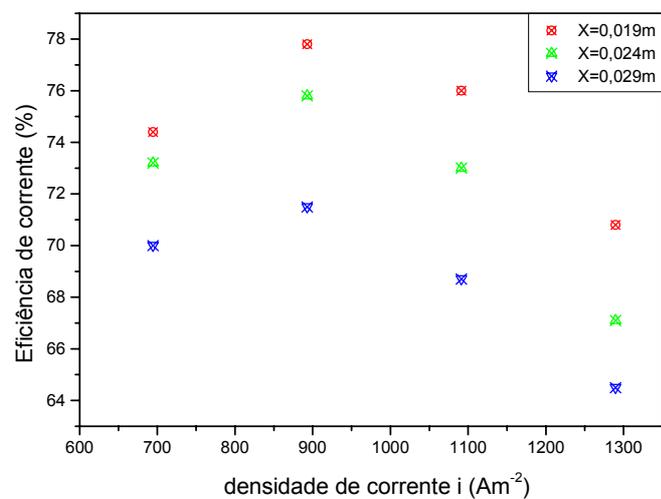


(b)

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, $v=0,023\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ e $\varepsilon=0,36$ (a) sol.VII e (b) sol.IX.

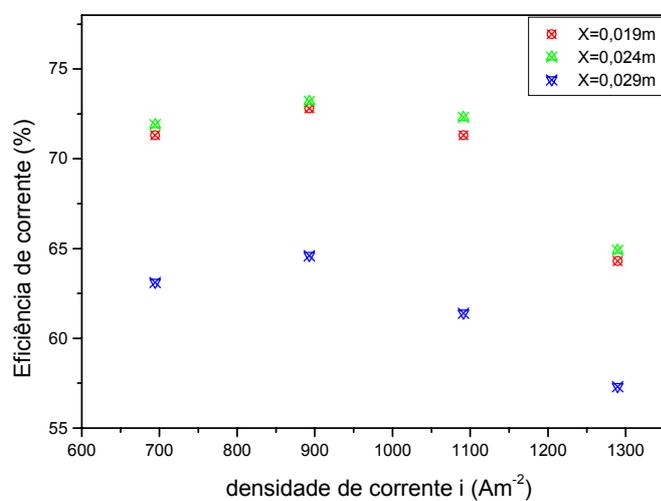


(a)

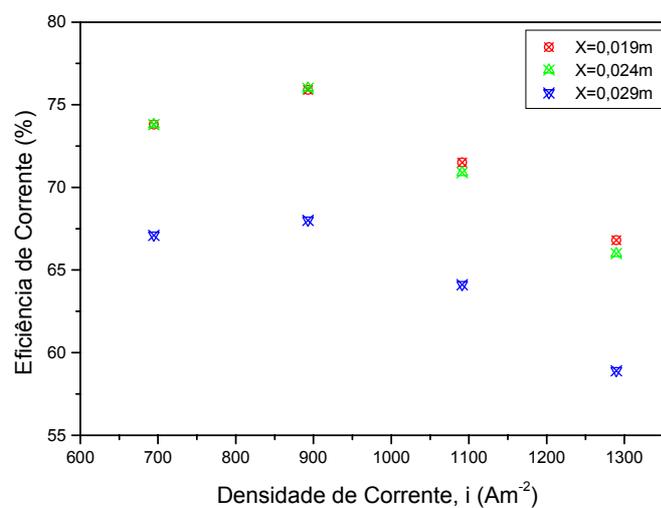


(b)

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, $v=0,070\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 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, $v = 0,098\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ e $\varepsilon=0,50$ (a) sol.VI e e (b) sol.IX.

CAPÍTULO 5

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O objetivo deste capítulo é o de analisar e discutir os resultados experimentais mostrados no Capítulo 4. Para tanto, inicialmente, será feita uma análise dos resultados do estudo voltamétrico do cobre nas soluções de trabalho, e discutido como elas se relacionam com o sistema em estudo durante a reação de redução do íon cobre (Cu^{2+}). Na seqüência será feita a análise do sobrepotencial metal-solução com relação ao posicionamento da sonda (locais para obtenção das medidas), (y/Y), (z/Z) e à (x/X). Esta análise também abordará a influência de vários outros parâmetros na eficiência de corrente (EC) durante o processo. Os outros parâmetros analisados são: a densidade de corrente i , a concentração dos íons de cobre Cu^{2+} e de hidrogênio H^+ , a porosidade (ϵ) e a distância entre as placas do cátodo e do ânodo (X). No final deste capítulo, será feita uma avaliação dos resultados cinéticos, obtidos através das voltametrias, das medidas de eficiência e do sobrepotencial metal-solução no interior do reator e através da utilização de um modelo.

5.1. Análise do comportamento voltamétrico das soluções

5.1.1. Potenciais de equilíbrio

Através dos voltamogramas do cobre nas soluções de trabalho, apresentados no item 4.1 do Capítulo 4, foram obtidos os potenciais de equilíbrio para o cobre nas diversas soluções. Comparando os valores obtidos através das medidas voltamétricas com os obtidos através de medidas utilizando a sonda, observa-se uma ótima concordância. A Tab. 5.1.2 apresenta os potenciais de equilíbrio obtido para o cobre em cada uma das soluções utilizadas neste trabalho comparando-os com o potencial de equilíbrio (de circuito aberto), medido com a sonda, no interior do leito particulado.

Tabela 5.1.2 Potenciais de equilíbrio (mV vs SSE) obtidos através de voltametrias (Volt.) e medidos no interior do leito particulado com a sonda (son.).

	sol.I	sol.II	sol.III
Volt.	-403	-383	-368
son.	-402	-383	-368
	sol.IV	sol.V	sol.VI
Volt.	-427	-423	-418
son.	-428	-423	-418
	sol.VII	sol.VIII	sol.IX
Volt.	-442	-429	-424
son.	-442	-430	-424

A concordância entre os valores dos potenciais obtidos através da técnica voltamétrica com os obtidos através da sonda é um resultado esperado uma vez que o potencial não depende das condições de transporte nem da área efetiva de reação. Entretanto, este resultado indica que as reações que ocorrem no reator de leito particulado são as mesmas previstas para a reação de redução do cobre conforme observado por MATTSON e BOCKRIS (1962).

5.1.2. Densidade de corrente limite

Analisando os voltamogramas apresentados nas Figs. 4.1.3-5, observa-se que a variação da densidade de corrente limite com a $[\text{Cu}^{2+}]$ corresponde à prevista pela equação:

$$i_{\text{lim}} = nFk_M C_O^\infty \quad (2.1.39)$$

Como exemplo, para o caso dos voltamogramas apresentado na Fig. 4.1.3, a densidade de corrente limite é $0,426 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $0,816 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $1,162 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ para as concentrações de sulfato de cobre de $0,008 \text{ M}$, $0,016 \text{ M}$ e $0,024 \text{ M}$, respectivamente. A variação na $[\text{H}^+]$ não apresenta influência significativa na i_{lim} , como verificado através da comparação da i_{lim} obtida para os conjuntos de soluções (I, IV e VII); (II, V e VIII) e (III, VI e IX), apresentado nas Figuras 4.1.6 a 4.1.8.

5.1.3. Coeficiente de transporte de massa

O coeficiente de transporte de massa k_M calculado, para uma mesma velocidade de varredura, $v = 10 \text{ mV/s}$, é da ordem de $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Uma representação da i_{lim} contra a (Cu^{2+}) , apresentada na Fig. 5.1.1, indica, através do coeficiente angular da curva, o valor médio de k_M .

Já com a variação da velocidade de varredura (v), para uma mesma solução, observa-se uma variação linear entre i_{lim} e v , conforme observado na Fig. 5.1.2.

Com esta relação, é possível fazer uma associação entre uma condição voltamétrica e uma condição no reator de leito particulado.

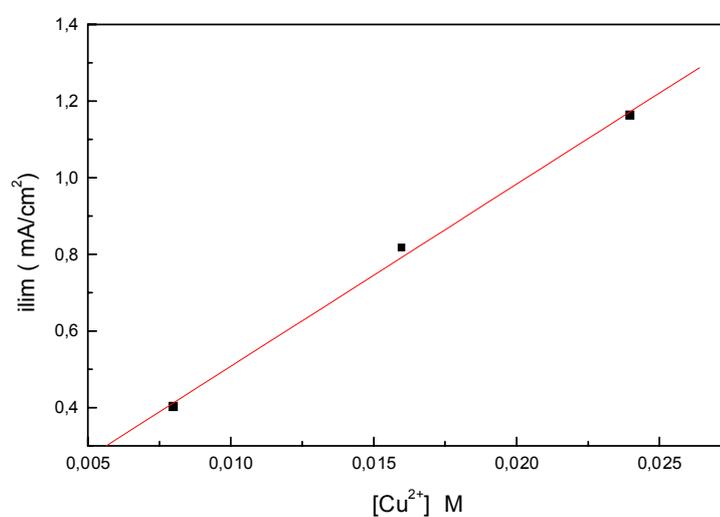


Figura 5.1.1 Densidade de corrente limite (i_{lim}) em função da concentração do sulfato de cobre tendo como parâmetro as sol.I, sol.II e sol.III. Velocidade de varredura de 10mV/s.

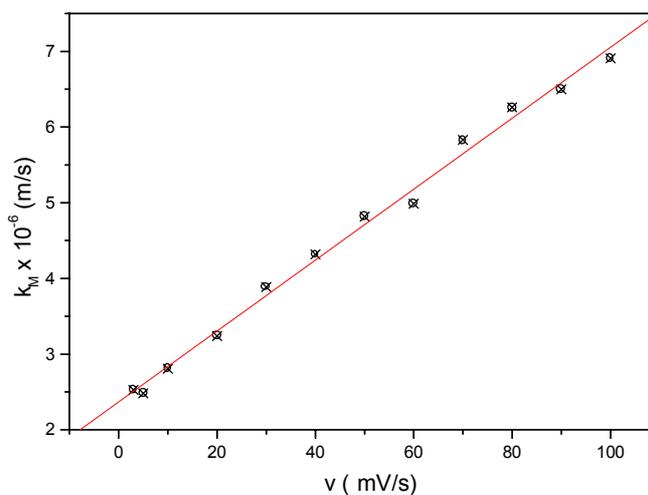


Figura. 5.1.2 Variação do coeficiente de transporte de massa com a velocidade de varredura para a sol.III.

5.1.4. Estudo do comportamento cinético da sol.III

A partir dos voltamogramas obtidos para o cobre na sol.III, apresentados na Fig. 4.1.9 no Capítulo 4, é possível obter os valores da densidade de corrente de troca (i_0), do coeficiente de transferência de carga (α) e da taxa de reação (k_0).

Também é possível se fazer uma análise sobre a reversibilidade ou irreversibilidade da reação. Esta análise pode ser feita através da representação de i_p contra $v^{1/2}$ e de E_p contra a velocidade de varredura. Estas representações estão apresentadas, respectivamente, nas Figs. 4.1.11 e 4.1.13.

Análise da Reversibilidade da Reação

A linearidade de i_p contra $v^{1/2}$, observada na Fig. 4.1.11, é uma condição comum tanto para uma reação reversível quanto para uma reação irreversível. Uma outra condição, que distingue estas duas formas de reação, é a não

dependência do E_p com a velocidade de varredura, para o caso de reações reversíveis, e uma variação de $-30/\alpha n_a$ (mV) por década de variação de velocidade de varredura, para o caso de reações irreversíveis. Na Fig. 4.1.13 observa-se que, para maiores velocidades de varredura (maiores que 60 mV/s), o E_p tende a uma constante, em torno de -695 mV. Observa-se uma variação entre E_p e v que torna-se mais evidente na representação de E_p contra $\log(v)$, conforme apresentado na Fig. 5.1.3. O coeficiente angular da curva é de cerca de -80. Isto significa que há uma variação, de -80 mV por década de variação da velocidade de varredura. Considerando que a reação ocorre de forma irreversível e com o passo determinante da reação com a transferência de uma carga, $n_a = 1$, e um valor de $\alpha = 0,43$ obtido por vários pesquisadores [FOULKES (1991)] obtém-se um valor para o coeficiente angular de -69,76 mV. Este resultado mostra-se bastante coerente com o obtido experimentalmente neste trabalho. Desta forma a reação de redução dos íons cobre será considerada ocorrer de forma irreversível.

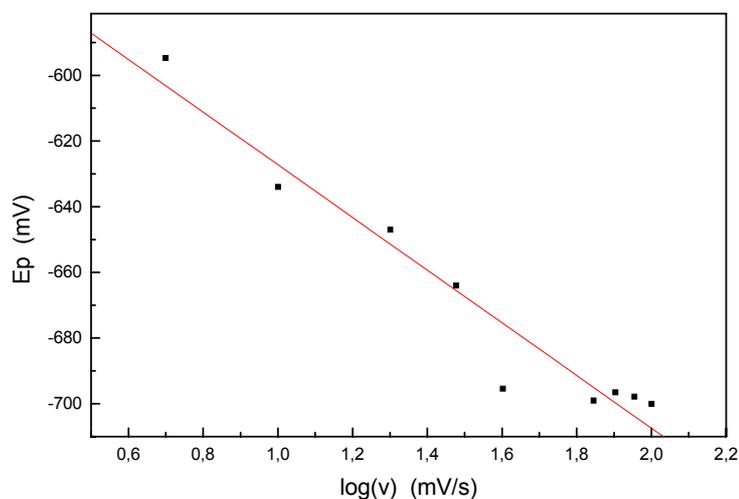


Figura 5.1.3 Representação da variação de E_p contra $\log(v)$ para a sol.III.

Análise dos Parâmetros Cinéticos

A reação de redução dos íons cobre, num reator eletroquímico como o estudado, poderá estar sendo controlada por transporte de massa ou transferência de elétrons. Isto é possível devido à heterogeneidade da condição de distribuição de corrente e potencial. Desta forma, para a análise dos parâmetros cinéticos serão considerados os dois tipos de controle.

A equação desenvolvida que considera uma reação com controle misto é obtido a partir da equação de Butler-Volmer originando uma equação tipo Tafel. Nesta equação, torna-se possível o cálculo dos valores de k_o , i_o e α .. Esta equação está apresentada no Capítulo 2:

$$i = \frac{1}{\frac{1}{nFk_M C_o^\infty} + \frac{1}{i_o \exp\left[-\alpha\eta n \frac{F}{RT}\right]}} \quad (2.1.43)$$

como i_o é dado pela equação:

$$i_o = k_o n F C_o^\infty \exp\left[-\alpha E_{eq} n \frac{F}{RT}\right] \quad (2.1.32)$$

A Equação 2.1.43 assume a forma:

$$i = \frac{C_o^\infty}{\frac{1}{nFk_m} + \frac{1}{nFk_o \exp[-\alpha n E F/RT]}} \quad (5.1.1)$$

A Equação 5.1.1 pode ser rearranjada para a forma:

$$nFk_o \left[\frac{C_o^\infty}{i} - \frac{1}{nFk_M} \right] = \exp \frac{\alpha n F E}{RT} \quad (5.1.2)$$

Com a representação de $\ln\left[\frac{C_o^\infty}{i} - \frac{1}{nFk_M}\right]$ contra E obtém-se uma reta com

inclinação $\alpha n F/RT$ e intercessão em $-\ln[nFk_o]$. A representação desta relação

está apresentada na curva da Figura 5.1.4.

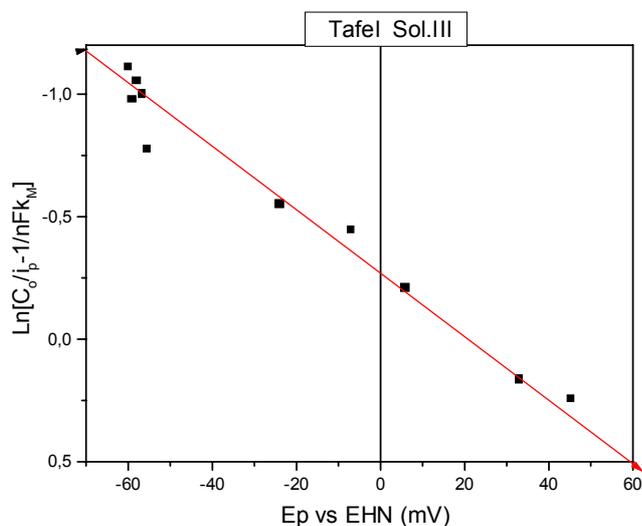


Figura 5.1.4 Curva tipo Tafel para o cobre na sol.III considerando o efeito do transporte de massa.

A partir da análise da curva apresentada na Fig. 5.1.4, obtém-se um valor para o coeficiente de reação $k_o = 6,63 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$, para intercessão de $-\ln[nFk_o]$ em -0,251, e a partir do coeficiente angular de 0,01254, obtém-se um coeficiente de transferência de carga, para $n = 2$, de $\alpha = 0,16$. O valor de i_o calculado, a partir da Eq. 2.1.32, foi de $1,02 \text{ A.m}^2$. Se for considerado um $n = n_a = 1$, o valor de $\alpha = 0,32$. Este valor, $\alpha = 0,32$, está mais em acordo com o obtido por outros pesquisadores [FOULKES (1991)].

Entretanto, quando se aplicam as equações desenvolvidas por RANDES [BARD E FAULKNER (1980)], para o caso de reação irreversível, obtém-se, através da curva de variação de i_p com $v^{1/2}$ (Fig. 4.1.11) e utilização da Eq. 2.2.4, um valor de $\alpha = 0,46$. Este valor é, praticamente, o mesmo obtido por FOULKER confirmando a irreversibilidade da reação, nas condições utilizadas.

5.2. Análise da distribuição dos sobrepotenciais (η) no reator

O levantamento da distribuição do sobrepotencial cobre/solução em x , y , e z é necessário para se obter uma melhor compreensão da relação entre a reação eletroquímica da redução do íon cobre e este potencial. Analisando estes perfis de sobrepotencial é possível localizar, no interior do leito, regiões ativas, em que ocorre a deposição do cobre ($\eta < 0$), e também regiões em que esteja ocorrendo reação de dissolução do cobre ($\eta > 0$). Nesta seção será analisada a influência que algumas variáveis, consideradas importantes, desempenham nesta distribuição de potencial.

5.2.1. Análise das medidas dos sobrepotenciais com relação à posição (y/Y)

No Capítulo 4, as Figuras 4.2.2 a 4.2.5 mostraram resultados relativos à influência da posição (y/Y) nas medidas do sobrepotencial. Estas medidas foram obtidas na região central do leito com relação à altura ($z/Z=0,5$), a fim de que nenhuma perturbação, devido à região de entrada e saída do fluido, afetasse as mesmas.

Nas Figuras 4.2.2 e 4.2.3 observou-se a existência de uma simetria entre as medidas de sobrepotenciais obtidas, com relação ao eixo $y/Y=0,5$. Para valores menores ($y/Y=0,175$ e $y/Y=0,337$) ou maiores ($y/Y=0,662$ e $y/Y=0,825$) que $y/Y=0,5$, havia um aumento do sobrepotencial, no sentido catódico, conforme observado. Este aumento pode, provavelmente, estar relacionado ao efeito de bordas já que, nesta direção, não há efeito significativo do campo elétrico ou mesmo do escoamento do fluido que possa afetar o potencial metal-solução. A

simetria observada, com relação ao eixo $y/Y=0,5$, está melhor representada na Figura 5.2.1.

As Figuras 4.2.4 e 4.2.5, mostram os gráficos das medidas realizadas nas bordas do reator ($y/Y=0,0625$ (borda esquerda) e $y/Y=0,937$ (borda direita)) para qualquer uma das condições de expansão ou corrente aplicada.

O valor dos sobrepotenciais obtidos nestas condições são completamente diferentes e bastante dispersos indicando que não podem ser utilizados como valores representativos do leito como um todo. Este comportamento está, certamente, relacionado à interferência direta do contorno sólido, borda, no escoamento do eletrólito e também no arranjo das partículas, interferindo diretamente nas medida dos potenciais.

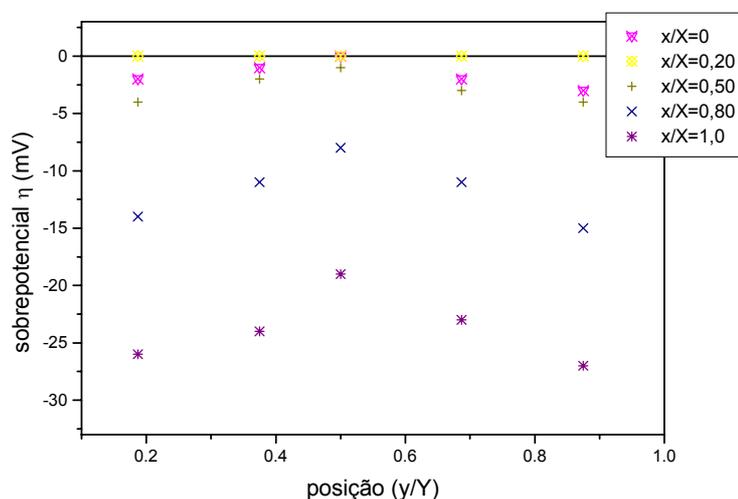


Figura 5.2.1 Medida do sobrepotencial (η) em função de (y/Y) para sol.III,
 $i=694,4A.m^{-2}$ e $\varepsilon=0,36$.

Este efeito é denominado de parede ou de borda sendo bastante comentado na literatura [BIRD (1976)]. A fim de se evitar a propagação deste efeito decidiu-se realizar as medidas na região central do leito ($y/Y=0,5$) e assumir um leito de largura infinita.

5.2.2. Análise das medidas dos sobrepotenciais com relação à posição (z/Z)

As Figuras 4.2.6 a 4.2.16, apresentadas no Capítulo 4, mostram os gráficos das distribuições dos sobrepotenciais em função de (x/X), tendo como parâmetro (z/Z). Uma análise do comportamento das curvas indica, de uma forma geral, que há um aumento dos sobrepotenciais, para valores mais negativos, quando $z/Z \rightarrow 1$, isto é, no sentido do escoamento do fluido. Este comportamento indica a influência da variação da concentração das espécies ativas, diminuição da $[Cu^{2+}]$ durante a passagem do fluido pelo interior do reator, nas medidas dos sobrepotenciais. Este comportamento também foi observado por ENRIQUEZ-GRANADOS et alii (1982), STORCK et alii (1982), SUN et alii (1995) e STANKOVIC et alii (1995). A variação média dos valores dos sobrepotenciais, na região próxima ao ânodo ($x/X \rightarrow 1$), para um leito com porosidade de 0,36, é de cerca de 15mV. Isto indica que a concentração na saída do reator, teoricamente, é 3,257 vezes menor ou seja:

$$\frac{C_{z=0}}{C_{z=1,0}} = 3,257 \quad (5.2.1)$$

Onde:

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

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

Porém, esta variação teórica é muito superior à obtida experimentalmente por EAA e eletrogravimetria que, no término da corrida, apresentava um valor médio em torno de $0,0178\text{g.l}^{-1}$.

Todavia, deve ser considerado que, experimentalmente, tem-se uma medida global da concentração de cobre durante a realização do experimento e que, nos casos analisados, no interior do leito observam-se regiões em que ocorre reação de redução de íons cobre, diminuição da $[\text{Cu}^{2+}]$, regiões inativas e regiões em que ocorre reação de dissolução do cobre, aumento da $[\text{Cu}^{2+}]$.

Desta forma, para se chegar a uma conclusão sobre a influência da variação da concentração no sobrepotencial, seria necessária a determinação da concentração local de íons cobre, nas diversas regiões no interior do leito.

5.2.3. Análise da influência da porosidade (ϵ) nas medidas dos sobrepotenciais (η)

Baseados nos resultados apresentados no capítulo anterior, no item 4.2.4, referentes à influência da porosidade na variação do sobrepotencial, observa-se, de uma maneira geral, que com o aumento da porosidade, há um aumento do sobrepotencial para valores mais catódicos no reator, independentemente das condições de operação do reator.

Na condição de menor porosidade ($\varepsilon = 0,36$), o deslocamento do potencial metal-solução para valores mais catódicos nas vizinhanças do ânodo $x/X \rightarrow 1,0$, ocorre possivelmente em decorrência do campo elétrico ser mais ativo nesta região. Isto ocasiona um maior acúmulo das cargas nas partículas já que, devido à barreira física da membrana, há uma resistência contra a descarga destas cargas aumentando a variação do sobrepotencial. Nesta mesma situação, nas proximidades do cátodo $x/X \rightarrow 0$, o potencial metal solução está próximo ao seu valor de equilíbrio. Isto ocorre, provavelmente, devido ao fato de que nesta condição, como as partículas estão muito próximas e são metálicas, as cargas se transferem para a região do ânodo. Desta forma, próximo do cátodo não haverá o acúmulo das cargas e a variação do sobrepotencial será muito pequena.

Na condição de maior porosidade ($\varepsilon = 0,50$), observam-se sobrepotenciais catódicos em ambas as regiões. Nas proximidades do ânodo $x/X \rightarrow 1,0$ apresentam maior intensidade comparativamente ao obtido para menores porosidades. Nas proximidades do cátodo $x/X \rightarrow 0$ apresentam pequenos sobrepotenciais catódicos, provavelmente, conseqüente da dificuldade cada vez maior de condução dos elétrons entre a placa e as partículas, com o aumento da porosidade. Possivelmente haverá acúmulo de elétrons na região próxima ao cátodo, nestas condições, ocorre o deslocamento do sobrepotencial para valores mais negativos. Os resultados deste trabalho estão em acordo com os obtidos na literatura (GOODRIDGE E GERMAIN (1977) e COEURET (1997)).

Nas condições de maiores porosidades, nas proximidades da região central do leito, $x/X \rightarrow 0,5$, como mostram as Figuras 4.2.19, 4.2.21, 4.2.25, 4.2.28, 4.2.29, observa-se de uma maneira geral que os sobrepotenciais são mais anódicos. Este

resultado experimental também foi confirmado através da observação visual da dissolução da ponteira da sonda de medida quando inserida nesta região.

A Figura 5.2.2. representa graficamente a condição de operação do reator com a menor e a maior expansão correspondendo às porosidades de 0,36 e 0,50.

Com o aumento da porosidade, o tempo médio de contato entre as partículas diminui causando a diminuição da área efetiva de partículas envolvidas na reação. Como consequência, há um aumento na densidade de corrente deslocando o sobrepotencial para valores mais negativos, conforme previsto pela Equação 2.1.31.

A Figura 5.2.3. mostra como o sobrepotencial varia em função da porosidade, para a região onde ocorre a maior taxa de reação ($x/X=1$), nas coordenadas $y/Y=0,5$ e $z/Z=0,5$.

Observa-se que o aumento do sobrepotencial se acentua para porosidades maiores que 0,43.

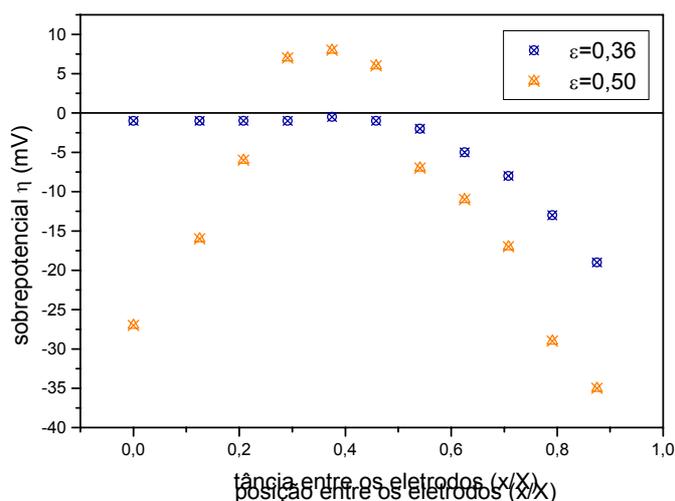


Figura 5.2.2 Distribuição dos sobrepotenciais em função da distância dos eletrodos cátodo e ânodo.

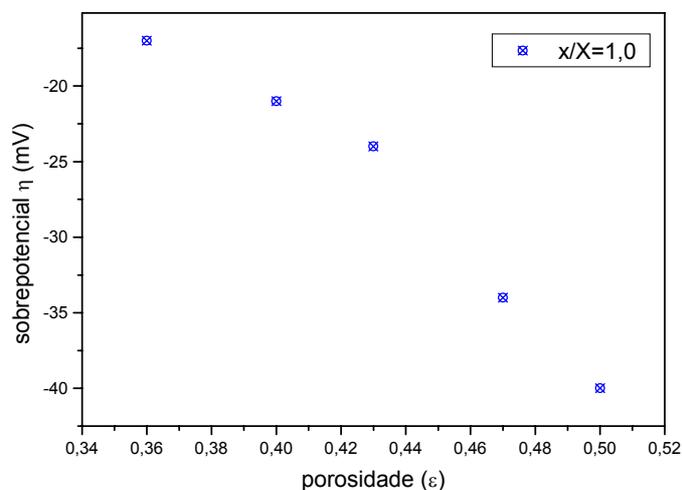


Figura 5.2.3 Medidas do sobrepotencial (η) em função da porosidade(ϵ). Para sol.III, $X=0,024m$, $i=694,4A.m^{-2}$.

5.3. Análise da cinética da reação no reator

5.3.1. Análise da eficiência de corrente

No estudo de eletrodos tridimensionais a eficiência de corrente é bastante decisiva para a avaliação do rendimento do processo, Desta forma, torna-se importante a verificação da influência de alguns parâmetros. Os resultados obtidos para as eficiências de corrente em função de alguns parâmetros são mostrados nas Tabelas 4.3.6 a 4.3.10 do Capítulo 4.

5.3.1.1. Influência da distância entre as placas

Com o aumento da distância entre as placas do cátodo e do ânodo a eficiência de corrente apresenta-se crescente ou decrescente com relação à $X = 0,019m$ e $X = 0,024m$, dependendo da condição utilizada para os demais

parâmetros. Entretanto, com relação à maior distância utilizada, $X = 0,029\text{m}$, os valores das eficiências são sempre decrescente, como mostram as Figuras 4.3.1 a 4.3.6 do Capítulo 4.

Provavelmente, o aumento da distância entre eletrodos aumenta a resistência das fases solução e sólida aumentando os sobrepotenciais, conforme apresentado anteriormente. Isto propicia a ocorrência de reações indesejáveis e, conseqüentemente, diminuem a eficiência de corrente relativa ao processo de redução do íon cobre. A ocorrência de reações indesejáveis foi observada experimentalmente através da formação de bolhas nas partículas, principalmente na condição de menor expansão. Observou-se também mudança na coloração das partículas principalmente na região próxima ao ânodo, passando do telha ao preto muitas vezes formando um pó de cor "telha" que ficava retido na membrana.

Com o aumento da distância (X), e conseqüente aumento da área superficial específica de partículas, começa a serem observadas regiões de sobrepotencial positivo e a ocorrência de reação anódica de oxidação do cobre metálico, contribuindo para a diminuição da eficiência do processo. Isto ocorre, provavelmente, devido a uma menor penetração do campo elétrico e ocorrer de forma não uniforme ao longo do reator. Uma simulação feita por DOHERTY et alii (1995) mostra, através do perfil de distribuição de corrente, que o campo elétrico se concentra de maneira mais uniforme apenas em três milímetros do leito na região próxima ao ânodo. Este resultado está em acordo com o observado nos experimentos aqui realizados.

Observou-se também que as maiores eficiências de corrente ocorrem para as menores distâncias entre as placas do eletrodo, provavelmente, devido a uma melhor uniformidade da densidade de corrente.

5.3.1.2. Influência da porosidade

De uma forma geral o aumento da porosidade ocasionará uma diminuição da eficiência de corrente, provavelmente, como consequência dos altos sobrepotenciais, mais negativos, nas condições de maior porosidade. Estes altos valores dos sobrepotenciais deslocam a reação para a de redução do hidrogênio, ocorrendo desta forma reações não desejáveis tornando o processo menos eficiente.

A eficiência de corrente em função da porosidade, para uma das condições operacionais pode ser observada nas Figuras 5.3.1 e 5.3.2.

Para a condição, em que a distância entre as placas é de 0,024m, observa-se que a condição de maior eficiência (79,8) é obtida na condição de trabalho de menor expansão ou seja, porosidade de 0,36, com a sol.VI. Isto ocorre, provavelmente, devido ao melhor contato entre as partículas. Desta forma, o acúmulo de cargas elétricas nas partículas é menor e, conseqüentemente, haverá menores condições para que o sobrepotencial atinja valores que possibilitem reações paralelas, como a de redução do íon hidrogênio H^+ .

Para a condição em que a distância entre as placas é de 0,029m, observa-se que a condição de menor eficiência (30%) é obtida na condição de trabalho de maior expansão, ou seja porosidade de 0,50, com a sol.I, na densidade de corrente máxima, o que muito provavelmente, faz com que a reação esteja controlada por

transporte de massa. Devido a um acúmulo de cargas elétricas e conseqüente deslocamento de sobrepotencial para valores mais negativos há a possibilidade de ocorrer reações paralelas diminuindo a eficiência do processo de redução dos íons cobre.

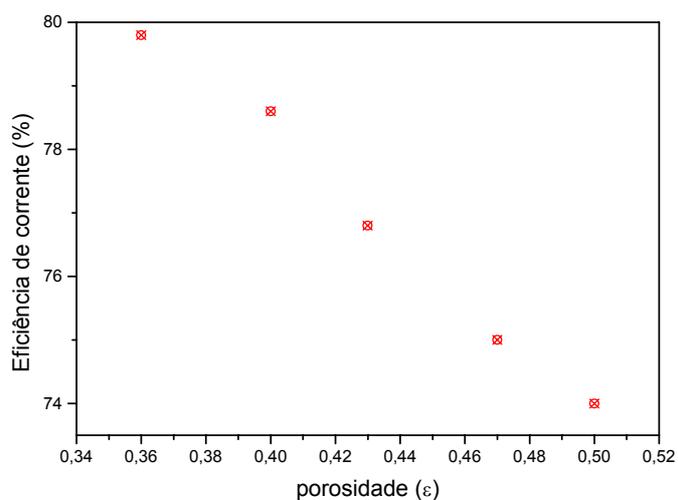


Figura 5.3.1 Medidas da eficiência de corrente (EC) em função da porosidade (ϵ) para a sol.VI, $i=892,8\text{A.m}^{-2}$ e $X=0,024\text{m}$.

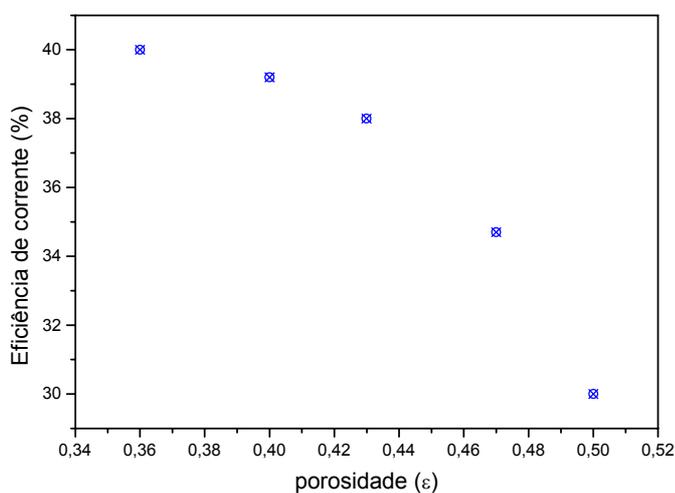


Figura 5.3.2 Medidas da eficiência de corrente (EC) em função da porosidade (ϵ) para a sol.I, $i=1289,7A.m^{-2}$ e $X=0,029m$.

A Figura 5.3.3 apresenta a distribuição dos sobrepotenciais para a situação de maior e a de menor eficiência. Conforme pode ser verificado, através da análise na condição de menor eficiência (30%), o valor dos sobrepotenciais é mais catódico. Porém, na região central do reator, encontram-se regiões onde os sobrepotenciais são mais anódicos fazendo com que a taxa de oxidação seja maior que a taxa de redução do íon cobre.

A condição de eficiência de corrente máxima igual a 79,8% corresponde a uma porosidade de 0,36, enquanto que a de eficiência mínima de 30% corresponde a uma porosidade de 0,50. Para o primeiro caso, observou-se que as partículas se aglomeravam e havia a formação de pó de cobre que se depositava na superfície do revestimento do ânodo chegando a curto-circuitar com o cátodo.

Já para o segundo caso, observou-se que a sonda, quando inserida na região de sobrepotenciais anódicos, sofria dissolução.

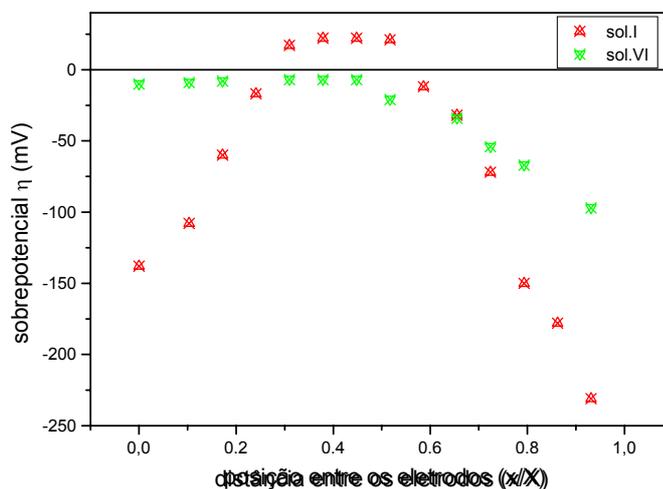


Figura 5.3.3 Distribuição dos sobrepotenciais em função de (x/X) nas condições de operação: sol.I : $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$ $\varepsilon=0,36$ e $X=0,029$ m. sol VI : $i=892,8\text{A.m}^{-2}$ $\varepsilon=0,50$ e $X=0,024$ m.

5.3.1.3. Influência da densidade de corrente

A princípio, o aumento da densidade de corrente possibilitaria, além do aumento da taxa de reação (dm/dt), o aumento da eficiência de corrente. Entretanto, percebeu-se que não é bem isso o que ocorre. Sempre que há um aumento da densidade de corrente para o seu valor máximo aqui adotado, independentemente da condição de trabalho utilizada, a eficiência de corrente diminui, como pode ser observado no Capítulo 4 nas Tab. 4.3.6 a 4.3.10 e Figuras 4.3.1 a 4.3.6. Este resultado está em acordo com o observado por alguns pesquisadores [KREYSA (1978) e SCOTT (1981)], por exemplo. Entretanto, discordam do resultado obtido no trabalho de COEURET (1980).

Uma explicação para este resultado é que na região de maiores densidades de corrente existe competição entre a deposição do metal e a evolução do hidrogênio enquanto que na região de baixa densidade de corrente ocorre dissolução do metal, sendo este efeito mais pronunciado em eletrólitos contendo oxigênio dissolvido.

Este comportamento indica que, com o aumento da densidade de corrente aplicada, no reator, há regiões em que está ocorrendo reação de redução do hidrogênio. Esta reação, por sua vez, ocorre após ser atingido a condição de densidade de corrente limite, conforme verificado nos voltamogramas para as soluções estudadas.

5.3.1.4. Influência da concentração do íon Cu^{2+}

Valores das eficiências de correntes apresentados nas Tab. 4.3.6 a 4.3.10 mostram que, de um modo geral, os maiores valores estão associados à solução com maior concentração dos íons Cu^{2+} . Muito provavelmente porque o aumento da concentração dos íons cobre aumenta a densidade de corrente limite para o processo de redução do cobre e, desta forma, tem-se uma menor variação no sobrepotencial com menor acúmulo das cargas elétricas.

Porém, para soluções com a menor concentração do íon cobre (sol.I por exemplo), obtém-se as menores eficiências de corrente. Provavelmente porque a diminuição dos íons cobre diminui a densidade de corrente limite para a redução deste elemento e, desta forma, tem-se maior variação do sobrepotencial gerando condições para a ocorrência de outras reações e conseqüentemente diminuindo a eficiência de corrente.

Com o aumento da concentração de íons cobre tem-se o aumento da densidade de corrente limite local para o processo de redução do íon cobre. Desta forma, como a corrente aplicada, bem como a densidade de corrente local, são constantes há a possibilidade do controle desta reação tender a ser por ativação ou misto. Obtém-se, desta forma, uma menor variação no sobrepotencial, já que não haverá acúmulo de cargas elétricas.

Para a solução que tem uma menor concentração do íon cobre, provavelmente, a densidade média de corrente aplicada será maior que a densidade de corrente limite da redução do íon cobre causando o aumento do sobrepotencial que favorece às reações paralelas como a redução do hidrogênio.

5.3.1.5. Influência da concentração do íon hidrogênio H^+

Segundo observado por RODRIGUES (1997), de um modo geral, com o aumento da concentração de ácido presente no eletrólito, os valores dos sobrepotenciais assumem valores mais negativos, em quase todo o leito. Este resultado está em acordo com os resultados aqui obtidos. Este fenômeno pode estar associado ao aumento da condutividade iônica das soluções, cujo valores estão apresentados na Tab. 3.2.3.

Verifica-se que o reator atinge as menores eficiências quando opera nas condições de mais baixa concentração de íon hidrogênio.

O aumento da concentração do íon H^+ desloca os sobrepotenciais para valores mais catódicos e aumenta a condutividade da solução, como mostra a Tab. 3.2.3.

5.4. Análise do tipo de controle da reação através da aplicação de modelos

Neste item é feita uma análise dos resultados experimentais relativos à distribuição dos sobrepotenciais e das taxas de reação frente a modelos, como de transporte de massa, Equação 2.3.4 ou por controle de transferência de carga, Equação 2.3.7, levando-se em consideração as variáveis descritas anteriormente. Para esta análise foram escolhidas algumas das condições de operação adotadas neste trabalho. Das nove soluções estudadas, apenas cinco serão utilizadas na aplicação do modelo. Elas apresentam condições extremas (sol.I, sol.III, sol.V, sol.VII e sol.IX) com relação à variação da concentração do ácido e todas as concentrações do íon cobre foram utilizadas. Com relação à porosidade, foram utilizados os valores extremos ($\varepsilon=0,36$ e $\varepsilon=0,50$) e um valor intermediário ($\varepsilon=0,43$). Com relação as densidades de corrente todas foram utilizadas. Serão também utilizados os dados experimentais relativos às taxas da reação calculadas.

Se, no interior do reator a massa por unidade de volume da solução por unidade de tempo é $R_{k,s}$ então a taxa local por unidade de volume do reator será $\varepsilon R_{k,s}$. Nestas condições a taxa média para o reator como todo será (EHIRIM e GUBULIN (1998)).

$$\frac{dm}{dt} = \iiint_V \varepsilon R_{k,s} dV \quad (5.4.1)$$

onde:

V = volume total do eletrólito (l).

Para os casos limites: controle por transporte de massa e controle por ativação pode-se escrever (EHIRIM E GUBULIM (1998)).

$$R_{k,s} = -a_m \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) k_M C_{k,s} \quad k_M = \frac{D_k}{\delta} \quad (5.4.2)$$

onde:

k_M = coeficiente de transporte de massa da espécie k , (m.s^{-1}). E

$$R_{k,s} = -a_m \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{M_k}{FZ_k} i_o \left\{ \exp \left[\frac{\alpha n F}{RT} \eta \right] - \exp \left[\frac{(1-\alpha)}{RT} \eta \right] \right\} \quad (5.4.3)$$

onde:

$$i_o = n \frac{F k_M}{M_k} C_{k,s} \quad (5.4.4)$$

Nas condições deste trabalho a Equação 5.4.1 com as Equações (5.4.2) e (5.4.3) torna-se, respectivamente:

$$\frac{dm}{dt} = a_m (1 - \varepsilon) k_M C_{k,S} AX \quad (5.4.5 a)$$

$$\frac{dm}{dt} = a_m (1 - \varepsilon) \frac{M_k}{FZ_k} Ai_o \int_{x=0}^{x=X} \left\{ \exp\left[\frac{-\alpha n F}{RT} \eta\right] - \exp\left[\frac{[1 - \varepsilon] n F}{RT} \eta\right] \right\} dx \quad (5.4.5 b)$$

onde:

A = área lateral do leito e

X = distância entre as placas do cátodo e ânodo.

O conhecimento da taxa média de reação fica portanto dependendo do conhecimento de k_M no caso do transporte de massa e de $\eta(x)$ no caso de mecanismo por ativação.

5.4.1. Controle da reação por transporte de massa

5.4.1.1. Determinação do coeficiente de transporte de massa (k_M)

A determinação do coeficiente de transporte de massa k_M é necessária para a utilização do modelo do transporte de massa. Portanto, nesta seção serão abordados dois modos de calculá-lo. O primeiro, através da utilização de correlação da literatura, utilizando-se para tanto, uma que represente o sistema de trabalho envolvido, isto é, que se aplique ao escoamento de fluidos em meios porosos, nas faixas de velocidades estudadas. Abaixo está mostrada, como exemplo, a correlação de DWIVEDI E UPADHYAY (1977).

$$\varepsilon \frac{k_M}{\nu} Sc^{2/3} = 0,45 \left(\frac{v d_p}{\nu} \right)^{-0,41} \quad \frac{v d_p}{\nu} > 10 \quad (5.4.6)$$

onde:

d_p = diâmetro da partícula (m);

Sc = número de Schmitd (ν/D);

ν = viscosidade cinemática ($m^2 \cdot s^{-1}$); e

v = velocidade superficial do fluido ($m \cdot s^{-1}$).

Através da Equação 5.4.6 obtêm-se valores dos coeficientes de transferência de massa em função da porosidade (ε) do leito. Observa-se que para um dado ε o valor da velocidade v independe das distâncias entre as placas do cátodo e do ânodo. Na Tabela 5.4.1 estão apresentados os resultados obtidos para a distância X igual a 0,024m.

Tabela 5.4.1 Valores do coeficiente de transferência de massa k_M ($m \cdot s^{-1}$), obtido através da correlação apresentada na Eq. 5.4.6 em função da porosidade, para a distância entre as placas de 0,024.

ε	$v(m \cdot s^{-1})$	$k_M (m \cdot s^{-1})$
0,36	$2,33 \cdot 10^{-2}$	$5,56 \cdot 10^{-5}$
0,43	$7,0 \cdot 10^{-2}$	$8,92 \cdot 10^{-5}$
0,50	$9,8 \cdot 10^{-2}$	$9,35 \cdot 10^{-5}$

Através dos coeficientes de transporte de massa obtêm-se o valor correspondente da espessura da camada limite hidrodinâmica δ (m). Para tanto, é necessário o conhecimento do valor do coeficiente de difusão, D_k , de Olive [OLIVE et alii (1979)]. A Tabela 5.4.2 mostra os valores das espessuras das

camadas relativas aos coeficientes de transporte de massa (k_M) tendo como parâmetro as porosidades.

Tabela 5.4.2 Valores do coeficiente de transferência de massa e das respectivas espessuras das camadas limites hidrodinâmica (δ) em função das porosidades, para uma distância entre as placas de $X=0,024\text{m}$.

ε	k_M (m.s^{-1})	$\delta(\text{mm})$
0,36	$5,56.10^{-5}$	0,0108
0,43	$8,92.10^{-5}$	0,0067
0,50	$9,35.10^{-5}$	0,0064

Os valores dos coeficientes de transferência de massa, apresentados na Tab. 5.4.2, têm a mesma ordem de grandeza. Entretanto, o seu valor aumenta em função do aumento da porosidade, que é uma consequência do aumento da velocidade do fluido.

Os valores obtidos para a camada limite hidrodinâmicas estão em acordo com os valores previstos por outros pesquisadores [RAJESHWAR e IBÁÑEZ (1977)]. Este resultado dá maior confiabilidade aos resultados obtidos para os coeficientes de transporte de massa pela aplicação da correlação.

No entanto, utilizando-se estes valores na Eq. 5.4.5 a, e calculando-se às eficiências de corrente verifica-se que os valores destas podem chegar a valores em torno de 1000%. Isto é um indicativo de que nem todo o leito opera nas condições de corrente limite.

Por outro lado foram selecionadas algumas das condições experimentais para o ajuste dos valores do coeficiente de transporte de massa (k_M), utilizando-se

a Eq. 5.4.5 a. A partir dos valores ajustados para o coeficiente de transferência de massa obtém-se um valor correspondendo a um coeficiente de transporte de massa médio [$k_M = 3,02 \cdot 10^{-6} (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$], que denomina-se de efetivo por estar representando um conjunto dos dados e está associado a uma camada limite de espessura igual a 0,198 mm.

Verifica-se que os desvios com relação ao valor médio podem chegar a até 118% mostrando que existem diferença significativa entre os valores de k_M para as diversas configurações. Por outro lado o valor produzido para a espessura da camada limite de 0,198mm é extremamente elevado para um reator fluidizado o que mostra mais uma vez, mesmo a partir de parâmetros ajustados, que nem todo o leito opera nas condições de corrente limite.

A obtenção da eficiência de corrente, a partir do modelo, EC_{mod} , tem como objetivo a sua comparação com as eficiências obtidas experimentalmente, EC_{exp} . Os valores da eficiência de corrente observada através do experimento EC_{exp} , estão apresentados nas Tab. 4.3.6 a 4.3.10, no Apêndice F. Os valores de eficiência de corrente, EC_{mod} foram calculadas pelo modelo a partir do valor médio $k_M = 3,02 \cdot 10^{-6} (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$.

A visualização das diferenças entre as eficiências foi feita através de uma representação de EC_{mod} contra EC_{exp} . Esta representação está na Fig. 5.4.1. O desvio com relação à linha em que $EC_{\text{mod}} = EC_{\text{exp}}$ é analisado a seguir:

A condição $EC_{\text{mod}} = EC_{\text{exp}}$ ocorre para as soluções com menores concentração do íon cobre (sol.I e sol.VII) em que observam-se as menores eficiências de corrente experimental e do modelo.

Entretanto, para a condição de operação em que a solução encontra-se mais concentrada com relação ao íon cobre as eficiências de corrente do modelo ultrapassam 100%.

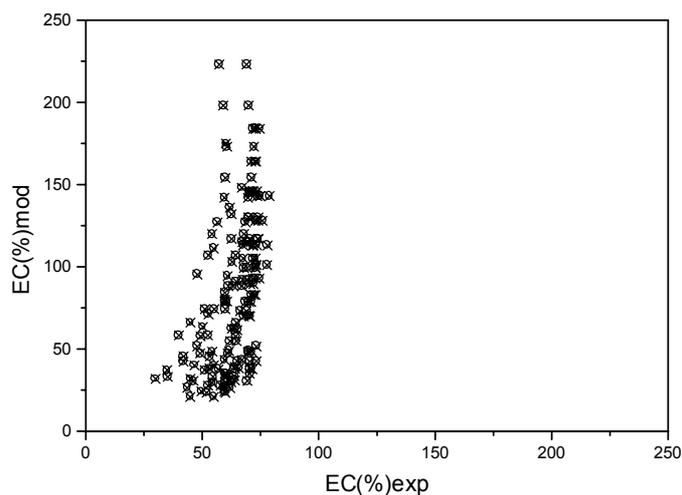


Figura 5.4.1 Comparação entre os valores observados experimentalmente e valores previstos pelo modelo de transporte de massa, para a eficiência de corrente.

Este comportamento, observado no gráfico apresentado na Fig. 5.4.1, gera uma grande dispersão dos dados com relação aos valores das eficiências.

As eficiências de corrente obtidas do modelo variam entre 20% a 225%. Este intervalo é muito maior que o observado para as eficiências experimentais, que variam de 30 a 75%. Além do que, uma EC maior que 100% indica que o modelo não está adequado. No entanto, voltando à análise da Fig. 5.4.1, observa-se que em alguns trechos há valores muito próximos entre os encontrados para as duas eficiências $EC(\%)_{exp}$. e a $EC(\%)_{mod}$. Possivelmente, para estas condições de

operação, a suposição de que o leito opera sob o controle por transporte de massa seja verdadeira.

A eficiência de corrente obtida para o modelo de transporte de massa é bem maior que a observada experimentalmente. Isto se deve, provavelmente, ao fato de que o modelo considera que todo o leito opera na mesma corrente (i_{lim}). Através da verificação da distribuição dos sobrepotenciais, apresentados no Capítulo 4, observa-se que apenas em algumas regiões do leito ocorre reação de redução dos íons cobre e que a taxa de reação varia, sendo mais intensa na região próxima ao ânodo.

A condição ideal de operação de um reator eletroquímico seria aquela na qual todo o leito operasse na condição de corrente limite. Entretanto, a taxa de reação sofre influência de diversas variáveis ao longo do processo, tais como: velocidade, concentração, temperatura e condutividade do eletrólito e das partículas.

A fim de se obter uma melhor compreensão sobre as condições em que $EC_{mod} = EC_{exp}$, procurou-se identificar relações entre as características cinéticas e hidrodinâmicas do sistema. Estas condições estão apresentadas na Tab. 5.4.3. Onde o termo $S_n \epsilon_n X_n$ corresponde a uma dada configuração do sistema.

ϵ	X(m)
$\epsilon_1 = 0,36$	$X_1 = 0,019m$
$\epsilon_3 = 0,43$	$X_2 = 0,024m$
$\epsilon_5 = 0,50$	$X_3 = 0,029m$

Tabela 5.4.3 Eficiências de corrente experimental $EC(\%)_{exp}$ e do modelo $EC(\%)_{mod}$ em função das condições de operação.

	$EC(\%)_{exp}$	$EC(\%)_{mod}$
SIε1X1	59,45	57,60
SIε3X1	54,85	51,36
SIε5X1	49	45
SVIIε1X1	60,95	57,6
SVIIε1X3	57,5	57,6
SVIIε3X3	52,9	51,36
SVIIε5X3	48,6	45,0

A sol.I e a sol.VII, têm a mesma concentração do íon cobre, apesar de não terem a mesma concentração para o ácido. Esta variação na concentração do ácido tem provável influência no aumento da eficiência da sol.VII, que tem uma maior condutividade, de $45,70.(\Omega.m)^{-1}$, contra uma condutividade da sol.I de $8,32 (\Omega.m)^{-1}$.

Observa-se que para o caso da sol.I, as condições, em que há coincidência entre os valores das eficiências obtidas experimentalmente e as obtidas através do modelo de transferência de massa, são favoráveis ao transporte de massa puro. Isto é, baixa concentração de íons cobre e pequena distância entre eletrodos. Observe-se que pequenas distâncias entre eletrodos tem, como consequência, uma menor massa de partículas e, portanto, maior densidade de corrente. A variação da porosidade entre as condições parece não ser suficiente para que o controle deixe de ser por transporte de massa. Desta forma, o modelo, que leva em consideração uma reação controlada por transporte de massa, apresenta bons resultados nesta condição.

Já com relação à sol.VII, onde se esperaria uma condição mais favorável ao controle por transporte de massa, além de uma única condição para menor distância entre eletrodos, apenas para a condição de maior distância entre eletrodos é que se observa uma coerência do modelo. Os resultados obtidos para a condição de menor distância entre eletrodos estão, em sua quase totalidade, fora da condição em que $EC_{\text{mod}} = EC_{\text{exp}}$.

Estes resultados contradizem o previsto, conforme discutido no parágrafo acima, desqualificando a hipótese de operação em condições de corrente limite.

5.4.1.2. Ajuste do coeficiente de transferência de carga (α) e da densidade de corrente de troca (i_0) efetivos

O coeficiente de transferência de carga (α) e a densidade de corrente de troca i_0 ($A.m^{-2}$) são parâmetros que dependem exclusivamente da reação sendo, portanto, necessária a sua determinação, principalmente, quando se deseja usar condições de operação controlada por transferência de carga.

Para a obtenção destes parâmetros, foram utilizadas as mesmas condições experimentais, que foram usadas na obtenção do coeficiente de transporte de massa médio.

Nesta condição, de reação controlada pelo transporte de carga, os valores dos sobrepotenciais e das taxas de reação, obtidos experimentalmente, são substituídos na Eq. 5.4.5 b. Através da aplicação destas equações são obtidos os valores ajustados de α e i_0 correspondentes a cada uma das condições experimentais utilizadas. Com o objetivo de se selecionar estes parâmetros, foi confeccionado um diagrama de fases, como mostra a Fig. 5.4.2, com os valores

encontrados para os coeficientes de transferência de carga (α) e os valores das densidades de corrente de troca (i_0), para uma dada configuração do sistema. Cada (i_0, α) representa uma situação de operação do reator.

A Fig. 5.4.2 apresenta dispersão com relação aos parâmetros do coeficiente de transferência de carga (α) e a densidade de corrente de troca (i_0). Entretanto, é possível selecionar uma região do gráfico onde ocorra uma maior convergência destes dados.

Nesta região, obtêm-se os valores efetivos, nas seguintes faixas: $0,08 < \alpha_{\text{efetivo}} < 0,23$ e $2,5 < i_{0\text{efetivo}} < 11,0$ (A.m^{-2}).

Baseados nestes valores, foi utilizado um valor médio para o coeficiente de transferência de carga de 0,17 e o valor correspondente para a densidade de corrente de troca de $4,5 \text{ A.m}^{-2}$.

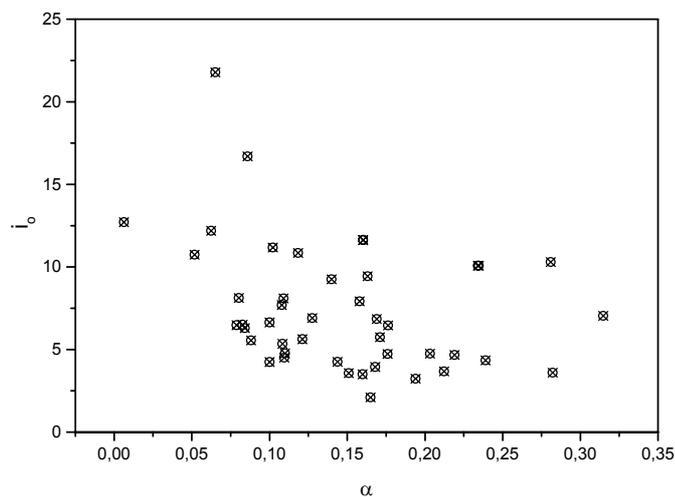


Figura 5.4.2 Diagrama de fases dos valores das densidades de corrente de troca (i_0) efetiva e dos valores da transferência de carga (α) efetiva.

Utilizando-se os valores efetivos para os parâmetros de α e i_0 e com os valores dos sobrepotenciais, obtidos experimentalmente, obtém-se as taxas de reação. A partir destes resultados para as taxa de reação, supondo-se o controle por transferência de carga, e substituindo estes valores na Equação 2.1.19, obtêm-se os valores das eficiências de corrente $EC(\%)_{mod}$. Com os valores das eficiências de corrente experimental $EC(\%)_{exp}$, apresentadas nas Tab. 4.3.6 a 4.3.10 do Capítulo 4 e do modelo limitado pela carga $EC(\%)_{mod}$ construiu-se o gráfico apresentado na Fig. 5.4.3.

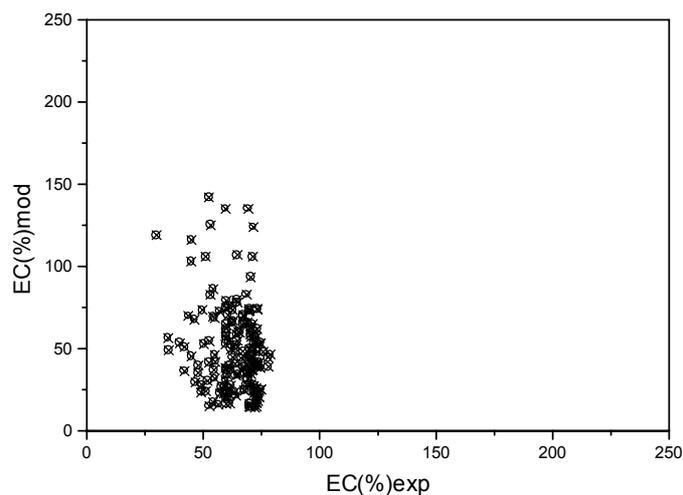


Figura 5.4.3 Comparação entre os valores observados experimentalmente e valores previstos pelo modelo de transferência de carga para a eficiência de corrente.

Embora se observe uma boa distribuição em torno da reta $EC_{exp.} = EC_{mod.}$ e que apenas alguns pontos fornecem eficiências maiores que 100%, observa-se uma grande dispersão dos dados com relação aos valores das eficiências obtidas

indicando que, provavelmente, considerar-se uma reação controlada apenas por transferência da carga também não é suficiente para explicar os resultados.

As eficiências de corrente obtidas do modelo apresentam variações em cerca de 15% a 130%. Já as eficiências de corrente obtidas experimentalmente apresentam variações de aproximadamente 30% a 75%.

No entanto, em alguns trechos do gráfico da Fig. 5.4.3 observam-se valores próximos da situação $EC(\%)_{exp.}$ e a $EC(\%)_{mod.}$. Possivelmente, para estas condições de operação, a suposição de que o leito opera sob o controle de transferência de carga seja verdadeiro.

A identificação das características cinética e hidrodinâmica destas condições estão apresentadas na Tab. 5.4.6.

Tabela 5.4.4 Eficiências de corrente experimental $EC(\%)_{exp}$ e do modelo $EC(\%)_{mod.}$ em função das condições de operação.

	$EC(\%)_{exp.}$	$EC(\%)_{mod.}$
SVε5X2	68,0	64,5
SVε1X3	59,9	61,75
SVε5X3	56,05	59,1
SIXε5X1	70,45	68,8
SIXε5X2	69,65	70,36
SIXε1X3	68,45	65,5
SIXε5X3	62,92	64,8

As coincidências entre as eficiências observadas experimentalmente e as obtidas através do modelo de transferência de carga ocorrem para a solução em que se tem maior concentração de íons de cobre e de ácido, sol.IX. Nesta solução, a variação da distância entre eletrodos não apresenta influência, para a condição de maior porosidade.

Este resultado está coerente com o fato de que a maior concentração de espécies eletroativas favorece o controle por transferência de carga. A maior porosidade tem como efeito um maior transporte de massa favorecendo também a condição de controle por transferência de cargas.

A sol.V também apresenta condições favoráveis ao controle por transferência de carga. Dentre estas condições está uma razoável concentração de íons cobre e de ácido. Observa-se que há uma condição favorável para distância entre eletrodos intermediária, em que a densidade de corrente é intermediária. Mas esta condição ocorre para maior porosidade, em que se tem maior condição de transporte de massa. Observa-se que as outras condições favoráveis para a sol.V ocorrem para maior distância entre eletrodos, independentemente da porosidade, isto é, menor densidade de corrente.

Entretanto, outras condições que seriam favoráveis não apresentam concordância entre as eficiências. Por exemplo, para a sol.V com maior distância entre eletrodos, a condição de porosidade intermediária não aparece como favorável. A sol.III, também não apresenta nenhuma condição favorável, nem mesmo para alta porosidade, sendo que apresenta alta concentração de íons cobre.

Como conclusão, apesar de algumas condições experimentais apresentarem resultados favoráveis ao previsto pelo modelo de controle por transferência de carga, diversas outras condições não apresentam resultado experimental coerente com o obtido pelo modelo.

Estes resultados indicam a necessidade de se desenvolver um modelo que considere um controle misto, além da possibilidade de existência de reações paralelas como por exemplo a redução do H^+ .

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos neste trabalho podem-se chegar às conclusões a respeito do reator de leito particulado nas condições operacionais e constitutivas a ele impostas.

A concordância entre os valores dos potenciais de equilíbrio obtidos através da técnica voltamétrica com os obtidos através da sonda é um resultado esperado uma vez que o potencial não depende das condições de transporte nem da área efetiva de reação. Entretanto, este resultado indica que as reações que ocorrem no reator de leito particulado são as mesmas previstas para a reação de redução do cobre conforme observado por MATTSON E BOCKRIS (1962).

A variação nos íons $[H^+]$ presente na solução não apresenta influência significativa na densidade de corrente limite de reação, i_{lim} , como verificado através da comparação da i_{lim} obtida no estudo voltamétrico do sistema cobre/solução, para os conjuntos de soluções (I, IV e VII); (II, V e VIII) e (III, VI e IX), apresentados nas Figuras 4.1.6 a 4.1.8. Entretanto, o aumento da concentração do íon H^+ desloca os potenciais para valores mais catódicos e aumenta a condutividade da solução, como mostra a Tab. 3.2.3.

A linearidade da curva de i_p contra $v^{1/2}$, observada na Fig. 4.1.11, é uma condição comum tanto para uma reação reversível quanto para uma reação

irreversível. Entretanto observa-se na Fig. 4.1.13 que há uma dependência do E_p com a velocidade de varredura que resulta numa variação de cerca de $[-30/\alpha n_a \text{ (mV)}]$ por década de variação de velocidade de varredura indicando que a reação ocorre de forma irreversível.

Na representação de E_p contra $\log(v)$, apresentada na Fig. 5.1.3, obtém-se um coeficiente angular, de cerca de -80mV . Isto significa que há uma variação, nesta região, de -80 mV por década de variação da velocidade de varredura. Uma condição para que a reação ocorra de forma irreversível é que seja verificado uma variação de cerca de $-30/\alpha n_a \text{ (mV)}$ por década de variação de velocidade de varredura. Considerando-se o passo determinante da reação com a transferência de uma carga, $n_a = 1$, e um valor de $\alpha = 0,43$ obtido por vários pesquisadores [FOULKES (1991)] obtém-se um valor para o coeficiente angular de -75 mV . Desta forma a reação de redução dos íons cobre será considerada ocorrer de forma irreversível.

A partir da análise da curva apresentada na Fig. 5.1.4, obtém-se um valor para o coeficiente de reação $k_o = 6,63 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ e um coeficiente de transferência de carga, $\alpha = 0,16$. O valor de i_o calculado, a partir da Eq. 2.1.30, foi de $1,02 \text{ A.m}^2$. Se for considerado um $n = n_a = 1$, o valor de $\alpha = 0,32$.

Entretanto, quando se aplicam as equações desenvolvidas por Randles [BARD E FAULKNER (1980)], para o caso de reação irreversível, obtém-se, através da curva de variação de i_p com $v^{1/2}$ (Fig. 4.1.11) e utilização da Equação 2.2.4, um valor de

$\alpha=0,46$. Este valor é, praticamente, o mesmo obtido por Foulker confirmando a irreversibilidade da reação, nas condições utilizadas.

Constatou-se a existência de uma simetria entre as medidas de sobrepotenciais obtidas, com relação ao eixo $y/Y=0,5$ (Figuras 4.2.2 e 4.2.3).

Com o aumento da porosidade do leito, o tempo médio de contato entre as partículas diminui causando a diminuição da área de partículas disponíveis para a reação. Como consequência, há um aumento na densidade de corrente deslocando o sobrepotencial para valores mais negativos, conforme previsto pela Equação 2.1.31.

O aumento da distância (X) entre eletrodos causa um aumento da resistência iônica e eletrônica das fases solução e sólido respectivamente, aumentando os sobrepotenciais. Isto favorece a ocorrência de reações indesejáveis e, conseqüentemente, diminuem a eficiência de corrente relativa ao processo de redução do íon cobre.

Com o aumento da distância (X), e conseqüente aumento da área superficial específica de partículas, começa a serem observadas regiões de sobrepotencial positivo e a ocorrência de reação anódica de oxidação do cobre metálico, contribuindo para a diminuição da eficiência do processo. Isto se deve, provavelmente, devido a uma menor penetração do campo elétrico não uniforme ao longo do reator.

Para a condição, em que a distância entre as placas é de 0,024m, observa-se que a condição de maior eficiência (79,8) é obtida na condição de trabalho de menor expansão ou seja, porosidade de 0,36, com a solução VI. Isto ocorre porque a área

disponível para a reação é maior, devido ao melhor contato entre as partículas conseqüência da menor porosidade, diminuindo a densidade de corrente efetiva na superfície das partículas. Desta forma há uma redução na influência do controle por transporte de massa e conseqüente inibição das condições que levam a reações paralelas, como a de redução do íon hidrogênio H^+ .

Para a condição em que a distância entre as placas é de 0,029m, observa-se que a condição de menor eficiência (30%) é obtida na condição de trabalho de maior expansão, ou seja porosidade de 0,50, com a sol.I, na densidade de corrente máxima, o que muito provavelmente, faz com que a reação esteja controlada por transporte de massa. O controle da reação por transporte de massa gera um acúmulo de cargas elétricas e conseqüente deslocamento de sobrepotencial para valores mais negativos com a ocorrência de reações paralelas diminuindo a eficiência do processo de redução dos íons cobre. A comparação entre estes dois resultados está representada na Fig. 5.2.2. Na Fig. 5.2.3 observa-se uma forma típica de variação da eficiência com a porosidade do leito.

Conclui-se que reator de leito fixo pode apresentar alta eficiência de corrente (próximas a 80%) quando operado em algumas condições particulares: pequenas espessura (menores que 2,4 cm) e densidades de corrente (iguais ou inferiores a $892,8A.m^2$);

Sempre que há um aumento da densidade de corrente para o seu valor máximo aqui adotado, independentemente da condição de trabalho utilizada, a

eficiência de corrente diminui, como pode ser observado no Capítulo 4 nas Tab. 4.3.6 a 4.3.10 e Figuras 4.3.1 a 4.3.6.

A conclusão que se obtém deste resultado é que na região de maiores densidades de corrente existe competição entre a deposição do metal e a evolução do hidrogênio enquanto que na região de baixa densidade de corrente ocorre dissolução do metal, sendo este efeito mais pronunciado em eletrólitos contendo oxigênio dissolvido.

Este comportamento indica que, com o aumento da densidade de corrente aplicada, surgem regiões no reator em que ocorre reação de redução do hidrogênio. Esta reação, por sua vez, ocorre após ser atingido a condição de densidade de corrente limite, conforme verificado nos voltamogramas para as soluções estudadas.

Observa-se que para o caso da sol.I, as condições, em que há coincidência entre os valores das eficiências obtidas experimentalmente e as obtidas através do modelo de transferência de massa, são favoráveis ao transporte de massa puro. Isto é, baixa concentração de íons cobre e pequena distância entre eletrodos.

Já com relação à sol.VII, onde se esperaria uma condição mais favorável ao controle por transporte de massa, apenas para a condição de maior distância entre eletrodos é que se observa uma coerência entre os resultados experimentais com os do modelo. Os resultados obtidos para a condição de menor distância entre eletrodos estão, em sua quase totalidade, fora da condição em que $EC_{\text{mod}} = EC_{\text{exp}}$.

Já as coincidências entre as eficiências observadas experimentalmente com as obtidas através do modelo de transferência de carga ocorrem para a solução em

que se tem maior concentração de íons de cobre e de ácido, sol.IX. Nesta solução, a variação da distância entre eletrodos não apresenta influência, para a condição de maior porosidade.

Este resultado está coerente com o fato de que a maior concentração de espécies eletroativas favorecem o controle por transferência de carga. A maior porosidade tem como efeito um maior transporte de massa favorecendo também a condição de controle por transferência de cargas.

A sol.V também apresenta condições favoráveis ao controle por transferência de carga. Dentre estas condições está uma razoável concentração de íons cobre e de ácido. Observa-se que há uma condição favorável para distância entre eletrodos intermediária, em que a densidade de corrente é intermediária. Mas esta condição ocorre para maior porosidade, em que se tem maior condição de transporte de massa. Observa-se que as outras condições favoráveis para a sol.V ocorrem para maior distância entre eletrodos, independentemente da porosidade. Isto é, menor densidade de corrente.

Outras condições que seriam favoráveis não apresentam concordância entre as eficiências. Por exemplo, para a sol.V com maior distância entre eletrodos, a condição de porosidade intermediária não aparece como favorável. A sol.III, também não apresenta nenhuma condição favorável, nem mesmo para alta porosidade, sendo que apresenta alta concentração de íons cobre.

Existe algumas condições experimentais apresentarem resultados favoráveis aos previstos pelos modelos desenvolvidos, considerando controle por transporte de

massa e controle por transferência de carga puros, diversas outras condições favoráveis ao controle por transporte de massa ou transferência de carga puros não apresentam resultado experimental coerente com o previsto pelo modelo adotados.

Os valores obtidos para a camada limite hidrodinâmica, a partir da aplicação da correlação [DWIVEDI E UPADYAY (1977)] para a condição de controle por transporte de massa, estão em acordo com os valores previstos por outros pesquisadores [RAJESHWAR E IBÁÑEZ (1997)]. Entretanto, nem o modelo desenvolvido para a condição de controle puro por transporte de massa nem o modelo desenvolvido para a condição de controle puro por transferência de carga descrevem adequadamente o comportamento cinético do reator eletroquímico.

Conclui-se que a reação de redução dos íons de cobre no reator eletroquímico, diferentemente do que a literatura supõe, está ocorrendo controlada por um processo misto sujeito, provavelmente, a reações paralelas.

Constatou-se que realmente como anunciado na literatura o leito particulado pode apresentar ótimas eficiências de correntes, para reação de redução do íon cobre em soluções diluídas, quando operado em algumas condições particulares. As melhores obtidas neste trabalho são, respectivamente para o leito fixo e fluidizado, sumarizadas abaixo.

Tabela 6.1 Apresentação das condições de operação para as maiores eficiências de corrente obtidas neste trabalho.

	C_{sal} (M)	C_{ácido} (M)	ε	X (m)	i (A.m⁻²)	EC(%)
Fixo	0,024	0,4	0,36	0,024	892,8	79,8
Flz.	0,024	0,4	0,40	0,024	892,8	78,5

É fácil constatar que, embora o leito fixo produza maiores eficiências de corrente existem condições de leito fluidizado que, praticamente, atinge os mesmos valores.

CAPÍTULO 7

SUGESTÕES

Propõe-se como sugestões para trabalhos futuros os seguintes itens:

- Enquanto não se tem modelos representativos para o mecanismo da reação, no interior do reator, propõe-se desenvolver correlações para a obtenção das eficiências de corrente em função dos parâmetros aqui analisados.
- Desenvolvimento de um reator em menor escala para uma análise da influência de outras reações no mecanismo global.
- Realização de voltametrias com todas as soluções utilizadas neste trabalho, bem como a determinação experimental do coeficiente efetivo de difusão e da condutividade iônica, visando estudos de modelagem e simulação.
- Estudos semelhantes aos aqui desenvolvidos utilizando-se outros metais pesados, por exemplo o zinco e o chumbo entre outros.
- Buscar condições para o desenvolvimento de partículas adequadas ao início do processo, de preferência polímeros condutores, ou outro material que permita a recuperação do metal eletroprocessado sem deixar resíduos indesejáveis e promova uma operação simples e de baixo custo.
- Selecionar as configurações que produziram as melhores condições de trabalho, em termos da eficiência de corrente, e projetar um reator em maior escala.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARGONDIZO, A.. Eletrodeposição de cobre em eletrodo de leito vórtice. São Carlos, UFSCar, 1996. 94 p. (Dissertação).
- BACKHURST, J.R.; COULSON, J.M.; GOODRIDGE, F.; PLIMLEY, R.E.; FLEISCHMANN, M.. A Preliminary investigation of fluidized bed electrode. J. Electrochem. Soc., 116, 1600-1607, 1969.
- BACKHURST, J.R.; GOODRIDGE, F. PLIMLEY, R.E.; FLEISCHMANN, M.. Some Aspects of a fluidized Zinc-Oxygen Electrode System. Nature, 221, 55-59, 1969.
- BARD, A.J. E FAULKNER, L.R.. Electrochemical Methods- Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, N.Y.,1980.
- BAREAU, J. Y. E COEURET, F.. The anodic dissolution of copper in a fluidized bed electrode. J. Applied Electrochem., 9, 737- 743, 1979.
- BENNION, D.N. E NEWMAN, J.. Electrochemical removal of copper ions from very dilute solutions. J.Applied Electrochem., 2, 113- 122, 1972.
- BERENT, T., MASON, R. E FELS, I.. Fluidized-Bed Fuel-Cell Electrodes. J. Appl. Chem. Biotechnol.. 21, 71- 1971.
- BIRD, B. R.; STEWART, W.E. E LIGHTFOOT. Transport Phenomena John Wiley & Sons NY, 1976.
- BRASIL Leis, decretos, etc. Meio ambiente: alteração do decreto 8468 de 8/9/76. São Paulo, CETESB, s.d. 109p.
- COEURET, F.; HUTIN, D. E GAUNAND, A. study of the effectiveness of fixed flow-through electrodes. 6, 417- 423, 1976.

- COEURET, F.. The fluidized bed Electrode for the Continuous Recovery of Metals. *J.Appl. Electrochem.*, 10, 687-696, 1980.
- COEURET, F.; STORK, A. E HUTIN, D.. Le Concept de L'electrode Volumique Dispersie pour la Récupération Électrolytique. *Entropie*, 104, 57-1982.
- COEURET, F. E E PAULIN, M.. Experiments on Copper Recovery in a Pulsed Granular Fixed Bed Electrode. *J.Appl. Electrochem.*, 18, 162- 165, 1988.
- COEURET, F. Introducción a la Ingeniería Electroquímica. Espanha Reverté 1992.
- CHU, A K.P.; FLEISCHMANN, M E HILLS, G J. Packed Bed Electrodes. I – The Electrochemical Extraction of Copper Ions from Dilute Aqueous Solution. *J. Applied Electrochem.* 4, 323-1974.
- D'ALKAINE, C.V. E NART, F. C.. The continuous film theories. Their application to potentiostatic, galvanostatic and potentiodynamic conditions. *Anais do Senacor, ABRACO*, p.491, São Paulo, 1986.
- DOHERTY, T.; SUNDERLAND, J. G.; ROBERTS, E. P. L.; PICKETT, D. J. An improved model of potential and current distribution within a flow-through porous electrode. *Electrochimica Acta*, 41, 519-526, 1996.
- DWIVEDI, P. N. E UPADHYAY, S. N. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 16, 157- (1977).
- EHIRIM, E. O. AND GUBULIN, J. C. Modelling and simulation of a three-dimensional Fluidized Electrochemical Reactor for the Electro-separation of heavy metals. *J.Power Technology*, no prelo.
- ENRIQUEZ-GRANADOS, M.A.; HUTIN, D. E STORCK, A.. The Behaviour of Porous Electrodes in a Flow-by Regime- II. Experimental Study. *J. Electrochim. Acta*, 27, 303-311, 1982.

-
- ESREF AVCI. Electrolytic recovery of copper from dilute solutions considering environmental measures. *J. Applied Electrochem.* 18, 288-291, 1988.
- FAHIDY, T.Z. The chemical engineering approach to some electrochemical process. *The Canadian J. of chemical engineering.* 51, 521- 535, (1973).
- FLEISCHMANN, M. E OLDFIELD, J.W.. Fluidized bed electrodes. Part I- polarisation predicted by simplified models. *J. Electroanal. Chem and Int. Elect.*, 29, 211-230, 1971.
- FLEISCHMANN, M. & OLDFIELD, J.W.. Fluidized bed electrodes. Part II- the effective resistivity of the discontinuous metal phase. *J. Electroanal. Chem. and Int. Elect.*, 29, 231- 240, 1971.
- FLEISCHMANN, M.; OLDFIELD, J.W. E PORTER, D.F. Fluidized bed electrodes. Part III. the cathodic reduction of oxygen on silver in a fluidized bed electrode. *J. Electroanal. Chem. and Int. Elect.*, 29, 241-253, 1971.
- FLEISCHMANN, M.; OLDFIELD, J.W. E TENNAKOON, L. Fluidized bed electrodes. Part IV. electrodeposition of copper in a fluidized bed of copper-coated spheres. *J. Applied Electrochem.*, 1, 103- 112, 1971.
- FLETT, D.S.. Methods apparatus: new product research process development and design. *Chem and Ind.*, 51, 300- 302, 1971.
- FLETT, D.S.. The electrowinning of copper from solute copper sulphate solutions with a fluidized bed electrode. *Chem. and Ind.*, 51, 300 1971.
- FLETT, D.S., The fluidized-bed electrode in extractive metallurgy. *Chem. and Ind.*, 52, 983- 988,1972.

- GAUNAND, A.; HUTIN, D. E COEURET, F.. Potential distribution in flow- through porous electrodes under limiting current condicions. *J. Electrochim. Acta*, 22, 93- 97, 1977.
- GERMAIN, S. E GOODRIDGE, F.. Copper deposition in a fluidized bed cell. *J. Electrochem. Acta*, 21, 545- 550, 1976.
- GOODRIDGE, E.F. Design of continuous electrolytic cells. *chem. process eng.*, 49, 93- 100, 1968.
- GOODRIDGE, F.; HOLDEN, D.I.; MURRAY, H.D. E PLIMLEY. R.F.. Fluidized- bed electrodes part.I A mathematical model of the fluidized bed electrode. *Trans. Instn. Chem. Engrs.* 49, 128- 136, 1971.
- GOODRIDGE, F. E KING, C.J.H.. *Technique of electroorganic Syntesis*, edited by N.L.Weinberg, v.1, cap.2, John Wiley, N.Y.,. 1974.
- GOODRIDGE, F. E VANCE, C.I.. The electrowinning of zinc using a circulating bed electrode. *J. Electrochim. Acta*. 22, 1073- 1076, 1977.
- GOODRIDGE, F. E VANCE, C.I. Copper deposition in a pilot-plant-scale fluidized bed cell. *J.Electrochim. Acta*. 24, 1237- 1242, 1979.
- GOODRIDGE, F.. Some Recent Developments of Monopolar and Bipolar Fluidized Bed Electrodes. *J. Electrochim. Acta*, 22, 929- 1977.
- GOODRIDGE, F. E HAMILTON, M.A.. The behaviour of a fixed bed porous flow- through electrode during the production of p-aminophenol. *J.Electrochim Acta*, 25, 481- 1980.
- GOODRIDGE, F.; LISTER, K. E SCOTT, K.. Metal Deposition in Diaphragmless Fluidized-Bed Electrolytic Cells. *J. Appl. Electrochem.*, 11, 723-725 1981.

- GOODRIDGE, F. E SCOTT, K. *Electrochemical Process Engineering A Guide to the design of Electrolytic Plant*. Plenum Press, N.Y and London (1995).
- GUBULIN, J. C.. *Electrodeposição de metais pesados em electrodos tridimensionais: Equações de transporte*. In: XXII ENCONTRO SOBRE ESCOAMENTO EM MEIOS POROSOS, Maringá, 1995. *Anais...Maringá, 1995*, p. 871- 881.
- GUBULIN, J. C.. *Transferência de massa em sistemas particulados: aplicação a sistemas eletroquímicos*. Cap.9, *Tópicos Especiais em Sistemas Particulados*.Edt. J. T. Freire e A. M..Silveira p 370, 1997.
- HEITZ, E. E KREYSA, G. *Principles of Electrochemical Engineering*. VCH Verlagsgesellschaft mbh, Weinheim German. 1986.
- HIDDLESTON, J.N. E DOUGLAS, A.F.. *Currente/potential relationships and potential distribution in fluidized bed electrodes*. *J. Electrochim. Acta*, 15, 431-443, 1970.
- HINATSU, J T E FOULKES, F R. *Electrochemical kinetic parameters for the cathodic deposition of copper from dilute aqueous acid sulfate solutions*. *The Canadian J. of Chemical Engineering*, 69, 571- 1991.
- HUTIN, D. E COEURET, F.. *Experimental study of copper deposition in a fluidized bed electrode*. *J. Appl. Electrochem.*, 7, 463-471, 1977.
- KREYSA, G.; PIONTECK, S. E HEITZ, E.. *Comparative investigations of packed and fluidized bed electrodes with non- conducting particles*. *J. Appl. Electrochem.*, 5, 305- 312, 1975.
- KREYSA, G.. *Fixed-bed electrolysis - a process for purifying waste water contaminated with metals*. *Chem. Ing. Tech.*, 50, 332- 1978.

- KREYSA, G. Kinetic behaviour of packed and fluidised bed electrodes. *J. Electrochim. Acta.* 23, 1351- 1359, 1978.
- KREYSA, G.; JÜTTNER, K. E BISANG, J. M. Cylindrical three- dimensional electrodes under limiting current conditions. *J. of Appl. Electrochem.*, 23, 707- 714, 1993.
- LINS, E.T. Eletrodeposição de cobre em eletrodo de leito fluidizado: Estudo cinético. São Carlos, UFSCar, 1998. 128 p. (Dissertação).
- MATTSON, E. E BOCKRIS, J O'M. *Trans. Faraday Soc.*, 58, 1586- 1962.
- MONHEMIUS, A.J. E COSTA, P.L.N.. Interactions of variables in the fluidized bed electrowinning of copper. *Hydrometallurgy*, 1, 183- 203, 1975.
- NEWMANN, J. S. Theoretical analysis of current distribution in porous electrodes. *J. of the Electrochem. Society.* 109,1183- 1191, 1962.
- NEWMANN, J. S.. *Electrochemical Systems.* Prentice- Hall, Inc. Englewood Cliffs, N. J.; 432p., 1972.
- OLIVER, H. E LACOSTE, G., Application of Volumetric Electrodes to the Recuperation of Metals in Industrial Effluents. I. Mass Transfer in Fixed Beds of Spherical Conductive Particles. *J. Electrochim. Acta*, 24, 1109- 1114, 1979.
- OLIVER, H. E LACOSTE, G., Application of Volumetric Electrodes to the Recuperation of Metals in Industrial Effluents. II. Design of an Axial Field Flow Through Porous Electrodes. *J. Electrochim. Acta*, 25, 1303- 1308, 1980.
- PLETCHER, D.: WALSH, F. "Industrial Electrochemistry", 2^a ed., Chapman and Hall, Londres, 1990, 653 p.
- PLIMLEY, R.E.E WRIGHT, A.R.. A bipolar mechanism for charge transfer in a fluidized bed electrode. *Chem. Eng. Sci.*, 39, 395- 405, 1984.

- PONTE, M. J. J. S.; GUBULIN, J. C. Eletrodeposição de metais pesados em sistemas particulados: uma revisão bibliográfica. In: XX ENCONTRO SOBRE ESCOAMENTO EM MEIOS POROSOS, São Carlos, 1992. Anais...São Carlos, UFSCar, 1992, p. 669-678.
- PONTE, M. J. J. S.; PONTE, H. A.; GUBULIN, J. C. Distribuição de sobrepotenciais em um eletrodo de leito fluidizado. In: XXI ENCONTRO SOBRE ESCOAMENTO EM MEIOS POROSOS, Ouro Preto, 1993. Anais...Ouro Preto, 1993, p. 103-113.
- RAJESHWAR, K.; IBAÑEZ, J, G. "Environmental Electrochemistry", 1^a ed., Academic Press, Londres, 1997.
- RODRIGUES, C. A.. Eletrodeposição de cobre em eletrodo de vórtice: estudos cinéticos e distribuição de sobrepotenciais. São Carlos, UFSCar, 1997. 138 p. (Dissertação).
- RODRIGUES, C. A., PONTE, M. J. DE S. E GUBULIN, J. C. Obtenção de um sistema para a realização de medidas de potenciais em eletrodos tridimensionais, In: XXV ENCONTRO SOBRE ESCOAMENTO EM MEIOS POROSOS, São Carlos, 1997. No prelo.
- RUOTOLO, L. A. M.. Eletrodeposição de cobre em eletrodo de leito fluidizado: Estudo cinético. São Carlos, UFSCar, 1998. 128 p. (Dissertação).
- SABACKY, B.J. E EVANS, J.W.. The Electrical Conductivity of Fluidized Electrodes - Its Significance and some Experimental Measurements. Metall. Trans., 8B, 5- 1977.

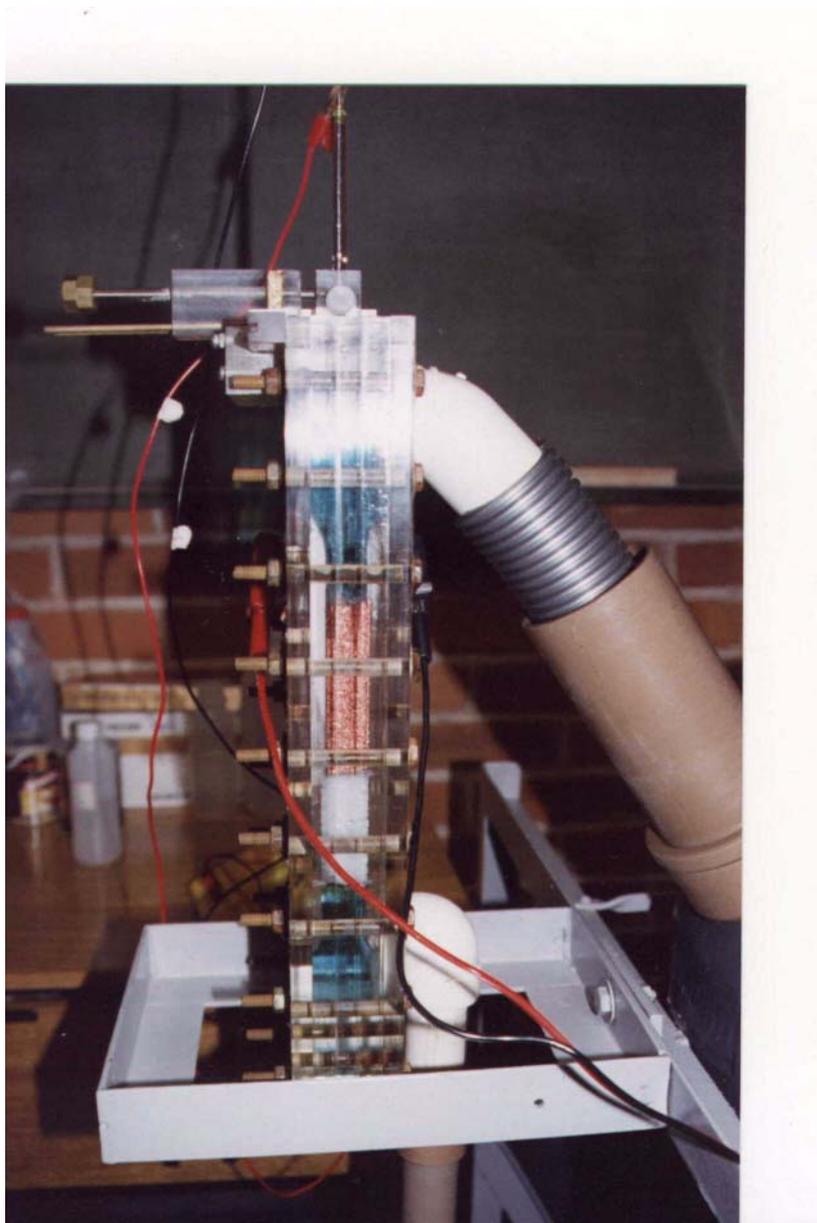
- SABACKY, B.J. E EVANS, J.W.. Electrodeposition of metals in fluidized bed electrodes. II – Na experimental investigation of copper electrodeposition at high current density. *J. Electrochem. Soc.*, 126, 1180- 1187, 1979.
- SAFARAZI, F E GHOROGHCHIAN J.. Electrochemical copper removal from dilute solutions by packed bed electrodes. *Microchemical Journal*, 50, 33- 43, 1994.
- SCHÖLLER, M. E VAN DIJK, J.C.. Fluidized bed pellet reactor to recover metals or anions. *Metal Finishing*, 11, 46- 51, 1991.
- SCOTT, K.. Metal recovery using a moving-bed electrode. *J. Appl. Electrochem.*, 11, 339- 346, 1981.
- SCOTT, K.. A consideration of circulating bed electrodes for the recovery of metal from dilute solution. *J.Appl. Electrochem.*, 18, 504- 510, 1988.
- SILVA, A. P.. Eletrodeposição de cobre em eletrodo de leito fluidizado. São Carlos, UFSCar, 1996. 110 p. (Dissertação).
- SIMONSSON, D. A flow- by packed- bed electrode for removal of metal ions from waste waters. *J. of Applied Electrochem.* 14, 595- 604, 1984.
- STANKOVIC, Z D. The integral capacitance, kinetics and mechanism of the Cu/Cu(II) system in sulfuric acid media. *Electrochim. Acta*, 28, 109-114, 1983.
- STANKOVIC, V.D. & WRAGG, A.A.. A Particulate vortex bed cell for electrowinning: operational modes and current efficiency. *J. Appl. Electrochem.*, 14, 615- 621, 1984.
- STANKOVIC, V.D. E WRAGG, A.A.. Modelling of time-dependent performance criteria in a three-dimensional cell system during batch recirculation copper recovery. *J. Appl. Electrochem.*, 25, 565-573, 1995.

- STANKOVIC, V.D. E STANKOVIC, S.. An investigation of the spouted bed electrode cell for the electrowinning of metal from dilute solutions. *J. Appl. Electrochem.*, 21, 124- 129, 1991.
- STANKOVIC, V.D.; LAZAREVIC, G. E WRAGG, A. A. Pressure drop behaviour in a three- dimensional packed bed cell during copper deposition and hydrogen evolution. *J. of Applied Electrochem.*, 25, 864- 868, 1995.
- STORCK, A; ENRIQUEZ- GRANADOS E ROGER, M.. The behaviour of porous electrodes in a flow- by regime- I. Theoretical study. *Electrochimica Acta*, 27, 293- 301, 1982.
- SUN, Y. P.; XU, W. L. E SCOTT, K.. A efficient method for solving the model equations of a two dimensional packed bed electrode. *J. of Applied Electrochem.* 25, 755- 763, 1995.
- SURFLEET, B. E CROWLE, V.A.. Quantitative recovery of metals from dilute solutions. *Trans. Inst. Metal Finishing*, 50, 227-232, 1972.
- VETTER, K.J.. *Electrochemical Kinetics Theoretical and Experimental Aspects.* Academic Press. N.Y. and London (1967).
- VOGT, H. Improved current efficiency equation for the electrodeposition of copper. *J. Appl. Electrochem.*, 25, 764- 769, 1995.
- YEN, S-C. E YAO, C-Y.. Enhanced metal recovery in fluidized bed electrodes with a fin-type current feeder. *J. Electrochem. Soc.*, 138, 2344- 2348, 1991
- YEN, S-C. E YAO, C-Y..The bipolar analysis of a single sphere in an electrolytic cell. *J. Electrochem. Soc.* 138, 2697- 2671, (1988).

-
- ZIEGLER, D.P.; DUBROVSKY, M. E EVANS, J.W.. A preliminary investigation of some anodes for use in fluidized- bed electrodeposition of metals. *J.Applied. Electrochem*, 11, 625- 637, 1981.
- WALKER, A.T.S. E WRAGG, A.A.. Mass transfer in fluidized bed electrochemical reactors. *Electrochim. Acta*, 25, 323- 330, 1980.
- WENGER, R S E BENNION, D N. Electrochemical concentrating and purifying from dilute copper solutions. . *J. Appl. Electrochem.*, 6, 385- 396, 1976.
- WILKINSON, J.A.E.. Electrolytic recovery of metal values using the fluidized electrodes. *Trans. Inst. Metal Finishing*, 49, 16, 1971.
- WILKINSON, J.A.E. E HAINES, K.P.. Feasibility study on the electrowinning of copper with fluidized-bed electrodes. *Trans. Inst. Mining and Metallurgy*, 81, c157-c162, 1972.

APÊNDICE A

FOTOGRAFIA DO REATOR UTILIZADO



APÊNDICE B

Confecção da sonda

A técnica desenvolvida a partir das nossas necessidades, porém inicialmente apoiada no trabalho de COEURET ET ALII (1982), PONTE et alii (1993, 1994) e RODRIGUES et alii (1997,1998) é composta por uma série de procedimentos descritas a seguir, através de algumas das etapas que julgamos de maior importância.

Partindo-se de uma haste metálica de aço- inoxidável de 0,287m de comprimento, faz-se primeiro o revestimento interno. Corta-se o material termoretrático de menor diâmetro, no mesmo comprimento da haste da sonda e deixa-o numa estufa a 100⁰C durante aproximadamente cinco minutos, onde este material adquire uma certa flacidez., removendo e esticando pelas extremidades até atingir um diâmetro pequeno, o suficiente para penetrar no tubo de aço, passando araldite cura lenta em toda sua superfície externa, visando uma boa aderência às paredes internas do tubo inserindo neste rapidamente. Feito isto, coloca o tubo de aço revestido na estufa por aproximadamente três minutos, para que o revestimento interno se contraia e volte ao seu estado anterior, deixando nas extremidades da haste um pouco do material usado para o revestimento, cerca de 0,01m.

Concluído o isolamento interno, inicia-se o revestimento externo. Do mesmo modo que o interno, só que com o diâmetro maior, porque a sua inserção se dá sob pressão. Na parte externa o isolamento não se dá em toda a haste porque é necessário que cerca de 2,5cm fique exposto para permitir o contato elétrico, em uma das extremidades.

A fixação do suporte para a colocação do eletrodo de referência se dá após um intervalo de dez horas. Na extremidade próxima à região de contato elétrico, passa-se araldite cura rápida e insere-se o suporte para a colocação do eletrodo de referência.

Deixa-se secar até a sua perfeita fixação e em seguida, com a ajuda de uma seringa, injeta-se araldite no seu interior até cobrir todo e qualquer possível contato com a parte interna da haste metálica, deve-se evitar para não colocar o araldite dentro do revestimento interno . Deixa o conjunto imóvel por aproximadamente vinte e quatro horas para uma perfeita secagem garantindo assim uma ótima vedação.

A penúltima etapa será o encaixe da ponteira, que é colocada na parte inferior da haste, ficando em contato com a haste de aço limpa de qualquer impureza, colocada em contato sob pressão. A seguir, passa-se araldite para evitar áreas expostas quando da sua fixação.

A ultima etapa e a colocação de um tubo de vidro, para dar uma maior sustentação, com 0,14m de comprimento e 0,006m de diâmetro externo, ficando 0,10m da haste metálica revestida sem a colocação do vidro. A parte que entrara no leito de partículas.

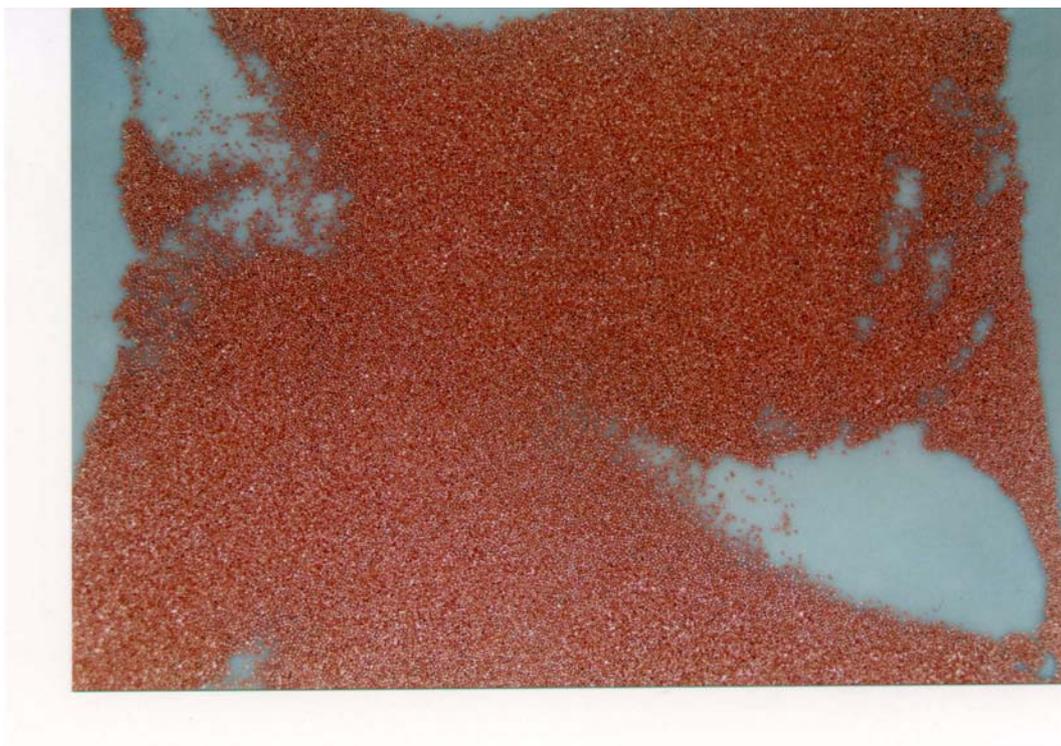
Eletrodo de referência

A metodologia para a confecção do eletrodo de referência é a seguinte: toma-se um fio de cobre (Cu) descascado de aproximadamente 0,080mm e solda em um fio de platina (Pt) de 0,015m por meio de solda ponto. É importante salientar que é necessário que 0,010m do fio de platina (Pt) fique livre depois da solda. A extremidade do fio de cobre é introduzido numa junta esmerilhada tamanho 14/20 e soldado num pino banana. A outra extremidade do fio, constituído pelo fio de platina (Pt), é soldada em vidro de chumbo (Pb), por ter melhor aderência a platina (Pt) e evitará futuros vazamentos, ficando um terminal de aproximadamente 0,005m de

comprimento. Após a citada operação colocar mercúrio (Hg) até cobrir o fio de platina exposto e, em seguida, adicionar o Hg_2SO_4 com algumas gotas de mercúrio (Hg), realizando uma maceração num almofariz. Para finalizar a montagem do eletrodo de referência, coloca-se uma bucha de papel de filtro embebido em uma solução de K_2SO_4 sat. Nesta etapa, toma-se os devidos cuidados para não ficar bolhas entre a bucha e o Hg_2SO_4 . O eletrodo confeccionado foi aferido com relação a um eletrodo de calomelano (240mV vs. ENH) nos fornecendo um valor de potencial (E) em torno de 402mV muito próximo ao valor padrão esperado de 400mV e ao eletrodo de hidrogênio

APÊNDICE C

FOTOGRAFIA DAS PARTÍCULAS UTILIZADAS



APÊNDICE D

As tabelas D.1 a D.4, correspondem respectivamente as Tabelas 3.2.5 a 3.2.8 apresentando as vazões e velocidades do eletrólito para o leito com 10%, 20%, 30% e 40% de expansão.

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

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

Tabela 3.2.5 Apresentação dos resultados das vazões (Q) e velocidades (v) do eletrólito para o leito com 10% de expansão($\varepsilon=0,40$).

X(m)	0,019	0,024	0,029
Q(m ³ s ⁻¹)	65,36.10 ⁻⁶	82,94.10 ⁻⁶	100,22.10 ⁻⁶
v(ms ⁻¹)	4,30.10 ⁻²	4,32.10 ⁻²	4,34.10 ⁻²

Tabela 3.2.6 Apresentação dos resultados das vazões (Q) e velocidades (v) do eletrólito para o leito com 20% de expansão ($\varepsilon=0,43$).

X(m)	0,020	0,025	0,030
Q(m ³ s ⁻¹)	104,88.10 ⁻⁶	134,97.10 ⁻⁶	163,79.10 ⁻⁶
v(ms ⁻¹)	6,90.10 ⁻²	7,03.10 ⁻²	7,06.10 ⁻²

Tabela 3.2.7 Apresentação dos resultados das vazões (Q) e velocidades (v) do eletrólito para o leito com 30% de expansão ($\varepsilon=0,47$).

X(m)	0,019	0,024	0,029
Q(m³s⁻¹)	127,68.10 ⁻⁶	160,5.10 ⁻⁶	195,34.10 ⁻⁶
v(ms⁻¹)	8,40.10 ⁻²	8,36.10 ⁻²	8,42.10 ⁻²

Tabela 3.2.8 Apresentação dos resultados das vazões (Q) e velocidades (v) do eletrólito para o leito com 40% de expansão ($\varepsilon=0,50$).

X(m)	0,019	0,024	0,029
Q(m³s⁻¹)	149,56.10 ⁻⁶	188,92.10 ⁻⁶	229,68.10 ⁻⁶
v(ms⁻¹)	9,86.10 ⁻²	9,84.10 ⁻²	9,90.10 ⁻²

APÊNDICE E

As Tabelas E.1 a E.4 correspondem as 4.3.2 a 4.3.5, apresentam as taxas de cobre eletroprocessado em função dos parâmetros; espessura, porosidade, densidade de corrente para as soluções I, III, V, VII e IX.

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

	$\Delta m/\Delta t \cdot 10^3 \text{ (g.s}^{-1}\text{)}$								
	X=0,019m			X=0,024m			X=0,029m		
$i(\text{Am}^{-2})/\epsilon$	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

Tabela 4.3.2 Taxa de cobre eletroprocessado ($\Delta m/\Delta t$) em função dos parâmetros espessura X (m), porosidade (ϵ), e densidade de corrente i (Am^{-2}) para a sol.III.

	$\Delta m/\Delta t \cdot 10^3 \text{ (g.s}^{-1}\text{)}$								
	X=0,019m			X=0,024m			X=0,029m		
$i(\text{Am}^{-2})/\epsilon$	0,36	0,43	0,50	0,36	0,43	0,50	0,36	0,43	0,50
694,4	0,81	0,97	1,113	0,84	1,01	1,15	0,66	0,82	0,85
892,8	1,14	1,30	1,46	1,16	1,32	1,48	0,93	1,07	1,22
1091,2	1,32	1,57	1,75	1,34	1,582	1,76	1,08	1,23	1,394
1289,7	1,50	1,78	1,86	1,56	1,812	1,89	1,16	1,36	1,422

Tabela 4.3.3 Taxa de cobre eletroprocessado ($\Delta m/\Delta t$) em função dos parâmetros espessura X (m), porosidade (ϵ), e densidade de corrente i (Am^{-2}) para a sol.V.

	$\Delta m/\Delta t \ 10^3 \ (\text{g.s}^{-1})$								
	X=0,019m			X=0,024m			X=0,029m		
i(Am^{-2})/ ϵ	0,36	0,43	0,50	0,36	0,43	0,50	0,36	0,43	0,50
694,4	0,828	0,973	1,124	0,83	0,986	1,134	0,691	0,87	1,01
892,8	1,15	1,31	1,489	1,17	1,32	1,50	0,997	1,12	1,34
1091,2	1,30	1,54	1,681	1,277	1,55	1,71	1,12	1,30	1,39
1289,7	1,47	1,75	1,858	1,483	1,79	1,946	1,28	1,36	1,49

Tabela 4.3.4 Taxa de cobre eletroprocessado ($\Delta m/\Delta t$) em função dos parâmetros espessura X (m), porosidade (ϵ), e densidade de corrente i (Am^{-2}) para a Sol.VII.

	$\Delta m/\Delta t \ 10^3 \ (\text{g.s}^{-1})$								
	X=0,019m			X=0,024m			X=0,029m		
i(Am^{-2})/ ϵ	0,36	0,43	0,50	0,36	0,43	0,50	0,36	0,43	0,50
694,4	0,76	0,93	1,06	0,75	0,90	0,876	0,691	0,79	0,84
892,8	1,046	1,23	1,29	1,03	1,17	1,178	1,952	1,10	1,10
1091,2	1,159	1,41	1,51	1,16	1,318	1,337	1,105	1,19	1,29
1289,7	1,327	1,55	1,63	1,17	1,40	1,423	1,177	1,25	1,33

Tabela 4.3.5 Taxa de cobre eletroprocessado ($\Delta m/\Delta t$) em função dos parâmetros espessura X (m), porosidade (ϵ), e densidade de corrente i (Am^{-2}) para a sol.IX.

	$\Delta m/\Delta t \ 10^3 \ (\text{g.s}^{-1})$								
	X=0,019m			X=0,024m			X=0,029m		
i(Am^{-2})/ ϵ	0,36	0,43	0,50	0,36	0,43	0,50	0,36	0,43	0,50
694,4	0,867	1,03	1,19	0,862	1,017	1,17	0,79	0,97	1,08
892,8	1,196	1,37	1,569	1,163	1,353	1,57	1,09	1,27	1,40
1091,2	1,35	1,60	1,865	1,340	1,587	1,83	1,256	1,43	1,61
1289,7	1,52	1,82	1,98	1,455	1,73	1,945	1,455	1,66	1,75

APÊNDICE F

As Tabelas F1 a F4 correspondem as 4.3.7 a 4.3.10, apresentam as eficiências de corrente relativas as taxas eletroprocessadas cobre eletroprocessado em função dos parâmetros; espessura, porosidade, densidade de corrente para as soluções I, III, V, VII e IX.

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

	EC(%)								
	X=0,019m			X=0,024m			X=0,029m		
i(Am^{-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

Tabela 4.3.7 Eficiências de corrente em função dos parâmetros espessura X (m), porosidade (ϵ), e densidade de corrente i (Am^{-2}) para a sol.III.

	EC(%)								
	X=0,019m			X=0,024m			X=0,029m		
i(Am^{-2})/ ϵ	0,36	0,43	0,50	0,36	0,43	0,50	0,36	0,43	0,50
694,4	70,3	69,8	69,0	72,9	72,7	71,2	57,3	59,0	52,7
892,8	73,5	72,9	70,6	74,8	73,9	71,6	60,0	60,0	59,0
1091,2	72,9	72,2	69,0	74,0	72,8	69,5	59,6	56,6	55,0
1289,7	70,0	69,1	62,8	72,8	70,2	63,8	54,5	52,7	47,9

Tabela 4.3.8 Eficiências de corrente em função dos parâmetros espessura X (m), porosidade (ϵ), e densidade de corrente i (Am^{-2}) para a sol.V.

	EC(%)								
	X=0,019m			X=0,024m			X=0,029m		
$i(\text{Am}^{-2})/\epsilon$	0,36	0,43	0,50	0,36	0,43	0,50	0,36	0,43	0,50
694,4	71,8	70,0	69,7	72,0	70,9	70,3	60,0	63,5	61,8
892,8	74,2	73,4	72,0	75,4	74,2	72,9	64,3	64,7	62,9
1091,2	71,8	70,9	66,3	72,6	71,3	67,4	62,1	59,8	55,2
1289,7	68,7	67,8	62,7	69,2	69,5	65,7	59,8	53,1	50,3

Tabela 4.3.9 Eficiências de corrente em função dos parâmetros espessura X (m), porosidade (ϵ), e densidade de corrente i (Am^{-2}) para a sol.VII.

	EC(%)								
	X=0,019m			X=0,024m			X=0,029m		
$i(\text{Am}^{-2})/\epsilon$	0,36	0,43	0,50	0,36	0,43	0,50	0,36	0,43	0,50
694,4	65,9	67,0	61,3	65,0	64,7	54,3	60,0	57,4	52,3
892,8	67,4	69,26	62,8	66,4	65,5	57,0	61,4	61,6	53,3
1091,2	64,0	64,8	51,9	64,0	60,65	52,7	61,0	54,9	51,0
1289,7	62,0	60,0.	45,0	54,6	54,2	48,0	55,0	48,4	44,9

Tabela 4.3.10 Eficiências de corrente em função dos parâmetros espessura X (m), porosidade (ϵ), e densidade de corrente i (Am^{-2}) para a sol.IX.

	EC(%)								
	X=0,019m			X=0,024m			X=0,029m		
$i(\text{Am}^{-2})/\epsilon$	0,36	0,43	0,50	0,36	0,43	0,50	0,36	0,43	0,50
694,4	75,3	74,1	74,0	74,8	73,2	73,0	69,0	69,9	66,94
892,8	77,13	76,8	75,88	75,0	75,8	76,0	70,9	71,1	67,7
1091,2	74,54	73,9	73,6	73,99	73,0	72,4	69,5	68,7	63,8
1289,7	71,0	70,5	66,9	68,0	67,1	66,3	67,9	64,3	58,9

APÊNDICE G

Tabela G.1 Valores médios com relação à corrente aplicada, das Eficiências de Corrente (%), foram calculadas pelo modelo a partir do valor médio $K_M = 3,02 \cdot 10^{-6}$ ($m \cdot s^{-1}$), para as configurações estudadas.

	EC(%)mod		EC(%)mod
SIε1X1	57.6	SVε5X2	74.3
SIε3X1	51.36	SVε1X3	115
SIε5X1	45	SVε3X3	102.45
SIε1X2	47.7	SVε5X3	89.84
SIε3X2	85.02	SVIIε1X1	57.6
SIε5X2	37.28	SVIIε3X1	51.36
SIε1X3	57.6	SVIIε5X1	45
SIε3X3	51.36	SVIIε1X2	47.7
SIε5X3	45	SVIIε3X2	85.02
SIIIε1X1	113	SVIIε5X2	37.28
SIIIε3X1	108	SVIIε1X3	57.6
SIIIε5X1	88.4	SVIIε3X3	51.36
SIIIε1X2	142.85	SVIIε5X3	45
SIIIε3X2	127.26	SXIε1X1	113
SIIIε5X2	111.61	SXIε3X1	100.8
SIIIε1X3	172	SXIε5X1	88.4
SIIIε3X3	153.77	SXIε1X2	142.85
SIIIε5X3	134.83	SXIε3X2	127.26
SVε1X1	75.36	SXIε5X2	111.61
SVε3X1	67.17	SXIε1X3	172
SVε5X1	58.92	SXIε3X3	153.77
SVε1X2	95.1	SXIε5X3	134.83
SVε3X2	84.8		