

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

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

**ESTUDO CINÉTICO E HIDRODINÂMICO DA  
ELETRODEPOSIÇÃO DE ÍONS COBRE EM ELETRODOS  
TRIDIMENSIONAIS DE LEITO FIXO**

**LUÍS AUGUSTO MARTINS RUOTOLO**

**SÃO CARLOS - SP**

**1998**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

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

**ESTUDO CINÉTICO E HIDRODINÂMICO DA  
ELETRODEPOSIÇÃO DE ÍONS COBRE EM ELETRODOS  
TRIDIMENSIONAIS DE LEITO FIXO**

Luís Augusto Martins Ruotolo

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de concentração de Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

São Carlos (SP)

1998

|       |  |
|-------|--|
| Rxxxx | <p data-bbox="624 1176 1401 1361">Ruotolo, L. A. M.<br/>Estudo cinético e hidrodinâmico da eletrodeposição de íons cobre em eletrodos tridimensionais de leito fixo/Luís Augusto Martins Ruotolo. --- São Carlos: UFSCar, 1998.<br/>128 p.: il., gráficos</p> <p data-bbox="624 1402 1401 1473">Dissertação - Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)</p> <p data-bbox="624 1514 1401 1585">1. Eletrodeposição. 2. Leito Fixo. 3. Cinética. 4. Cobre.<br/>I. Ruotolo, L. A. M. II. Título.</p> |
|-------|--|

**ESTUDO CINÉTICO E HIDRODINÂMICO DA  
ELETRODEPOSIÇÃO DE ÍONS COBRE EM  
ELETRODOS TRIDIMENSIONAIS DE LEITO FIXO**

O homem é ser sensível. É sentir que,  
colocando uma pedra, colabora na  
construção do mundo.

(Antoine de Saint-Exupéry)

**A toda a minha família e  
amigos que, de uma forma  
ou de outra sempre  
estiveram presentes.**

**AGRADECIMENTOS**

Agradeço em especial a toda a minha família, nas figuras principais de meus pais, irmãos e avó, que mais que amor, carinho e afeto sempre me incentivaram através do respeito à minha autonomia e independência quanto às minhas decisões e escolhas.

Agradeço ao prof. Gubulin pela amizade, pelo profissionalismo e seriedade de sua orientação e pela compreensão e espírito empreendedor diante de todos os fatos difíceis e desafiadores ocorridos durante a realização desta pesquisa.

A todos os professores do DEQ/UFSCar que de uma forma direta ou indireta participaram de minha formação, tanto na graduação como na pós-graduação, e fizeram com que esta trabalho pudesse se concretizar.

Aos técnicos da oficina: Oscar, Osmar, Valter e Marcos pela confecção e manutenção dos equipamentos utilizados e também ao Sr. Dorival pelo desenho destes.

À D. Alzira e demais técnicos e funcionários do DEQ/UFSCar que contribuíram de alguma forma.

Às funcionárias da secretaria de pós-graduação pelos serviços prestados.

À Cristina e Alcione pela amizade e ajuda prestada nos serviços de secretaria aos quais desempenham.

À FAPESP pelo financiamento do projeto e pela concessão da bolsa.

A todos os amigos o meu muito obrigado pelas contribuições, paciência e amizade constantes, mesmo durante os momentos mais difíceis.

## RESUMO

Este trabalho teve por objetivo o estudo do comportamento cinético de um reator de leito fixo quanto à eficiência de corrente (EC) e eficiência energética (EE), tendo como parâmetros operacionais a espessura do leito fixo e a densidade de corrente elétrica aplicada.

Constatou-se que o leito fixo realmente apresenta altas eficiências de corrente (próximas a 100%) na remoção de íons cobre quando operando com pequenas espessuras de leito e baixas densidades de corrente.

Observou-se que a EC é função da concentração inicial do sistema para concentrações menores que aproximadamente 100 ppm dentro das condições experimentais estudadas.

Verificou-se que para pequenas espessuras do leito um aumento da densidade de corrente provoca uma diminuição de EC e da EE. Para espessuras de leito maiores constatou-se que houve dissolução do cobre da matriz porosa, sendo que à medida que se aumentava a densidade de corrente a EC e EE também aumentavam, entretanto o valor máximo atingido ainda era menor que para o leito de menor espessura.

Foi observado que quando o reator operava a altas densidades de corrente ocorria a formação de um depósito pulverulento que tinha conseqüências negativas sobre a hidrodinâmica do sistema. Este depósito era composto de cobre metálico e também óxido de cobre I. Observou-se também que a reação se processa com maior intensidade na superfície do eletrodo próxima ao contra-eletrodo.



Do estudo hidrodinâmico verificou-se que os dados se adequam à equação quadrática de Forchheimer e que a diminuição da vazão e da porosidade ao longo do tempo não tiveram influencia sobre a EC, que se manteve constante durante a realização do experimento.

Determinou-se que o tempo de operação do reator deverá ser igual a 75% do tempo total de processamento necessário pois verifica-se que após este tempo a eficiência energética do processo se reduz bastante.

## ABSTRACT

The objective of this work was to study the kinetic behavior of a packed bed reactor regarding the current efficiency (CE) and energetic efficiency (EE), having as operational parameters the thickness of the packed bed and the applied electric current.

The fixed bed presented high current efficiencies (close at 100%) to the copper ions removal when operating with small bed thickness and small current densities.

It was observed that CE is a function of the electrolyte concentration for concentrations smaller than approximately 100 ppm (between the studied experimental conditions).

For small bed thickness it was observed that copper dissolution took place from the porous matrix, and on increasing the current density the CE and EE also increased, however the maximum value reached was still smaller than the values obtained with the bed of 1.0 cm.

When the reactor operated with high current densities the formation of a powdery deposit occurred. It had negative consequences on the system hydrodynamics. The powdery deposit was composed of metallic copper and copper oxide I. It was also observed that the reaction occurred with larger intensity on the electrode surface close to the counter electrode.

From the hydrodynamic study it was verified that the data obtained could be represented by the quadratic equation of Forchheimer. The decrease in the

flow rate and porosity along time did not have influence on the CE because it was constant during the experiment.

The reactor operational time should be equal to 75% of the total process time because after this time the energy efficiency decreases very quickly.

## SUMÁRIO

|  | Pág. |
|--|------|
| AGRADECIMENTOS.....                                    | i    |
| RESUMO.....  | iii  |
| ABSTRACT.....  | iv   |
| ÍNDICE DE QUADROS E TABELAS.....                       | viii |
| ÍNDICE DE FIGURAS.....                                 | x    |
| NOMENCLATURA.....                                      | xiv  |
| CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....                           | 1    |
| CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....                | 7    |
| CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....                  | 22   |
| 3.1. Materiais.....                                    | 22   |
| 3.1.1. Equipamentos.....                               | 22   |
| 3.1.2. Reator eletroquímico.....                       | 25   |
| 3.1.2.1. Reator utilizado no estudo cinético.....      | 26   |
| 3.1.2.2. Reator utilizado no estudo hidrodinâmico..... | 27   |
| 3.1.3. Sistema sólido-fluido.....                      | 29   |
| 3.2. Métodos.....                                      | 30   |
| 3.2.1. Procedimento experimental.....                  | 31   |
| 3.2.2. Tratamento dos dados obtidos.....               | 35   |
| 3.2.2.1. Tratamento dos dados cinéticos.....           | 35   |
| 3.2.2.2. Tratamento dos dados hidrodinâmicos.....      | 37   |
| CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....              | 42   |
| 4.1. Estudo cinético.....                              | 42   |

|   |     |
|---|-----|
| 4.1.1. Efeito da concentração sobre a eficiência de corrente..... | 42  |
| 4.1.2. Cinética de eletrodeposição.....                           | 46  |
| 4.1.3. Eficiência de corrente.....                                | 54  |
| 4.1.4. Eficiência energética.....                                 | 60  |
| 4.2. Caracterização do depósito pulverulento.....                 | 64  |
| 4.3. Estudo hidrodinâmico.....                                    | 65  |
| CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES.....                                      | 88  |
| CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES.....                                       | 92  |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....                                   | 93  |
| APÊNDICE A.....   | 97  |
| APÊNDICE B.....   | 107 |
| APÊNDICE C.....   | 116 |
| APÊNDICE D.....   | 123 |
| APÊNDICE E.....   | 124 |
| APÊNDICE F.....   | 126 |

## ÍNDICE DE QUADROS E TABELAS

|   | Pág. |
|---|------|
| 3.1. Valores de concentração inicial e dos parâmetros operacionais mantidos constantes na realização dos experimentos para verificar a influência da concentração sobre a eficiência de corrente..... | 32   |
| 3.2. Parâmetros experimentais estudados e mantidos constantes na realização dos experimentos cinéticos.....   | 33   |
| 3.3. Propriedades e constantes utilizadas nas equações apresentadas no capítulo 3.....  | 41   |
| 4.1. Taxa de cobre eletroprocessado (dm/dt) para as diferentes densidades de corrente e espessuras de leito trabalhadas.....  | 52   |
| 4.2. Eficiências de corrente em função dos parâmetros espessura do leito fixo e densidade de corrente.....  | 54   |
| 4.3. Eficiência energética em função dos parâmetros densidade de corrente e espessura do leito fixo.....  | 63   |
| 4.4. Valores de eficiência energética em função do tempo.....   | 76   |
| 4.5. Valores de permeabilidade e fator c em função da porosidade.....   | 78   |
| A.1. Dados experimentais de concentração, massa eletroprocessada e eficiência de corrente em função do tempo para as quatro concentrações iniciais estudadas.....                                     | 97   |
| A.2. Dados experimentais de concentração e massa eletroprocessada em função do tempo e de queda de potencial(valores médios) dos parâmetros espessura do leito fixo e densidade de corrente.....      | 99   |
| B.1. Dados experimentais de queda de pressão em função da velocidade de escoamento para a tela inicial.....   | 110  |
| B.2. Dados experimentais de queda de pressão em função da velocidade de escoamento para a tela final.....   | 111  |
| B.3. Valores dos coeficientes a e b dos gráficos das figuras B.1 e B.2.....   | 112  |
| B.4. Valores de queda de pressão em função da velocidade de escoamento  | 115  |

|  |     |
|--|-----|
| para o leito de 0,5 cm.....  |     |
| C.1. Dados experimentais de queda de pressão em função da velocidade de escoamento para os diferentes tempos de operação e também para as duas densidades de corrente utilizadas.....  | 116 |
| C.2. Dados experimentais de concentração, massa eletroprocessada, queda de potencial no leito e porosidade ao longo do tempo do processo para as duas densidades de corrente estudadas.....  | 119 |
| C.3. Dados de queda de pressão no leito e nos elementos em função da velocidade de escoamento para diferentes valores de tempo de processamento e valores dos coeficientes lineares (A) e angulares (B) resultantes do ajuste linear dos gráficos mostrados na figura 4.28 ..... | 121 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|  | Pág. |
|--|------|
| 1.1. Classificação de reatores eletroquímicos em termos da geometria do eletrodo e da movimentação destes.....   | 5    |
| 2.1. Curva de corrente em função do potencial.....   | 9    |
| 2.2. Diferentes configurações entre fluxos de corrente e eletrólito: a) eletrodo de fluxos paralelos; b) eletrodo de fluxos perpendiculares.....                                       | 12   |
| 2.3. Tipos de reatores: (a) leito de jorro; (b) leito de vórtice; (c) leito circulante.....  | 20   |
| 3.1. Vista geral da unidade experimental.....  | 24   |
| 3.2. Reator utilizado nos estudos cinéticos: (a) representação esquemática; (b) vista explodida.....   | 26   |
| 3.3. Reator utilizado nos estudo hidrodinâmico.....  | 29   |
| 4.1. Concentração de íons cobre no eletrólito em função do tempo. Condições experimentais: $L = 1,0$ cm, $q = 0,016$ m/s, $i = 477$ A/m <sup>2</sup> , $T = 25 - 27$ °C .....          | 43   |
| 4.2. Massa de cobre eletroprocessada em função do tempo. Condições operacionais: $L = 1,0$ cm, $q = 0,016$ m/s, $i = 477$ A/m <sup>2</sup> , $T=25 - 27$ °C                            | 43   |
| 4.3. Eficiência de corrente em função da concentração de cobre no eletrólito. Condições operacionais: $L = 1,0$ cm, $q = 0,016$ m/s, $i = 477$ A/m <sup>2</sup> , $T=25 - 27$ °C ..... | 44   |
| 4.4. Razão de declínio da concentração de íons cobre em função do tempo de operação para $L = 1,0$ cm e tendo como parâmetro a densidade de corrente.....                              | 47   |
| 4.5. Razão de declínio da concentração de íons cobre em função do tempo de operação para $L = 2,0$ cm e tendo como parâmetro a densidade de corrente.....                              | 47   |
| 4.6. Razão de declínio da concentração de íons cobre em função do tempo de operação para $L = 3,0$ cm e tendo como parâmetro a densidade de corrente.....                              | 48   |



|   |    |
|---|----|
| 4.7. Razão de declínio da concentração de íons cobre em função do tempo de operação para $L = 4,0$ cm e tendo como parâmetro a densidade de corrente..... | 48 |
| 4.8. Massa eletroprocessada em função do tempo para $L = 1,0$ cm e tendo como parâmetro a densidade de corrente.....                                      | 49 |
| 4.9. Massa eletroprocessada em função do tempo para $L = 2,0$ cm e tendo como parâmetro a densidade de corrente.....                                      | 50 |
| 4.10. Massa eletroprocessada em função do tempo para $L = 3,0$ cm e tendo como parâmetro a densidade de corrente.....                                     | 50 |
| 4.11. Massa eletroprocessada em função do tempo para $L = 4,0$ cm e tendo como parâmetro a densidade de corrente.....                                     | 51 |
| 4.12. Eficiência de corrente em função da espessura do leito tendo como parâmetro a densidade de corrente.....  | 55 |
| 4.13. Visão ampliada do gráfico de eficiência de corrente em função da espessura do leito tendo como parâmetro a densidade de corrente.....               | 55 |
| 4.14. Eficiência de corrente em função da densidade de corrente tendo como parâmetro a espessura do leito fixo.....                                       | 56 |
| 4.15. Visão ampliada do gráfico da eficiência de corrente em função da densidade de corrente tendo como parâmetro a espessura do leito fixo               | 56 |
| 4.16. Eficiência energética em função da espessura do leito tendo como parâmetro a densidade de corrente.....   | 60 |
| 4.17. Visão ampliada do gráfico de eficiência energética em função da espessura d leito tendo como parâmetro a densidade de corrente.....                 | 61 |
| 4.18. Eficiência energética em função da densidade de corrente tendo como parâmetro a espessura do leito fixo.....  | 61 |
| 4.19. Visão ampliada do gráfico de eficiência energética em função da densidade de corrente tendo como parâmetro a espessura do leito fixo                | 62 |
| 4.20. Queda de pressão no leito + tela (inicial e final) em função da velocidade de escoamento.....   | 66 |
| 4.21. Queda de pressão em função da velocidade de escoamento para o leito fixo de $0,5$ cm.....   | 67 |
| 4.22. Queda de pressão no leito em função do tempo de operação.....   | 69 |

|   |     |
|---|-----|
| 4.23. Velocidade de escoamento em função do tempo de operação.....  | 69  |
| 4.24. Queda de pressão no leito em função da velocidade de escoamento...  | 70  |
| 4.25. Queda de pressão nos elemento em função da velocidade de escoamento.....  | 71  |
| 4.26. Queda de pressão no leito em função da velocidade de escoamento para determinado tempo do processo. Densidade de corrente aplicada: 318 A/m <sup>2</sup> .....                                | 72  |
| 4.27. Queda de pressão no leito em função da velocidade de escoamento para determinado tempo do processo. Densidade de corrente aplicada: 477 A/m <sup>2</sup> .....                                | 73  |
| 4.28. $\frac{\Delta P}{q.L}$ em função de q. (a) i = 318 A/m <sup>2</sup> ; (b) i = 477 A/m <sup>2</sup> .....  | 74  |
| 4.29. Taxa de declínio da concentração de íons cobre em função do tempo de operação tendo como parâmetro a densidade de corrente.....   | 75  |
| 4.30. Massa de cobre eletroprocessada em função do tempo de operação tendo como parâmetro a densidade de corrente aplicada.....   | 75  |
| 4.31. Eficiência energética em função do tempo de operação.....   | 77  |
| 4.32. Permeabilidade do eletrodo em função da porosidade.....   | 78  |
| 4.33. Fator c de Fochheimer em função da porosidade.....  | 79  |
| 4.34. Fotos do eletrodo ao final do experimento hidrodinâmico com i = 318 A/m <sup>2</sup> . (a) superfície próxima ao contra-eletrodo; (b) superfície próxima à tela alimentadora de corrente..... | 80  |
| 4.35. Velocidade de escoamento em função da porosidade do eletrodo.....   | 83  |
| 4.36. Porosidade em função do tempo de operação.....  | 84  |
| 4.37. Velocidade de escoamento em função do tempo operacional.....  | 86  |
| 4.38. Tempo operacional em função da densidade de corrente.....   | 87  |
| B.1. $\Delta P$ em função de q para o leito + tela inicial.....   | 111 |
| B.2. $\Delta P$ em função de q para o leito + tela final.....   | 112 |
| B.3. Valores médios de a em função da espessura do leito fixo.....  | 113 |
| B.4. Valores médios de b em função da espessura do leito fixo.....  | 113 |

|   |     |
|---|-----|
| B.5. Queda de pressão em função da velocidade de escoamento para as espessuras de leito estudadas e para a tela no início e no final..... | 114 |
| E.1. Espectro de difração de raio-X para o depósito pulverulento formado quando na aplicação de $i = 2387 \text{ A/m}^2$ .....            | 125 |
| F.1. Foto com visão geral do equipamento.....   | 126 |
| F.2. Fotos dos reatores. (a) reator utilizado no estudo cinético; (b) reator utilizado no estudo hidrodinâmico.....                       | 127 |
| F.3. Reator utilizado no estudo hidrodinâmico.....  | 128 |

## NOMENCLATURA

$A$  = coeficiente linear da reta formada por  $\frac{\Delta P}{q \cdot L}$  em função de  $q$  ( $\text{k} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}$ );

$B$  = coeficiente angular da reta formada por  $\frac{\Delta P}{q \cdot L}$  em função de  $q$  ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-4}$ );

$c_0$  = constante adimensional;

$c(\epsilon)$  = fator  $c$  de Forchheimer para determinada porosidade  $\epsilon$  ( adimensional);

$C_{\text{cu}}$  = concentração de cobre no eletrólito (ppm);

$C_{\text{cu},0}$  = concentração inicial de cobre no eletrólito (ppm);

$dm_{\text{Cu}}$  = massa de metal eletroprocessada no intervalo de tempo  $dt$  (g);

$d_p$  = diâmetro equivalente da partícula (m);

$dt$  = intervalo de tempo (s);

$dm_{\text{Cu}}/dt$  = taxa de eletrodeposição (g/s);

$E$  = potencial de eletrodo (Volts);

$E_e$  = potencial de equilíbrio (Volts);

$EC$  = eficiência de corrente (%);

$EE$  = eficiência energética (kg cobre/kWh);

$f_c(\epsilon)$  = função  $c(\epsilon)$  a ser determinada (adimensional);

$f_k(\epsilon)$  = função  $k(\epsilon)$  a ser determinada (adimensional);

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

$\Delta h$  = diferença de altura medida no manômetro de tubo em  $U$  (cm);

$i$  = densidade de corrente aplicada ( $\text{A}/\text{m}^2$ );

$I$  = corrente elétrica aplicada (A);

$I_L$  = corrente limite (A);

$k_0$  = constante que depende do tamanho e forma da partícula ( $m^2$ );

$k(\varepsilon)$  = permeabilidade do leito para determinada porosidade  $\varepsilon$  ( $m^2$ );

$L$  = espessura do leito fixo (cm ou m);

$m_{Cu}$  = massa de metal eletroprocessada (g);

$m_{Cu,0}^S$  = massa inicial de íons da espécie  $i$  na solução eletrolítica (kg);

$M_{Cu}$  = peso molecular do cobre (g/mol);

$n$  = constante adimensional;

$\Delta P$  = queda de pressão (Pa -  $Kg.m^{-1}.s^{-2}$ );

$\Delta P_{leito}$  = queda de pressão no leito fixo (Pa -  $Kg.m^{-1}.s^{-2}$ );

$\Delta P_{tela}$  = queda de pressão na tela alimentadora de corrente (Pa -  $Kg.m^{-1}.s^{-2}$ );

$\Delta P_e$  = queda de pressão nos elementos (Pa -  $Kg.m^{-1}.s^{-2}$ );

$\Delta P_s$  = queda de pressão do sistema (Pa -  $Kg.m^{-1}.s^{-2}$ );

$q$  = velocidade superficial do eletrólito (cm/s ou m/s);

$Q$  = vazão volumétrica do eletrólito ( $cm^3/s$ );

$t$  = tempo (s);

$t_{op}$  = tempo de operação do reator (min)

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

$V$  = queda de voltagem no reator (V)

$V_e$  = volume de eletrólito (litros);

$V_L$  = volume total do leito fixo ( $m^3$ );

$z$  = número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica.

**Símbolos gregos**

$\alpha$  = constante adimensional;

$\beta$  = constante adimensional;

$\varepsilon$  = porosidade do leito fixo no instante t (adimensional);

$\varepsilon_0$  = porosidade inicial do leito fixo (adimensional);

$\phi$  = esfericidade da partícula;

$\mu$  = viscosidade do fluido ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ );

$\eta$  = sobrepotencial (Volts);

$\rho$  = densidade do fluido ( $\text{kg}/\text{m}^3$ );

$\rho_m$  = densidade da partícula que compõe a matriz porosa ( $\text{kg}/\text{m}^3$ );

$\xi_1$  = coeficiente de ajuste do gráfico de  $\Delta P_e$  em função do t ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}$ );

$\xi_2$  = coeficiente de ajuste do gráfico de  $\Delta P_e$  em função do t ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ).

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão apresentados aspectos gerais do sistema e subseqüentemente a apresentação da maneira com que este será estudado visando a compreensão dos parâmetros operacionais e de projeto de reatores eletroquímicos de leito fixo.

A relação existente, tanto de modo direto como indireto, entre processos industriais com o conhecimento de eletroquímica perfaz a engenharia eletroquímica, a qual, estudando os conceitos de engenharia química na eletrólise, contribui para com a sociedade através de uma utilização adequada das reservas de energia do planeta, baseando seus conceitos na otimização do processo de interesse tanto em tecnologia quanto em economia.

Em geral pode-se considerar que a engenharia eletroquímica proporciona métodos para o projeto e operação ótimos de processos eletroquímicos industriais de tamanho suficiente para combinar demanda de mercado sob condições razoáveis de economia e retorno de investimento usando conhecimento científico e tecnológico de muitos campos relacionados (PLETCHER E WALSH, 1990).

O projeto, caracterização e operação de unidades e processos eletrolíticos é o principal objetivo da engenharia eletroquímica. Este campo pode ser considerado como um ramo relativamente novo da engenharia química, entretanto, inerentemente ele está relacionado a muitas outras áreas, incluindo tecnologia de

materiais e ciência de superfície. A engenharia eletroquímica deve, em geral, considerar aspectos de eletroquímica fundamental, eletroquímica de escala industrial e a essencial ligação entre ambas, a qual se denomina tecnologia eletroquímica (PLETCHER E WALSH, 1990).

A reação eletroquímica é um processo unitário que ocorre no eletrodo de trabalho onde ambas, oxidação e redução podem ocorrer. A eletricidade efetua a oxidação-redução. O fato de que a eletricidade é um reagente "limpo" faz com que isto hoje seja muito importante do ponto de vista da proteção ambiental e conservação de produtos empregados.

Um dos mais importantes ramos relacionados à engenharia eletroquímica trata da recuperação de metais pesados (Cu, Pb, Zn, Ni e Cr) de soluções aquosas diluídas, que estão presentes como resíduos industriais nos setores de processamento de minérios, galvanoplastia e metalurgia extrativa. O processo de remoção/recuperação é necessário devido tanto a problemas ecológicos quanto econômicos.

Do ponto de vista ecológico deve-se considerar que estes efluentes contendo metal, mesmo presentes em baixas concentrações, se constituem ainda em efluentes muito tóxicos, podendo ocasionar vários tipos de poluição, tais como: formação de bancos de lodo, extermínio da vida aquática e problemas relacionados com a saúde humana.

Deve ser reconhecido a princípio que os agentes motivadores para a instalação de um equipamento eliminador de metais e íons podem ser muito diversos, entre eles:



a) pode ser necessário cumprir a legislação no que concerne a não descarregar efluentes no rio ou mar a menos que a concentração de íon metálico esteja abaixo dos limites prescritos;

b) as condições do próprio processo necessita o reciclo do íon metálico;

c) pode ser economicamente interessante a recuperação de metais valiosos.

Atualmente o tratamento convencional mais aplicado para a remoção de metais de uma maneira geral é o processo que consiste da seguinte seqüência de etapas: uma neutralização química, precipitação do íon metálico na forma de hidróxidos com a formação de lamas altamente concentradas que são filtradas e em seguida armazenadas.

Como alternativa ao processo supracitado, surgiu o processo eletroquímico, que ao contrário dos convencionais não produz resíduos permanentes, sendo portanto uma tecnologia totalmente limpa.

Em um processo: íon na solução + elétron no eletrodo → metal sólido nota-se que o metal é recuperado na sua forma pura e a água pode ser reaproveitada, além do que é possível a separação individual de metais puros contidos numa mistura dos mesmos, através do emprego de diferença de potencial elétrico adequado aplicado à célula eletroquímica.

Do ponto de vista econômico este método também se mostra promissor pois, este possui vantagens como: redução da mão de obra, eliminação parcial ou total de áreas de estocagem, redução do custo final do produto, reaproveitamento quase que total dos subprodutos e reintegração dos metais ao processo principal devido ao seu alto grau de pureza.

Entretanto, para o processo eletroquímico o eletrodo convencional plano se mostrou ineficaz pois apresenta polarização por concentração, o que leva o sistema a ter baixa eficiência de corrente e alto consumo energético. Como tentativa de sanar estas deficiências surgiram no final da década de 60 os eletrodos porosos ou tridimensionais, os quais têm se mostrado adequados a aplicações em diferentes áreas, tais como: eletrossíntese orgânica, tratamento de efluentes, obtenção de metais, entre outras (PONTE E GUBULIN, 1992).

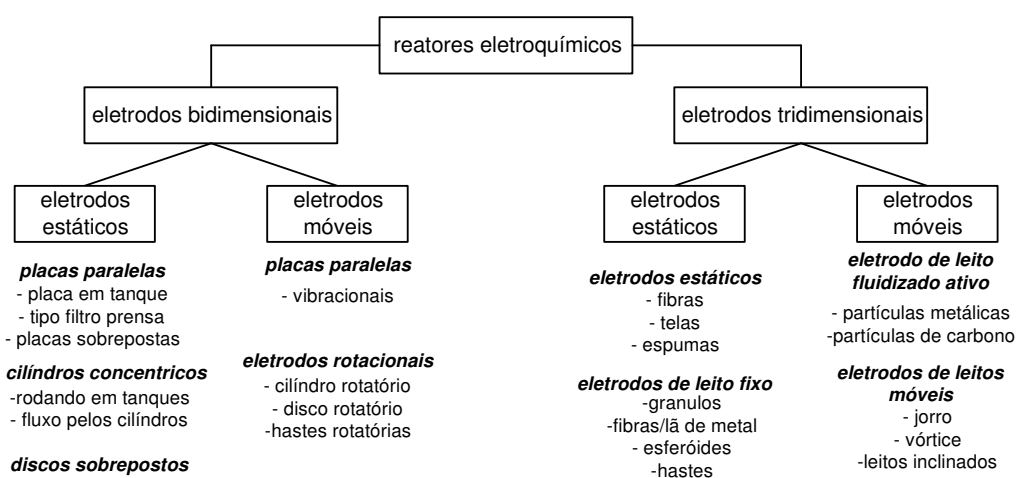
O principal diferencial entre eletrodo convencional plano (ou bidimensional) e o denominado tridimensional reside no fato de que este último possui um acréscimo de área superficial específica através do uso de cátodos e/ou ânodos porosos. Enquanto no primeiro a reação se processa na superfície de um plano, no segundo a reação ocorre sobre a área superficial proporcionada pelo volume da matriz porosa, daí o nome de eletrodo tridimensional.

Existem diversas categorias de reatores eletroquímicos que utilizam as configurações bi e tridimensionais. A figura 1.1 mostra alguns destes tipos de reatores.

Dentro da gama de reatores mostrados na figura 1.1 este trabalho trata especificamente do eletrodo tridimensional de leito fixo particulado (packed bed electrodes).

Estes eletrodos são constituídos de partículas eletronicamente condutoras através das quais escoam o eletrólito contendo o íon metálico que se deseja separar. Sobre estas partículas ocorrem as reações eletroquímicas provocadas pela aplicação de uma diferença de potencial elétrico na cela. A corrente é introduzida no leito através de um alimentador de corrente (cátodo) colocado no interior do

mesmo, sendo o circuito elétrico completado através de um contra-eletródo (ânodo) confeccionado, de preferência, em material inerte. Em geral o eletródo e o contra-eletródo são separados por uma membrana permeável aos íons em solução (diafragma), a qual impede o contato elétrico direto no interior da cela.



**Figura 1.1.** Classificação de reatores eletroquímicos em termos da geometria do eletródo e da movimentação destes (RAJESHWAR E IBAÑEZ, 1997).

Eletródos de leitos tridimensionais têm sido considerados promissores devido, principalmente, à sua grande área superficial específica e às altas taxas de transferência de massa, o que os torna ideais para recuperação de metais em soluções diluídas, as quais são controladas pelo processo de difusão do íon metálico.

Dentre os eletródos tridimensionais encontra-se o reator de leito fixo que se caracteriza como sendo o mais eficiente na eletrodeposição de metais uma vez que os demais eletródos conhecidos não apresentam uma eficiência de corrente

superior à do leito fixo quando comparados nas suas melhores condições operacionais. No entanto, este tipo de eletrodo apresenta o inconveniente do fechamento da matriz porosa devido ao depósito metálico. Contudo, em função de que para soluções iônicas diluídas o tempo de operação torna-se muito grande tal fato justificaria o seu uso na forma de refis.

Diante disto este trabalho destinou-se ao estudo da influência dos parâmetros densidade de corrente e espessura do leito fixo sobre a eficiência de corrente e a eficiência energética durante o processo.

Estudou-se também o comportamento hidrodinâmico do sistema, quanto à sua permeabilidade e fator  $c$  de Forchheimer, à medida que o processo ocorria, ou seja, à medida que o cobre ia se depositando e a porosidade e vazão diminuindo.

De posse destes dados procurou-se sistematizá-los de maneira que estes pudessem ser utilizados para posterior projeto de outros reatores.

## **CAPÍTULO 2**

### **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Dentre os métodos mais comumente usados para a remoção de íons metálicos pode-se citar: precipitação como hidróxidos, sulfitos ou oxalatos; troca iônica por via química ou eletroquímica; osmose reversa; adsorção química ou física; estabilização ou solidificação; redução química; remediação bioquímica e mais recentemente, deposição eletroquímica (RAJESHWAR e IBAÑEZ, 1997).

A deposição eletroquímica de metais é realizada principalmente em eletrodos tridimensionais devido principalmente à sua grande área superficial específica e altas taxas de transferência de massa.

A utilização de eletrodos tridimensionais de leitos particulados na recuperação de metais pesados de soluções aquosas diluídas surgiu, quase que simultaneamente na França e na Inglaterra por volta de 1966.

O tratamento eletroquímico de íons metálicos poluidores tem várias vantagens das quais podemos citar: 1) obtenção de um produto na sua forma metálica, o que pode fazer com que ele seja reutilizado ou reciclado; 2) muitas vezes não é necessária a adição de reagentes extras e a água ou solução tratada pode frequentemente ser reciclada; 3) a produção de resíduos sólidos permanentes é eliminada; 4) os custos operacionais são baixos; 5) a reação anódica correspondente pode ser utilizada de forma vantajosa e 6) pode ser usado de uma forma simples e compacta (por exemplo em pequenas joalherias individuais). (RAJESHWAR e IBAÑEZ, 1997).

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 sistema 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 (reação catódica) e/ou oxigênio (reação anódica) 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 e 5) altas vazões favorecem o aumento da corrente limite mas também reduz o tempo de residência, o que pode levar a pequenas taxas de remoção (RAJESHWAR e IBAÑEZ, 1997).

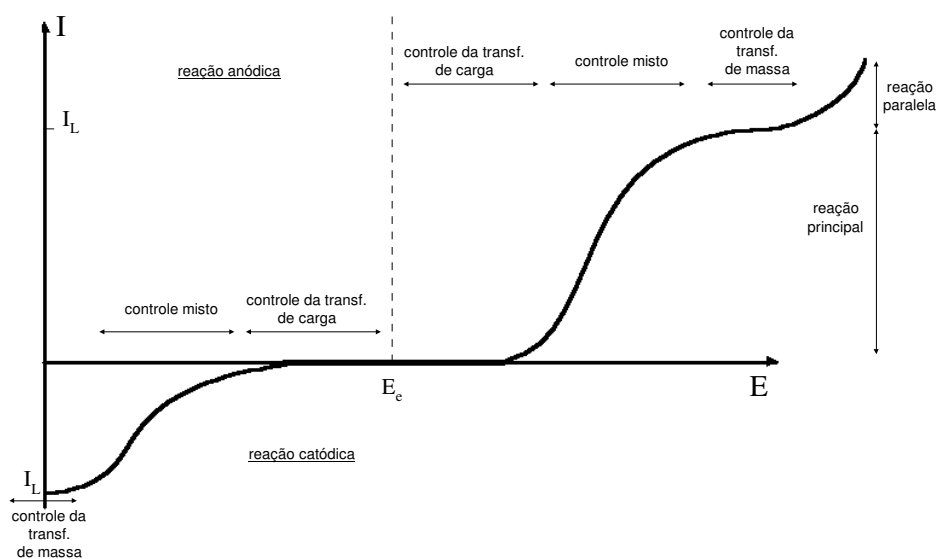
Alguns aspectos fundamentais devem ser considerados a princípio para o bom projeto e operação de um reator eletroquímico. O conceito de potencial de eletrodo e sobrepotencial está dentre os mais importantes uma vez que estes determinam a seletividade da reação que irá acontecer.

O potencial de eletrodo consiste na diferença de potencial local partícula/solução e o sobrepotencial nos indica o quanto o potencial de eletrodo se dista ou se aproxima do potencial de equilíbrio de determinada reação, ou seja  $\eta = E - E_e$ . Dependendo do valor do sobrepotencial podem ocorrer reações anódicas de oxidação (valores de  $\eta$  positivos) ou reações catódicas de redução (valores de  $\eta$  negativos).

Eletrodos tridimensionais geralmente apresentam maiores problemas com distribuição de potencial e corrente do que os eletrodos bidimensionais; isto se deve primariamente à anisotropia dos eletrodos porosos e de leitos particulados

com relação à condutividade do eletrodo, fluxo de eletrólito e concentração das espécies eletroativas.

A figura 2.1 ajuda a explicar melhor os fenômenos relacionados à corrente e ao sobrepotencial e seus efeitos sobre as reações que ocorrem no sistema.



**Figura 2.1.** 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 2.1. 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 pela 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.

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 atingir-se-á 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 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 compreensão dos reatores eletroquímicos.

A seguir se discorre a respeito dos resultados de alguns autores que serviram de base tanto para a compreensão dos fundamentos envolvidos como também para a comparação com resultados obtidos neste trabalho.

Um processo eletroquímico pode ser operado de duas maneiras distintas. O processo pode operar no modo galvanostático, ou seja, a corrente aplicada é mantida constante ou no modo potencioestático (mais precisamente no modo

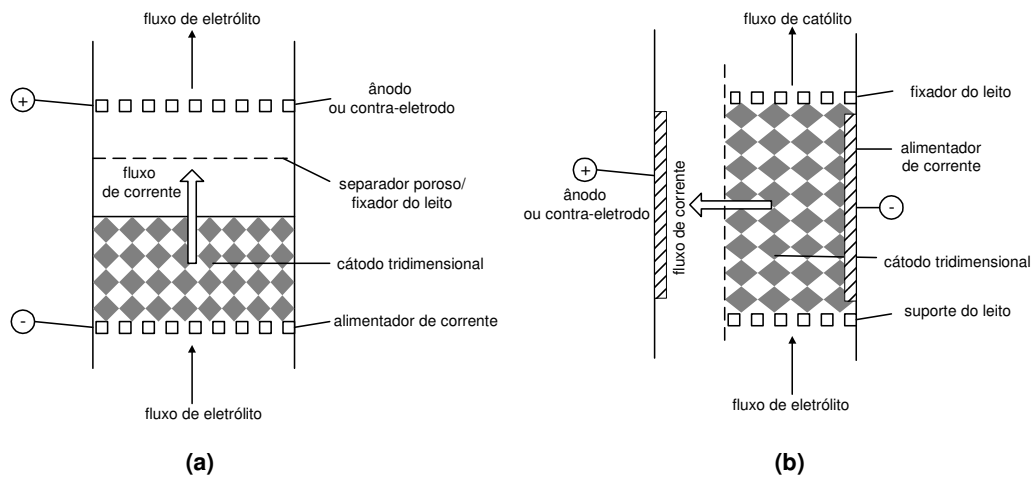


pseudo-potenciostático) quando o potencial é mantido dentro dos valores de sobrepotencial em que a seletividade da reação é garantida. STANKOVIC e WRAGG (1995) através de uma simulação verificaram o efeito dos dois modos operacionais e observaram que o modo galvanostático torna o processo mais rápido, entretanto, após certo tempo de operação ocorre uma diminuição da eficiência de corrente e o conseqüente aumento do consumo energético devido ao surgimento de reações paralelas. No modo potenciostático a eficiência de corrente permanece constante devido ao fato do sobrepotencial ser mantido numa faixa em que não são favorecidas reações paralelas, entretanto o tempo de processamento torna-se demasiadamente grande.

A corrente limite diminui à medida que a concentração diminui. Portanto, uma vez operando-se no modo galvanostático, quando o sistema atinge concentrações muito baixas a corrente inicialmente imposta ao sistema será maior que a limite, fazendo com que a eficiência de corrente diminua, uma vez que esta é definida como a fração da carga elétrica aplicada utilizada para a reação principal e a quantidade total de carga fornecida ao sistema.

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 2.2. O arranjo de fluxos de corrente e eletrólito paralelos (flow-through electrodes - figura 2.2.a) é freqüentemente conveniente em estudos de laboratório; a espessura do leito é limitada pela queda de 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.

A vasta maioria de eletrodos porosos e de leitos particulados utilizam na prática variações da configuração mostrada na figura 2.2.b: a configuração de fluxos de corrente e eletrólito perpendiculares (flow-by electrode).



**Figura 2.2.** Diferentes configurações entre fluxos de corrente e eletrólito: a) eletrodo de fluxos paralelos; b) eletrodo de fluxos perpendiculares (PLETCHER E WALSH, 1990).

Os eletrodos tridimensionais podem ser vantajosamente utilizados nas duas configurações acima descritas a fim de se aumentar a área superficial e a transferência de íons metálicos para a superfície do eletrodo para que estes sejam reduzidos e removidos da solução. Contudo, a configuração de fluxos perpendiculares proporciona maiores tempos de residência, maiores conversões por passo, e é menos sensível ao entupimento do eletrodo (no caso de leito fixo) e possui distribuição de potencial/corrente mais uniforme do que a configuração de fluxos paralelos, por esses motivos é mais utilizada comercialmente. (RAJESHWAR e IBÁÑEZ, 1997).

É sabido que a eletrodeposição é um processo em que a transferência de massa é acompanhada da transferência de carga. Durante o processo, no cátodo, íons metálicos são descarregados e depositados sobre ele para formar um depósito.

A formação do depósito é, na realidade, uma nucleação e um processo de crescimento de grão. No processo de eletrodeposição, a densidade de corrente é um dos parâmetros principais que controlam a formação do depósito. LI e SZPUNAR (1993) utilizando simulação Monte-Carlo verificaram que baixas taxas de deposição (baixa densidade de corrente) ocasionam menor rugosidade de depósito, o depósito é grosseiramente granuloso e fortemente texturizado, enquanto que para altas taxas de deposição (altas densidades de corrente) são verificados efeitos opostos. Portanto, o aumento indiscriminado da densidade de corrente com o objetivo obterem-se altas taxas de deposição encontra limites quando avaliamos a qualidade do depósito formado.

Atualmente diversas configurações de reatores utilizando eletrodos de leito particulados existem, dos quais podemos citar: leito fixo, fluidizado, circulante, vórtice, jorro, dentre outros.

Primeiramente se discorrerá sobre os eletrodos de leito fixo de partículas, o qual é objeto de estudo deste trabalho, passando em seguida à descrição e discussão de alguns outros tipos de eletrodos que surgiram visando sanar algumas limitações dos eletrodos de leito fixo.

O eletrodo de leito fixo (packed bed electrode) é constituído de partículas condutoras de formas regulares ou irregulares que podem agir como ânodo, cátodo ou ambos, em um processo eletroquímico.

A diminuição progressiva do tamanho das partículas pode ser usada para aumentar a área superficial específica acessível para o processo eletroquímico. Contudo, deve-se ter bom senso uma vez que partículas ultrafinas podem diminuir drasticamente a permeabilidade do fluido e aumentar a queda de pressão do leito (RAJESHWAR e IBAÑEZ, 1997).

A simplicidade de projeto, altas taxas de transferência de massa, versatilidade e baixo custo das partículas condutoras são vantagens importantes. Eficiências e conversões podem ser elevadas (conversões maiores que 99,9% em um único passo são possíveis) desde que a condutividade da solução não seja baixa. O uso de eletrólitos chamados suporte se faz necessário para aumentar a condutividade da solução eletrolítica, evitando assim grande queda de potencial ôhmico que ocasionaria um grande consumo energético e uma baixa eficiência de corrente. Um dos eletrólitos suporte mais comumente usado é o ácido sulfúrico em concentrações que variam de acordo com o tipo de reator, de partícula e também dos materiais utilizados como ânodo e cátodo (RAJESHWAR e IBAÑEZ, 1997).

Quando se opera um eletrodo de leito fixo durante um tempo muito longo vai ocorrendo um aumento da queda de pressão no leito como consequência da diminuição da porosidade devido ao depósito metálico. Geralmente o aumento da queda de pressão no leito é atribuída ao depósito metálico sobre as partículas. STANKOVIC e LAZAREVIC (1995) argumentam que este efeito torna-se importante somente após um período significativamente longo de deposição de metal. Estes autores trabalharam em condição galvanostática em que a evolução de hidrogênio ocorria e verificaram que a evolução de bolhas de hidrogênio no compartimento

catódico causava um aumento da queda de voltagem do eletrodo e também um aumento da resistência ao escoamento, fazendo com que a queda de pressão aumentasse. Diante disto, os estudos hidrodinâmicos realizados neste trabalho foram conduzidos a baixas densidades de corrente que levavam o sistema a apresentar alta eficiência de corrente e conseqüentemente pouca reação de evolução de hidrogênio. O efeito de bolhas de hidrogênio pode ter sido significativo após longo tempo de operação causando o efeito observado do aumento da queda de potencial no leito.

Com relação à cinética de reação em eletrodo de leito fixo verifica-se na literatura que estes são capazes de fornecer excelentes resultados. Autores como CHU, FLEISCHMANN e HILLS (1974) obtiveram valores de eficiência de corrente próximos a 100% empregando partículas de grafite para eletrodeposição de íons cobre. SIODA e PIOTROWSKA (1979) e PLETCHER et alii. (1991), utilizaram, respectivamente, carbono vítreo reticulado e carvão ativado também para eletrodeposição de cobre, e verificaram eficiências de corrente da ordem de 90% e 80%, respectivamente.

Em eletrodos bidimensionais paralelos, o controle do sobrepotencial é mais fácil porque qualquer posição sobre a superfície do eletrodo apresenta o mesmo potencial metal/solução. Contudo, isto não é verdadeiro no caso de eletrodos tridimensionais em que a diferença de potencial metal/solução local varia por ocasião da queda de potencial que ocorre na solução e algumas vezes devido à fase sólida caso esta não seja perfeitamente equipotencial. Esta variação de potencial metal/solução pode comprometer a reação eletroquímica de interesse específico ou limitar a eficiência da célula eletroquímica. O estudo experimental

de eletrodeposição de íons cobre realizado por OLIVE e LACOSTE (1980) utilizou um reator eletroquímico de leito fixo (espessura de 17,7 mm) com fluxos de corrente e eletrólito paralelos e partículas de cobre para a obtenção dos perfis de potencial metal/solução e sobrepotencial ao longo da espessura do leito fixo para diferentes velocidades de escoamento do eletrólito. Estes autores verificaram que o perfil de potencial só é constante ao longo do leito quando não há escoamento do fluido. A medida que se aumenta a velocidade de escoamento, o perfil de potencial local torna-se mais acentuado. No caso do experimento destes autores, o sobrepotencial apesar de variar ao longo da espessura do leito não atingiu valores positivos que significariam a ocorrência de reação de dissolução de cobre ao invés de eletrodeposição.

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, fato este que não foi condizente com os resultados observados neste trabalho.

EL SHAKRE et alii (1994) estudaram a eletrodeposição de zinco em leito fixo cujos fluxos de corrente e eletrólito eram perpendiculares e o modo operacional era o galvanostático. Dentre os fatores estudados por estes autores pode-se destacar o efeito da velocidade de escoamento e concentração dos íons metálicos sobre a corrente limite do sistema e a eficiência de corrente. Estes autores também estudaram o efeito da temperatura sobre a eficiência de corrente. A diminuição da concentração do íon metálico e da velocidade de escoamento causam a diminuição da eficiência de corrente como consequência da diminuição da corrente limite do sistema. Isto faz com que o sobrepotencial torne-se muito negativo e propicie o surgimento de reação paralela, no caso, evolução de hidrogênio. Porém, o aumento da velocidade de escoamento visando o aumento da corrente limite pode causar a diminuição da eficiência de remoção do íon metálico por passo de eletrólito pelo reator, segundo verificaram CHU, FLEISCHMANN E HILLS.

O aumento da temperatura causa efeitos negativos sobre a eficiência de corrente, fazendo com que esta diminua. Segundo EL SHAKRE (1994), o aumento da temperatura provoca o aumento do transporte de massa e a diminuição da energia de ativação, entretanto estes efeitos são mais expressivos para a reação de evolução de hidrogênio do que para a reação de eletrodeposição do íon metálico, fazendo com que a eficiência de corrente diminua significativamente.

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.

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.

O efeito da concentração de eletrólito suporte, da concentração de íons cobre no eletrólito, da distância das placas alimentadora de corrente - contra-eletródo e densidade de corrente aplicada sobre a eficiência de corrente e consumo energético foi o motivo dos estudos realizados por SILVA (1996) e LINS (1997) que mostraram em seus resultados que o eletródo de leito fluidizado, dependendo das condições operacionais e constitutivas do sistema, podem atingir eficiências de corrente da ordem de 90%, valor que é mantido constante até baixas concentrações.

A despeito da boa aplicabilidade do leito fluidizado, estudos posteriores vieram a apresentar algumas limitações dos mesmos, tais como: 1) pobre condutividade da fase dispersa a altas expansões do leito; 2) deposição de metal no alimentador de corrente; 3) formação de canais preferenciais quando na ampliação de escala e 4) formação de zonas com diferentes atividades eletroquímicas no leito (PONTE e GUBULIN, 1993).

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.



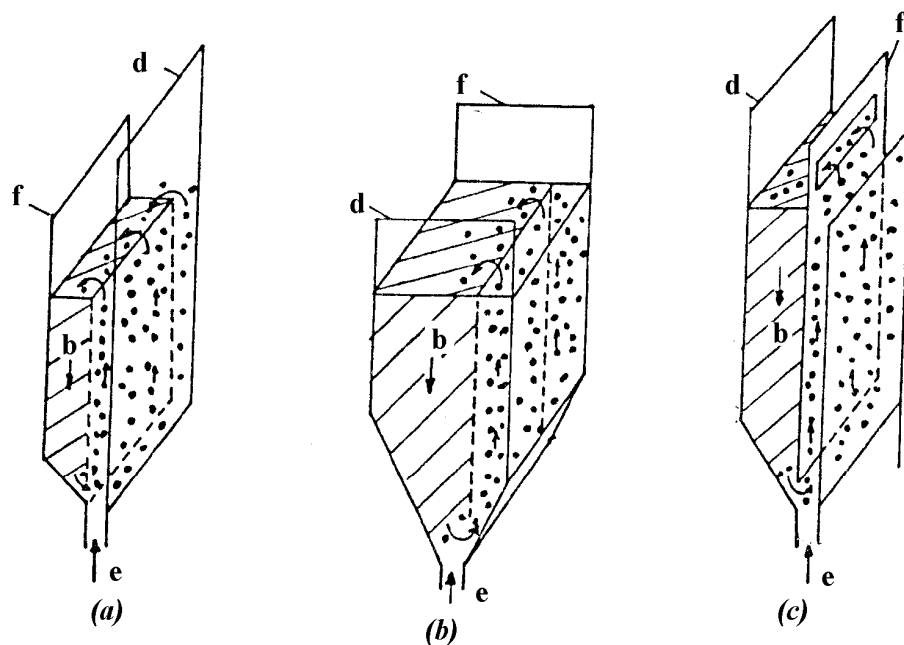
Estes eletrodos basicamente apresentam, a partir do movimento das partículas no seu interior, duas regiões, a primeira com movimentação ascendente de partículas e alta porosidade e uma segunda região onde as partículas encontram-se com movimentação descendente e porosidade baixa. Resultados provenientes da literatura atestam que para estes tipos de eletrodos, praticamente não foram observadas zonas de dissolução no interior dos mesmos e nem deposição no eletrodo alimentador de corrente de forma significativa (PONTE e GUBULIN, 1992).

Nos trabalhos de ARGONDIZO (1996) e RODRIGUES, ARGONDIZO e GUBULIN (1996) para o leito vórtice foram estudados os efeitos da concentração de eletrólito suporte, concentração de íons cobre no eletrólito, distância entre as placas alimentadora de corrente - contra-eletrodo e densidade de corrente sobre a eficiência de corrente. Os resultados destes autores mostram que este tipo de eletrodo apresenta eficiências de corrente inferiores à do leito fixo ou fluidizado (a eficiência máxima obtida para o leito vórtice foi de 80%), entretanto, esta eficiência é também constatada mesmo em concentrações muito pequenas, em que os demais eletrodos tridimensionais apresentam uma eficiência de corrente bastante inferior à deste reator.

As células de leito móvel mostram-se do ponto de vista eletroquímico bastante adequadas, 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.

Na figura 2.3 são mostradas representações esquemáticas do leito de jorro, vórtice e circulante.

Surgiram 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 continuamente, evitando assim o aglomeramento das partículas que ocorre normalmente no leito fixo.



**Figura 2.3.** Tipos de reatores: (a) leito de jorro; (b) leito vórtice ; (c) leito circulante. Legenda: b - região do leito, d - diafragma, e- entrada do eletrólito e f - alimentador de corrente.

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 3**

### **MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste capítulo são apresentados os equipamentos e demais materiais utilizados para a realização deste trabalho. Também são apresentados os procedimentos utilizados para a obtenção dos dados experimentais desejados e os tratamentos destes de maneira a deixá-los numa forma em que se possa avaliar o desempenho do reator tanto do ponto de vista cinético como do ponto de vista hidrodinâmico.

#### **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. e é constituída pelos seguintes componentes:

- fonte alimentadora de corrente Minipa, modelo 3003 D;
- reator eletroquímico (ou célula eletroquímica);
- bomba centrífuga de 0,5 HP de potência cujas partes em contato com o eletrólito são de aço inoxidável;
- reservatório de eletrólito em plástico rígido (polipropileno) com capacidade de 50 litros;
- válvula do tipo esfera, em PVC, para regulagem da vazão de eletrólito ao reator;

- válvula do tipo esfera, em PVC, para regulação da vazão no "by-pass";
- válvula do tipo esfera, em PVC, para esgotamento do sistema (para eventuais limpezas e renovação do eletrólito);
- tubulação e conexões em PVC;

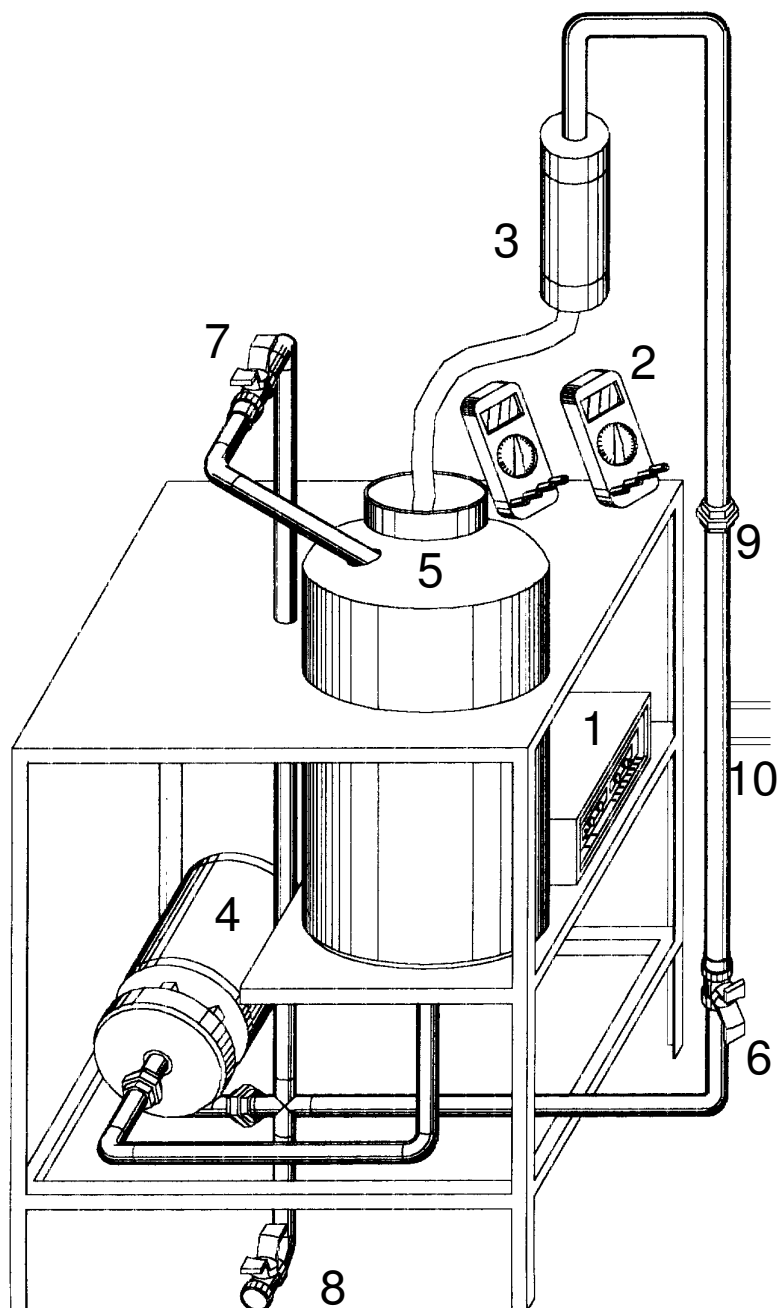
Havia também, como equipamentos periféricos, para medida das variáveis de interesse, os seguintes equipamentos:

- dois multímetros digitais: um ligado em série para a leitura da corrente elétrica aplicada à célula e outro ligado em paralelo para a medida da queda de voltagem na mesma;
- dois manômetros de tubo em U cujo fluido manométrico utilizado era mercúrio. Nos experimentos cinéticos foi utilizado apenas um deles para medida da vazão de eletrólito admitida ao reator e nos experimentos hidrodinâmicos foi utilizado também outro manômetro para medida da queda de pressão do leito fixo.

No apêndice F é mostrada uma foto do equipamento utilizado.

Além dos equipamentos já citados, que inerentemente estão acoplados ao equipamento da figura 3.1, foi utilizado também um espectrofotômetro de absorção atômica Varian, modelo SpectrAA100, para análise da concentração do íon metálico no eletrólito.

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.



**Figura 3.1.** Vista geral da unidade experimental. (1) fonte de corrente; (2) multímetros; (3) reator eletroquímico; (4) bomba centrífuga; (5) reservatório de eletrólito; (6) válvula da linha principal; (7) válvula do by-pass; (8) válvula da linha de esgotamento; (9) união; (10) saída para manômetro.

Para a medida de vazão foi utilizado um medidor tipo venturi previamente calibrado por método gravimétrico e obteve-se a seguinte relação entre a queda de pressão (diferença de nível observado no manômetro) e a vazão:

$$Q = 200,63 \cdot \sqrt{\Delta h} \quad 0 < \Delta h < 13,0 \text{ cm Hg} \quad (01)$$

onde,

$Q$  = vazão volumétrica do fluido ( $\text{cm}^3/\text{s}$ );

$\Delta h$  = diferença de altura (em cm de mercúrio) observada no manômetro;

Com relação à parte elétrica da unidade, os contatos elétricos entre fonte, reator e multímetros foi realizado com fios e ligações necessários para seu funcionamento adequado.

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

### **3.1.2. Reator eletroquímico**

Neste trabalho foram utilizados dois reatores eletroquímicos de leito fixo que se diferenciavam pelo tamanho, aplicação e alguns detalhes construtivos. Um deles foi utilizado para os estudos cinéticos e o outro para estudos hidrodinâmicos.

Os reatores eletroquímicos utilizados tinham configuração paralela com relação aos fluxos de corrente e eletrólito. Uma vez que o fluxo de eletrólito era descendente e o fluxo de corrente ascendente pode-se também dizer que este possuía uma configuração paralela concorrente.

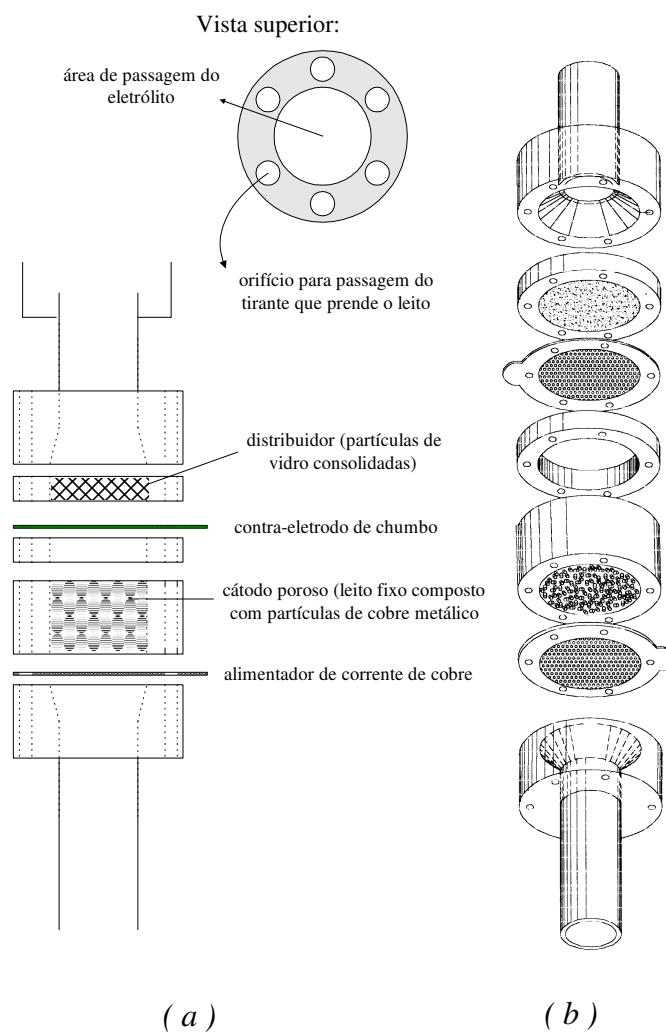
Ambos os reatores tinham geometria cilíndrica e eram constituídos de várias peças acopladas por meio de tirantes. Essas peças que constituíam o corpo

do reator foram todas construídas em acrílico, que além de ser inerte e não contaminar o eletrólito também possibilitava a visualização do processo.

Abaixo estão descritos cada um dos reatores pormenorizadamente.

### 3.1.2.1. Reator utilizado no estudo cinético

O reator mostrado na figura 3.2 foi utilizado para a realização dos experimentos cinéticos. No apêndice F são mostradas algumas fotos deste reator em operação.



**Figura 3.2.** Reator utilizado nos estudos cinéticos: (a) representação esquemática; (b) vista explodida.



Como alimentador de corrente foi utilizada uma tela de cobre (0,5 mm de espessura) e como contra-eletrodo uma tela de chumbo (1,0 mm de espessura). O contato elétrico neste reator era feito através de uma lingüeta que saía para o exterior da célula eletroquímica onde então eram estabelecidos os contatos elétricos com a fonte e os multímetros.

O eletrólito antes de ingressar na célula eletroquímica propriamente dita passava por um distribuidor construído através da consolidação de partículas esféricas de vidro de 1,0 milímetro. Após o distribuidor estava o contra-eletrodo e em seguida uma peça de 1,0 cm que fazia a separação do leito fixo e contra-eletrodo, numa distância suficiente para que não ocorresse o contato entre ambos causando um curto circuito.

As dimensões do reator eram as seguintes: diâmetro externo de 7,0 cm e diâmetro interno, disponível para a passagem do fluido, de 4,0 cm. O conjunto entrada e saída do reator, distribuidor e placa de separação cátodo-ânodo somavam uma altura de 7,0 cm. A altura do leito fixo e conseqüentemente do reator podia ser alterada através da adição ou retirada de peças, que estavam disponíveis nas seguintes quantidades e espessuras: 1 peça de 3,0 cm e 2 peças de 1,0 cm. As espessuras de leito utilizadas nesta etapa do trabalho foram: 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0 cm.

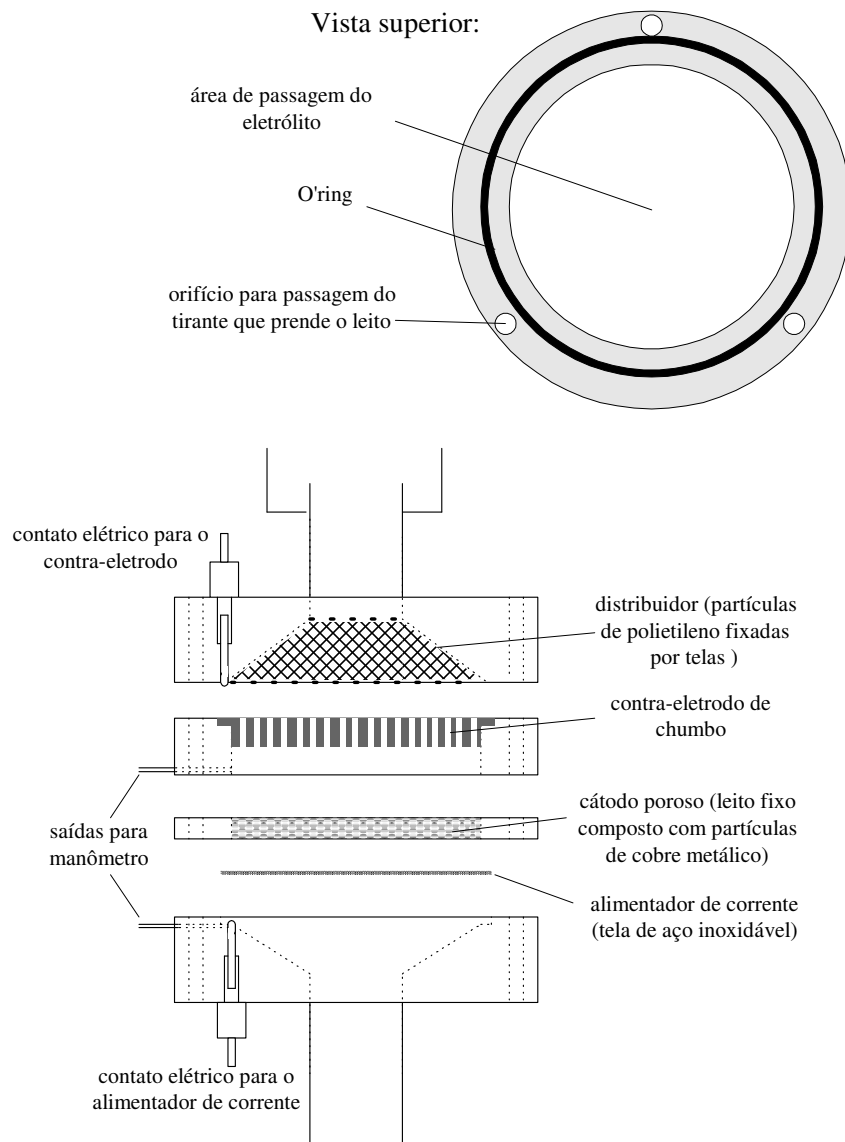
### **3.1.2.2. Reator utilizado no estudo hidrodinâmico.**

A figura 3.3 mostra uma ilustração na qual está representado o reator utilizado no estudo hidrodinâmico. No apêndice F estão algumas fotografias do reator em operação.

Da mesma forma que o anterior, este reator possuía um corpo cilíndrico composto de partes móveis que eram unidas por meio de tirantes. Este reator possui uma área de seção transversal de passagem do fluido três vezes maior que o anterior. Suas dimensões são: 7,0 cm de diâmetro interno e 11,0 cm de diâmetro externo. Na região de entrada do eletrólito estava inserido o distribuidor de líquido (neste caso, partículas de polietileno de 3,0 mm de diâmetro médio). Também em uma única peça estavam o contra-eletródo e o espaço de separação entre o leito fixo e o contra-eletródo, que também era de 1,0 cm. O contra-eletródo neste caso era constituído de uma placa de chumbo perfurada de 1,0 cm de espessura, Como neste estudo não se variou a espessura do leito fixo, que foi de 5,0 mm, então a altura total do reator era de 8,5 cm, uma vez que as partes de entrada e saída do reator eram de 3,0 cm cada.

O contra-eletródo também foi de chumbo e o alimentador de corrente utilizado passou a ser uma tela de aço inoxidável por distribuir melhor o fluxo de eletrólito e não interferir no processo eletroquímico. Os contatos elétricos foram feitos através de uma haste de cobre que era inserida verticalmente no corpo do reator e que tocava o alimentador de corrente e contra-eletródo. Os contatos com os multímetros e a fonte de corrente eram então feitos através desta haste.

O principal diferencial deste reator com relação ao descrito anteriormente se concentra no fato de este possuir dois orifícios de 1,0 mm através do qual foi possível realizar a medida de queda de pressão no leito. Um destes orifícios está localizado logo abaixo da tela alimentadora de corrente, na região de saída do reator e o outro logo acima do leito fixo, na peça na qual está inserido o contra-eletródo.



**Figura 3.3.** Reator utilizado nos estudos hidrodinâmicos.

### 3.1.3. Sistema sólido-fluido

O leito fixo que constituía o cátodo poroso era composto por partículas de cobre. Essas partículas eram cilindros equiláteros com as dimensões diâmetro e comprimento medindo 1,0 mm e cujo diâmetro de esfera equivalente é de 1,14 mm. Sua esfericidade é de 0,874.

As partículas utilizadas, juntamente com o alimentador de corrente de cobre e o contra-eletrodo eram submetidas a um tratamento químico prévio a fim de garantir a pureza e não contaminação do eletrólito. O material e o procedimento utilizado para este tratamento químico estão descritos no apêndice D.

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

A concentração de ácido sulfúrico utilizada em todos os experimentos foi de 0,5 mol/litro. Este valor é usualmente utilizado e foi estabelecido a partir de dados obtidos na literatura, em trabalhos como de STANKOVIC e LAZAREVIC (1995), entre outros.

A concentração inicial de íons cobre não foi a mesma para todos os experimentos cinéticos, sendo que na maioria dos experimentos cinéticos esta não foi menor que 400 ppm. Nos experimentos hidrodinâmicos a concentração inicial de íons cobre foi por volta de 5000 ppm de maneira que se garantisse que a massa de cobre presente fosse suficiente para o fechamento total do eletrodo.

### **3.2. Métodos**

Na busca de conhecimentos acerca do reator de leito fixo foram estabelecidos parâmetros e variáveis de interesse que pudessem nos indicar as características tanto cinéticas como hidrodinâmicas deste.

Cabe ressaltar aqui que todos os experimentos deste trabalho foram realizados sob condições de corrente constante, ou seja, o sistema operou no modo galvanostático.

### **3.2.1. Procedimento experimental**

Houveram algumas diferenças entre o procedimento experimental para a obtenção dos dados cinéticos e para os dados hidrodinâmicos. Enquanto que no primeiro o número de experimentos era grande e o tempo de cada experimento relativamente curto, no segundo o número de experimentos foi pequeno mas em contrapartida o tempo operacional foi bastante prolongado.

#### **Estudo cinético**

Para o estudo cinético a seguinte seqüência de etapas foi adotada de maneira que as respostas desejadas fossem obtidas:

- a) preparação do eletrólito no volume desejado;
- b) preenchimento do leito com partículas até uma altura de leito pré-determinada. Nesta etapa para uma mesma altura de leito eram sempre colocadas a mesma massa de partículas e o mesmo procedimento de empacotamento foi utilizado;
- c) montagem do reator na configuração desejada e posterior acoplamento deste à unidade experimental;
- 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, eletrodo e multímetros;
- f) acionamento da bomba centrífuga e abertura da válvula da linha principal fazendo com que o eletrólito seja admitido à célula eletroquímica;
- g) fornecimento de corrente elétrica ao sistema e início da cronometragem;

h) em intervalos periódicos de tempo mediam-se a queda de voltagem no leito e retiravam-se pequenos volumes de amostras de eletrólito (~ 3,0 ml) para posterior análise de concentração de íons cobre por absorção atômica;

i) procede-se então ao encerramento da passagem de corrente elétrica, à desmontagem do leito e introdução de novas partículas a este. Depois de novamente montado na configuração desejada iniciava-se então um novo experimento.

Em todos os experimentos a vazão foi mantida constante e a temperatura mantida dentro de uma faixa controlada.

Inicialmente foram realizados experimentos para verificar a influência da concentração sobre a eficiência de corrente. O procedimento experimental adotado foi o descrito anteriormente. A tabela 3.1 mostra os quatro valores de concentração inicial estudados e os parâmetros operacionais mantidos constantes.

**Quadro 3.1.** Valores de concentração inicial e dos parâmetros operacionais mantidos constantes na realização dos experimentos para verificar a influência da concentração sobre a eficiência de corrente.

| valores de concentrações iniciais utilizados (ppm) | parâmetros operacionais mantidos constantes |
|--|---|
| 102,5  | Espessura do leito: 1,0 cm                  |
| 132,3  | Velocidade do eletrólito: 0,016 m/s         |
| 218,3  | densidade de corrente: 477 A/m <sup>2</sup> |
| 420,2  | Temperatura: 25 - 27°C                      |
| -  | Volume de eletrólito: 10 litros             |



admitido o eletrólito ao reator faz-se então uma medida da queda de pressão no leito e a medida da vazão inicial com a válvula da linha principal totalmente aberta. A válvula do "by-pass" é mantida fechada durante todo o experimento. Em seguida fechava-se a válvula colocando-a em 3 ou 4 posições entre aberto e fechado. Em cada uma destas posições da válvula era medida a vazão correspondente e também a queda de pressão no leito. De posse destes valores é possível o cálculo da permeabilidade do sistema e do fator  $c$  de Forchheimer para determinada porosidade do leito.

Realizada a etapa anterior, abre-se totalmente a válvula da linha principal e começa-se então o fornecimento de energia elétrica ao sistema e início da cronometragem. Foi medida também a queda de voltagem no reator e foram retiradas amostras para análise da concentração inicial.

Após um intervalo de tempo que possibilite uma variação apreciável da diferença de altura no manômetro que mede a vazão, realiza-se então nova medida da queda de voltagem no reator, da vazão, da queda de pressão no leito e retiram-se amostras de eletrólito para posterior análise de concentração. Mais uma vez o procedimento de fechar a válvula da linha principal, medir a vazão e a queda de pressão é repetido. Depois, novamente a válvula da linha principal é reaberta totalmente para que o experimento prossiga.

O experimento é conduzido até que a vazão de eletrólito seja muito pequena, próxima a zero, onde a vazão é medida então por método gravimétrico. Ao final do experimento o reator foi desmontado, as partículas retiradas e substituídas por novas.



Utilizando-se como base os experimentos cinéticos anteriores, este tipo de experimento hidrodinâmico foi realizado somente para uma altura de leito de 0,5 cm (pois foi a região em que se verificou que realmente ocorria reação de deposição) e para duas densidades de corrente: 318 e 477 A/m<sup>2</sup>, que correspondem àquelas em que se obtiveram as melhores eficiências de corrente sem a formação de depósito pulverulento.

### **3.2.2. Tratamento dos dados obtidos**

Os dados cinéticos obtidos foram tratados de maneira a se obterem as variáveis respostas desejadas: eficiência de corrente e eficiência energética.

No caso dos dados hidrodinâmicos estes foram tratados a fim de se verificar a variação da permeabilidade do leito e do fator  $c$  de Forchheimer em função da porosidade.

#### **3.2.2.1. Tratamento dos dados cinéticos**

Segundo o procedimento experimental para o estudo cinético anteriormente descrito, coletaram-se amostras de eletrólito que foram submetidas a análise de concentração, obtendo-se assim a taxa de declínio de concentração de cobre no eletrólito ao longo do tempo em função dos vários parâmetros estabelecidos.

Através de um simples balanço de massa no sistema é possível obter-se a massa eletroprocessada em função do tempo de operação. Este balanço está representado na equação 2.

$$m_{\text{Cu}}(t) = \frac{C_{\text{Cu},0} - C_{\text{Cu}}(t)}{1000} \cdot V_e \quad (02)$$

onde

$m_{\text{Cu}}(t)$  = massa de cobre eletroprocessada no tempo  $t$  (em gramas);

$C_{\text{Cu},0}$  = concentração inicial do eletrólito (em ppm);

$C_{\text{Cu}}(t)$  = concentração do eletrólito no tempo  $t$  (em ppm);

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

A partir do conhecimento da massa eletroprocessada em função do tempo de operação é então possível o cálculo da eficiência de corrente, equação 3, definida como sendo a razão entre a massa de metal efetivamente depositada num determinado intervalo de tempo e massa de metal que seria depositada neste mesmo período se toda a corrente elétrica aplicada fosse utilizada para este propósito (dada pela lei de Faraday). Nestas condições, a eficiência de corrente instantânea num dado tempo  $t$  é:

$$EC = 100 \cdot \frac{z \cdot F}{M_i \cdot I} \cdot \frac{dm_i}{dt} ; \quad i = \text{Cu}^{2+} \quad (03)$$

onde  $EC$  = eficiência de corrente (%);

$z$  = número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica (no caso de  $\text{Cu}^{+2}$  são 2 elétrons);

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

$dm_i$  = massa eletroprocessada no intervalo de tempo  $dt$  (g);

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

$M_i$  = peso molecular da espécie química ( $63,546 \text{ g.mol}^{-1}$  para o íon cobre);

$dt$  = intervalo de tempo (s).

Através dos dados de queda de potencial na célula, que também foram medidos ao longo do experimento, é possível calcular, através da equação 4, a eficiência energética, definida como sendo a razão entre a massa de cobre efetivamente eletroprocessada em determinado intervalo de tempo e a energia elétrica cedida ao sistema neste mesmo intervalo. Nestas condições a eficiência energética instantânea num dado tempo  $t$  é:

$$EE = \frac{1}{I \cdot V} \cdot \frac{dm_i}{dt} ; \quad i = \text{Cu}^{2+} \quad (04)$$

onde

EE = eficiência energética (kg cobre removido/kWh)

V = queda de voltagem no reator (Volts);

No estudo cinético, como a variação da queda de voltagem no reator (V) foi pequena durante o intervalo de tempo em que o experimento foi realizado, utilizou-se então o valor médio destes para o cálculo da eficiência energética.

### 3.2.2.2. Tratamento dos dados hidrodinâmicos

Sabe-se que a eletrodeposição quando ocorre em leito fixo provoca o fechamento dos poros devido ao aumento da massa do leito. Diante deste fato, um estudo que avalie o efeito do fechamento dos poros sobre a hidrodinâmica do sistema pode ser feito através dos parâmetros permeabilidade ( $k$ ) e fator  $c$ , utilizando-se para tanto uma equação quadrática do tipo Forchheimer, equação 5, que se aplica para o escoamento de fluidos em meios porosos a altas vazões (SCHEIDEGGER, 1974).

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k(\epsilon)} \cdot q + \frac{c(\epsilon) \cdot \rho}{\sqrt{k(\epsilon)}} \cdot q^2 \quad (05)$$

onde

$\Delta P$  = queda de pressão no leito (Pa -  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$ );

$L$  = espessura do leito fixo (m);

$\mu$  = viscosidade do fluido ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ );

$k(\epsilon)$  = permeabilidade para determinada porosidade  $\epsilon$  ( $\text{m}^2$ );

$q$  = velocidade superficial do fluido (m/s);

$\rho$  = densidade do fluido ( $\text{kg}/\text{m}^3$ );

$c(\epsilon)$  = fator c de Forchheimer para a porosidade  $\epsilon$  (adimensional);

A equação 5 pode ser reescrita na seguinte forma:

$$\frac{\Delta P}{q \cdot L} = \frac{\mu}{k(\epsilon)} + \frac{c(\epsilon) \cdot \rho}{\sqrt{k(\epsilon)}} \cdot q = A + B \cdot q \quad (06)$$

Da forma em que está escrita a equação 6 (equação de uma reta), é possível então a determinação da permeabilidade do sistema igualando-se o primeiro termo da direita ao coeficiente linear da reta formada pelos valores de

$\frac{\Delta P}{q \cdot L}$  em função da velocidade de escoamento, para uma dada porosidade. Desta

mesma reta também é obtido o valor do fator c igualando-se o segundo termo da direita da equação 6 ao coeficiente angular da reta. Assim:

$$k(\epsilon) = \frac{\mu}{A} \quad (07)$$

$$c(\epsilon) = \frac{B \cdot \sqrt{k}}{\rho} \quad (08)$$

onde A e B são, respectivamente, os coeficientes linear e angular da reta representada pela equação 6.

Contudo, a permeabilidade e o fator c são parâmetros que dependem da porosidade do leito fixo e podem, em princípio, serem colocados nas formas mostradas nas equações 9 e 10.

$$k(\varepsilon) = k_0 \cdot f_k(\varepsilon) \quad (09)$$

$$c(\varepsilon) = c_0 \cdot f_c(\varepsilon) \quad (10)$$

Uma vez definidas as características iniciais das partículas é possível então o ajuste das constantes  $k_0$  e  $c_0$  em função dos parâmetros iniciais:

$$k(\varepsilon) = k_0(d_p, \phi) \cdot f_k(\varepsilon) \quad (11)$$

$$c(\varepsilon) = c_0(d_p, \phi) \cdot f_c(\varepsilon) \quad (12)$$

onde  $d_p$  é o diâmetro equivalente da partícula e  $\phi$  é a esfericidade da mesma (adimensional).

Uma equação muito utilizada para prever o valor da permeabilidade em função da porosidade e que foi utilizada neste estudo é a de Kozeni-Carman, representada na equação 13.

$$k(\varepsilon) = \frac{(d_p \cdot \phi)^2 \cdot \varepsilon^3}{\beta \cdot (1 - \varepsilon)^2} \quad (13)$$

.Na equação 13, o valor de  $k_0$  da equação 11 corresponde ao termo de  $(d_p \cdot \phi)^2$  e a função  $f_k(\varepsilon)$  é da forma  $\varepsilon^3/\beta \cdot (1 - \varepsilon)^2$ , onde  $\beta$  é uma constante adimensional.

Para prever o valor do fator  $c$  foi utilizada uma equação do tipo Ergun, representada na equação 14.

$$c(\epsilon) = \frac{\alpha}{\epsilon^n} \quad (14)$$

A equação 14 tem duas constantes adimensionais a serem ajustadas,  $\alpha$  e  $n$ . Da mesma forma, o valor de  $c_0$  da equação 12 corresponde à constante  $\alpha$  e a função  $f_c(\epsilon)$  é da forma  $\epsilon^n$ .

Com relação à porosidade do leito fixo não se conseguiu um método eficiente para sua medida experimental. Diante disto, optou-se por utilizar uma porosidade média que foi calculada a partir de um balanço de massa no sistema.

Como o sistema operava em circuito fechado com quantidades finitas de solução e partículas de cobre, obteve-se então a seguinte relação entre  $\epsilon$  e  $C_{Cu}$ , tal como mostrado na equação 15.

$$\epsilon = \epsilon_0 - \frac{m_{io}^s}{\rho_m \cdot V_L} \left[ 1 - \frac{C_i}{C_{io}} \right], \quad i = Cu^{2+} \quad (15)$$

onde

$\epsilon$  = porosidade do leito fixo no instante  $t$  ( adimensional );

$\epsilon_0$  = porosidade inicial do leito fixo ( adimensional );

$\rho_m$  = densidade do metal que compõe a matriz porosa (  $kg/m^3$  );

$m_{io}^s$  = massa inicial de íons cobre na solução eletrolítica (kg);

$V_L$  = volume total do leito fixo ( $m^3$ );

$C_i$  = concentração do componente  $i$  no instante  $t$  (ppm);

$C_{io}$  = concentração inicial do componente  $i$  (ppm);

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 3.3.

**Quadro 3.3.** Propriedades e constantes utilizadas nas equações apresentadas neste capítulo.

| <i>Propriedades e Constantes</i>  | <i>valor</i>   |
|---|--|
| constante de Faraday (F)  | 96.487 A.s.mol <sup>-1</sup>                         |
| número de elétrons envolvidos na reação (z)   | 2 elétrons   |
| massa molecular do íon cobre (M <sub>Cu</sub> )   | 63,546 g.mol <sup>-1</sup>                           |
| viscosidade do eletrólito ( $\mu$ )   | 10 <sup>-3</sup> kg.m <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> |
| densidade do eletrólito ( $\rho$ )  | 1000 kg/m <sup>3</sup>                               |
| densidade das partículas que compõem a matriz porosa, no caso, cobre metálico ( $\rho_m$ )                        | 8960 kg/m <sup>3</sup>                               |
| V <sub>e</sub> - volume de eletrólito utilizado nos estudos cinéticos   | 12 litros  |
| V <sub>e</sub> - volume de eletrólito utilizado nos estudos hidrodinâmicos  | 11 litros  |
| V <sub>L</sub> - Volume total do leito fixo utilizado nos experimentos de hidrodinâmica (L = 0,5 cm e D = 7,0 cm) | 1,924 x 10 <sup>-5</sup> m <sup>3</sup>              |
| porosidade inicial do leito ( $\epsilon_0$ )  | 0,33   |
| diâmetro equivalente das partículas (d <sub>p</sub> )   | 1,14 x 10 <sup>-3</sup> m                            |
| esfericidade das partículas ( $\phi$ )  | 0,874  |

## **CAPÍTULO 4**

### **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais obtidos seguidos da análise e discussão destes.

Os pontos experimentais estão tabelados nos apêndices A, B e C e foram submetidos ao tratamento de dados descritos no capítulo 3.

Visando a caracterização qualitativa do depósito pulverulento, obtido quando eram usadas altas densidades de corrente, foi realizada também uma análise de raio-X do pó formado.

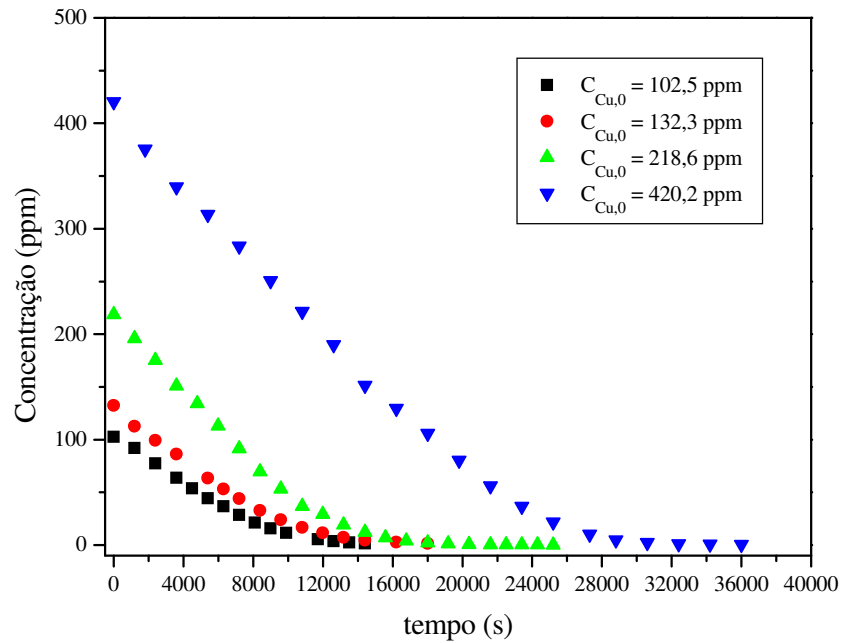
Ao final do capítulo foram abordados os aspectos cinéticos e hidrodinâmicos visando obter relações funcionais que pudessem prever o tempo de operação do reator em função da densidade de corrente que lhe é aplicada.

#### **4.1. Estudo cinético.**

##### **4.1.1. Efeito da concentração sobre a eficiência de corrente.**

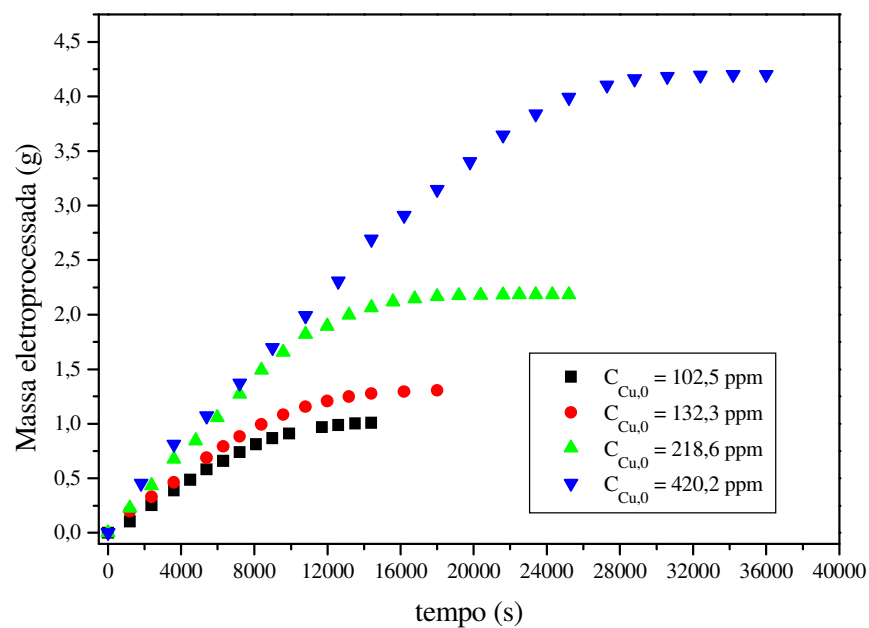
A figura 4.1 e 4.2 mostram, respectivamente, a cinética de decaimento da concentração de íons cobre no eletrólito e a cinética de deposição de cobre no leito fixo. O gráfico da figura 4.2 foi construído utilizando-se a expressão do balanço de massa do sistema representado na equação 2.





**Figura 4.1.** Concentração de íons cobre no eletrólito em função do tempo.

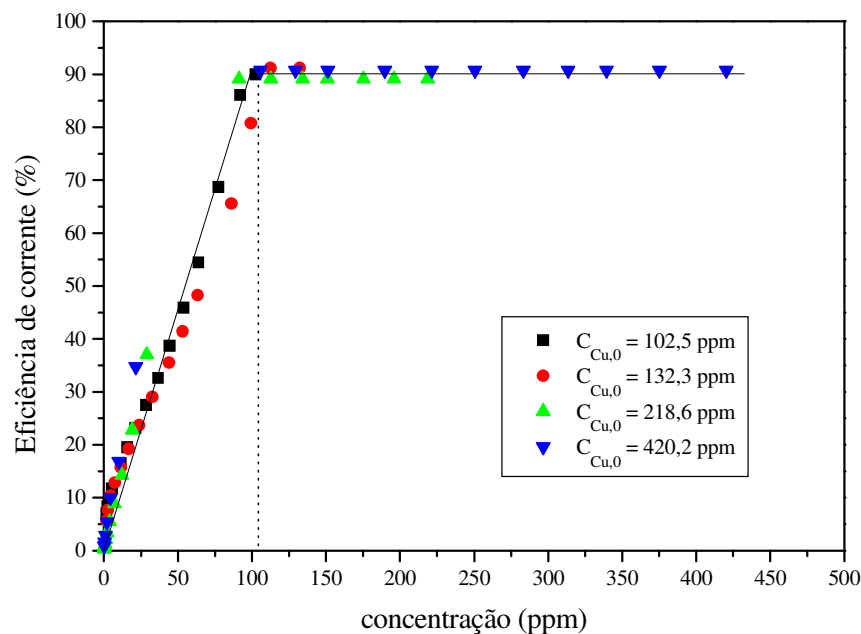
Condições experimentais:  $L = 1,0$  cm,  $q = 0,016$  m/s,  $i = 477$  A/m<sup>2</sup>,  $T = 25-27$  °C.



**Figura 4.2.** Massa de cobre eletroprocessada em função do tempo de operação.

Condições operacionais:  $L = 1,0 \text{ cm}$ ,  $q = 0,016 \text{ m/s}$ ,  $i = 477 \text{ A/m}^2$ ,  $T = 25 - 27$   
 $^{\circ}\text{C}$ .

Utilizando-se a equação 3 para o cálculo da eficiência de corrente foi construído o gráfico da figura 4.3.



**Figura 4.3.** Eficiência de corrente em função da concentração de cobre no eletrólito. Condições operacionais:  $L = 1,0 \text{ cm}$ ,  $q = 0,016 \text{ m/s}$ ,  $i = 477 \text{ A/m}^2$ ,  
 $T = 25-27^{\circ}\text{C}$ .

Os valores dos pontos experimentais obtidos e que foram utilizados para a construção dos gráficos das figuras 4.1 a 4.3 estão tabelados no apêndice A.

Observa-se que a deposição de metal é linear até determinada concentração a partir da qual a cinética de remoção de cobre torna-se exponencial. É através

deste gráfico que obtêm-se o gráfico da figura 4.3 que nos permite analisar com maior clareza o efeito da concentração inicial sobre a eficiência de corrente do processo eletroquímico. Pode-se observar que a eficiência permanece num patamar (correspondente à região linear crescente do gráfico da figura 4.2) para concentrações superiores a aproximadamente 100 ppm. Como foi colocado no capítulo 2, a diminuição da concentração (e conseqüentemente da condutividade do eletrólito) ao longo do tempo faz com que a corrente limite diminua (EL SHAKRE ET ALLI, 1994). Contudo, como o sistema opera no modo galvanostático, provavelmente, à medida que o processo ocorre, a diferença entre a corrente aplicada e a corrente limite do sistema vai se tornando progressivamente maior, fazendo com que apareçam no eletrodo sobrepotenciais cada vez mais catódicos (sobrepotenciais muito negativos), o que ocasiona o surgimento de reações paralelas, que no caso deste sistema específico trata-se da evolução de hidrogênio. Portanto, a partir de valores inferiores a 100 ppm, devido às reações paralelas tornarem-se cada vez mais significativas isto faz com que a eficiência de corrente comesse a diminuir rapidamente até aproximar-se de zero.

Diante deste resultado nos experimentos posteriores trabalhou-se com concentrações iniciais que garantissem que ao final do experimento a concentração do eletrólito não fosse demasiadamente pequena de maneira que se atingisse a região em que a eficiência de corrente não mais fosse constante, permitindo assim uma comparação entre os parâmetros estudados e as eficiências energética e de corrente utilizando-se somente o período de taxa de eletrodeposição constante.

Comparando-se a concentração limite em que o eletrodo de leito fixo opera com eficiência de corrente constante (100 ppm) com outros tipos de reatores verifica-se que esta é superior à do leito fluidizado e à do leito vórtice.

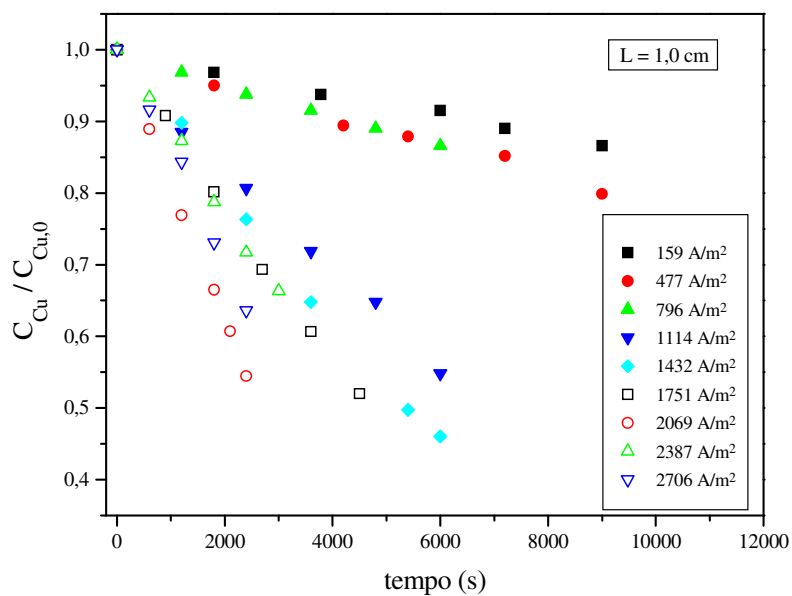
Estudos realizados com o leito fluidizado (LINS E GUBULIN, 1997) mostraram que este pode operar com eficiência constante até concentrações próximas a 35 ppm dependendo das condições operacionais. Para o leito vórtice (RODRIGUES, ARGONDIZO E GUBULIN) operando a altas concentrações de eletrólito suporte (0,6 M de ácido sulfúrico) consegue-se eficiência constante ( $EC = 78\%$ ) até concentrações da ordem de 5 ppm. Contudo, para o leito fixo, também a mudança de parâmetros operacionais tais como a velocidade de escoamento do eletrólito e principalmente da condutividade do eletrólito (através do aumento da concentração de eletrólito suporte) poderiam fazer com que a eficiência de corrente continue constante até valores de concentração menores que 100 ppm. Contudo, uma combinação de reatores também pode ser adotada com o intuito de fazer com que todo o processo ocorra em valores altos de eficiência de corrente.

#### **4.1.2. Cinética de eletrodeposição.**

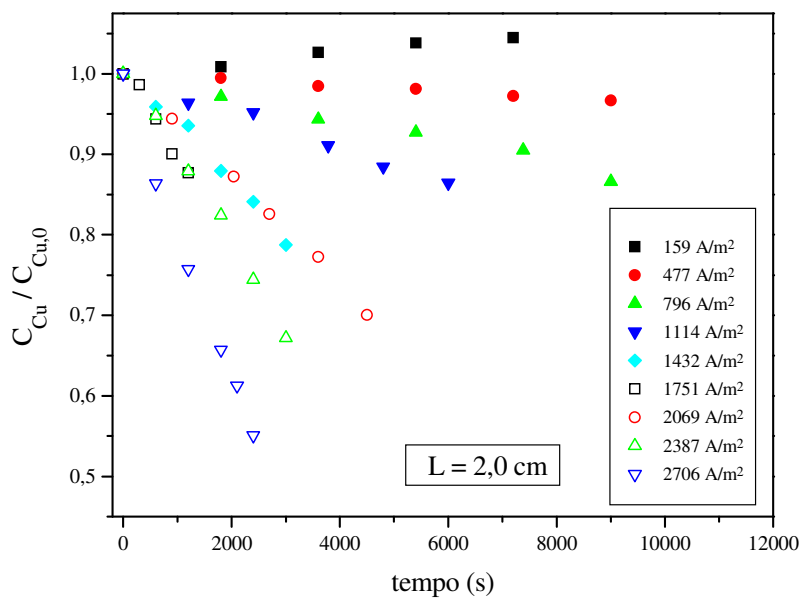
Nesta seção serão avaliados os efeitos dos parâmetros estudados sobre a cinética de eletrodeposição vista através do declínio da concentração de íons cobre no eletrólito e da massa de cobre eletroprocessada em função do tempo.

Como colocado no capítulo 3, os parâmetros estudados foram a densidade de corrente  $i$  ( $A/m^2$ ) e a espessura do leito fixo  $L$  (cm). Os gráficos mostrados nas figuras 4.4 a 4.7 mostram a cinética de declínio da concentração de íons cobre em

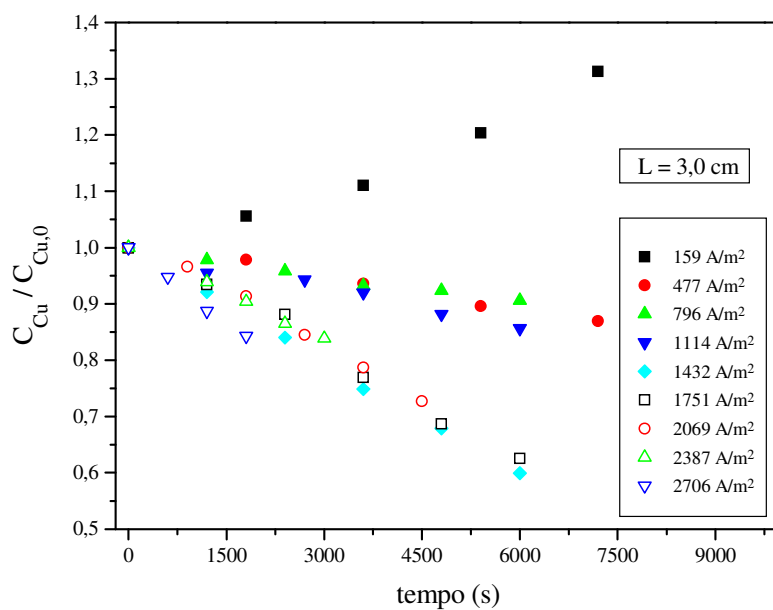
função do tempo, tendo como parâmetros a espessura do leito e a densidade de corrente aplicada.



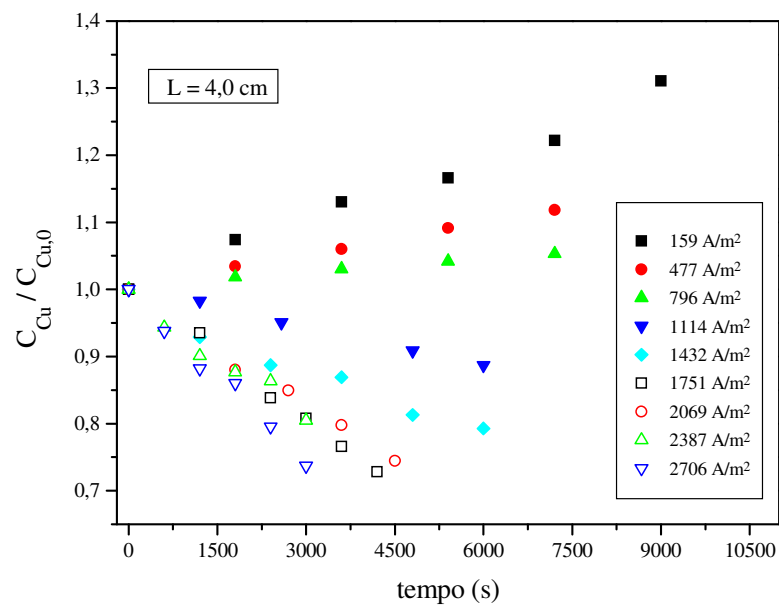
**Figura 4.4.** Razão de declínio da concentração de íons cobre em função do tempo de operação para  $L = 1,0$  cm e tendo como parâmetro a densidade de corrente.



**Figura 4.5.** Razão de declínio da concentração de íons cobre em função do tempo de operação para  $L = 2,0$  cm e tendo como parâmetro a densidade de corrente.



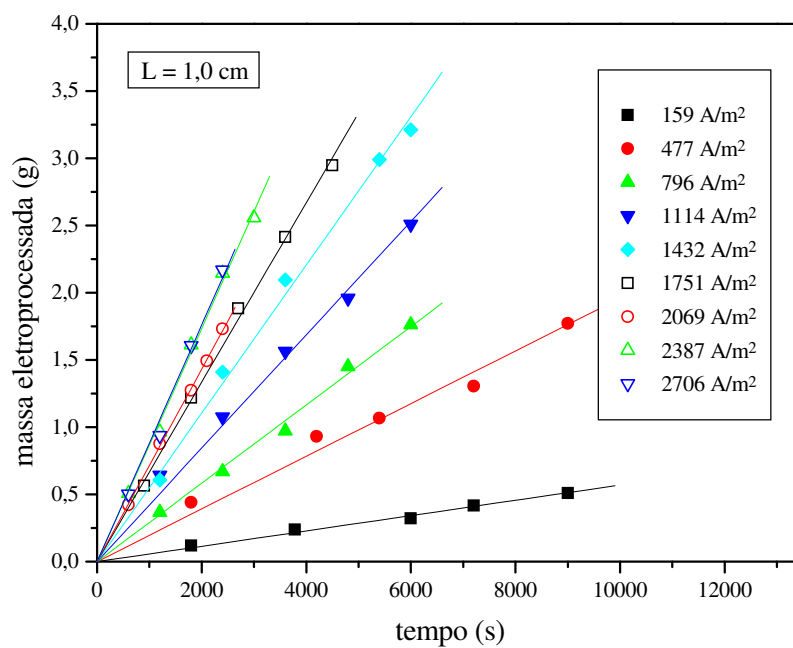
**Figura 4.6.** Razão de declínio da concentração de íons cobre em função do tempo de operação para  $L = 3,0$  cm e tendo como parâmetro a densidade de corrente.



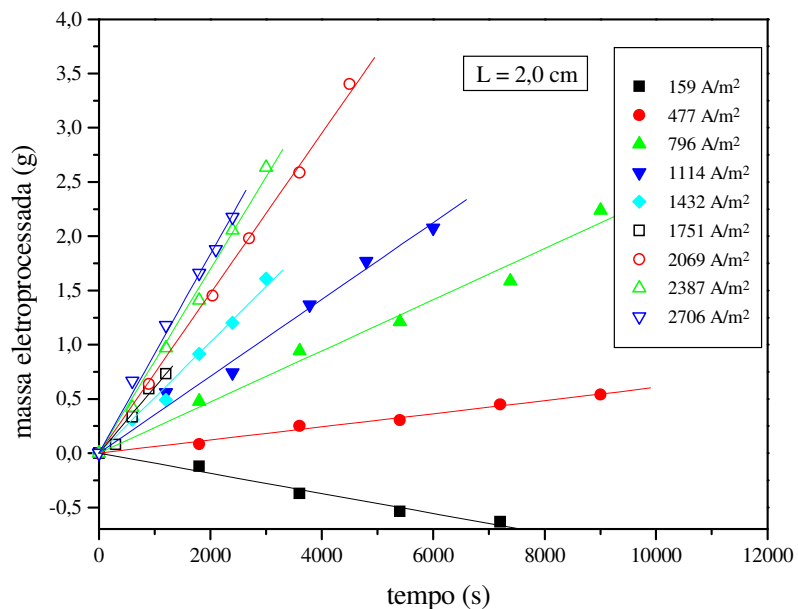
**Figura 4.7.** Razão de declínio da concentração de íons cobre em função do tempo de operação para  $L = 4,0$  cm e tendo como parâmetro a densidade de corrente.

A partir dos dados de concentração em função do tempo de operação foi possível o cálculo da massa eletroprocessada em função do tempo, utilizando-se para tanto a equação 2.

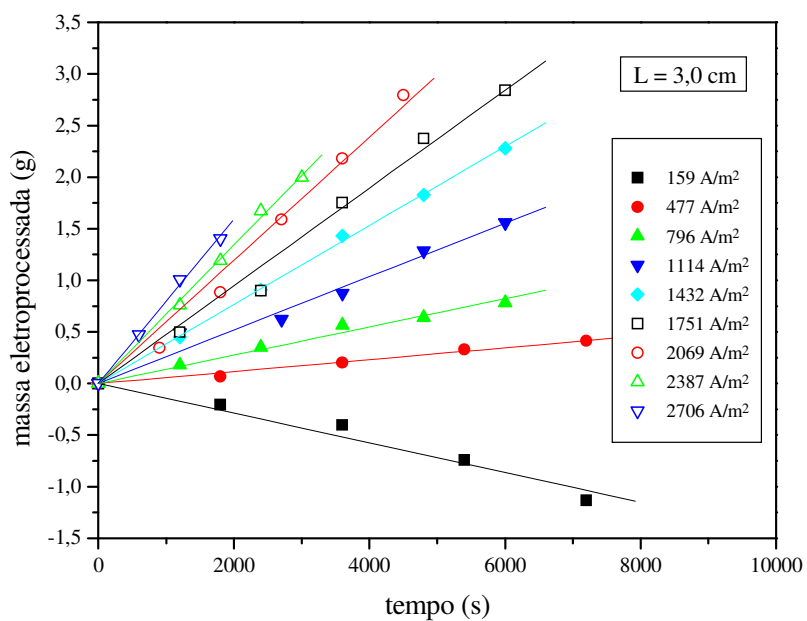
As figuras 4.8 a 4.11 mostram os gráficos da massa eletroprocessada em função do tempo para as quatro espessuras de leito estudadas, tendo como parâmetro a densidade de corrente.



**Figura 4.8.** Massa eletroprocessada em função do tempo para  $L = 1,0$  cm e tendo como parâmetro a densidade de corrente.

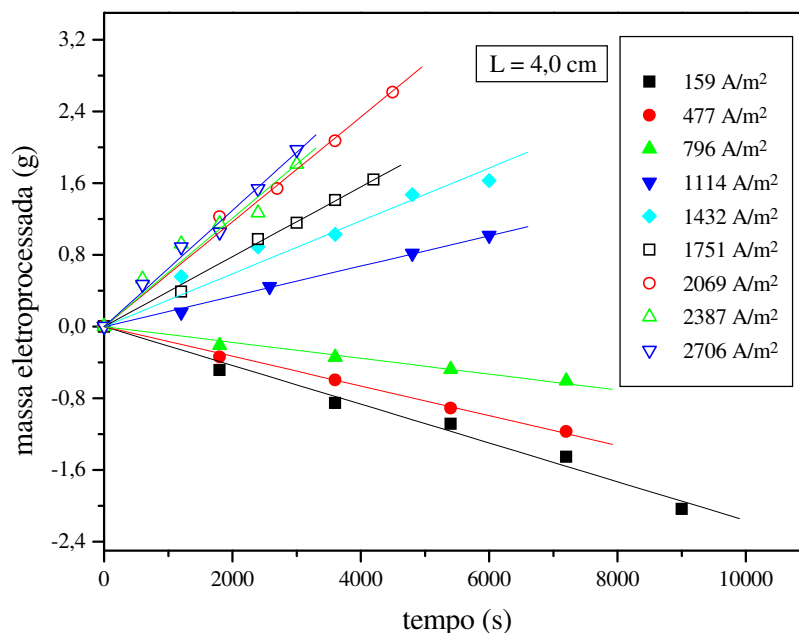


**Figura 4.9.** Massa eletroprocessada em função do tempo para  $L = 2,0 \text{ cm}$  e tendo como parâmetro a densidade de corrente.



**Figura 4.10.** Massa eletroprocessada em função do tempo para  $L = 3,0 \text{ cm}$  e tendo como parâmetro a densidade de corrente.





**Figura 4.11.** Massa eletroprocessada em função do tempo para  $L = 4,0$  cm e tendo como parâmetro a densidade de corrente.

Os valores utilizados para construir os gráficos das figuras 4.4 a 4.11 estão tabelados no apêndice A.

A tabela 4.1 mostra os valores das taxas de cobre eletroprocessada ( $dm/dt$ ) para as diferentes densidades de corrente e espessuras de leito estudadas. Uma vez estabelecida a espessura do leito e a densidade de corrente aplicada verificou-se que a taxa de reação é constante durante o tempo em que o experimento foi realizado. Esta taxa de reação corresponde, portanto, à inclinação da reta formada pelos valores de massa eletroprocessada em função do tempo. Nota-se nesta tabela valores negativos para as taxas, os quais significam que a concentração de

cobre no eletrólito está aumentando devido à dissolução do cobre da matriz porosa.

**Tabela 4.1.** Taxa de cobre eletroprocessado (dm/dt) para as diferentes densidades de corrente e espessuras de leito trabalhadas.

| i (A/m <sup>2</sup> ) | dm/dt (g/s)             |                          |                          |                          |
|-----------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
|                       | L = 1,0 cm              | L = 2,0 cm               | L = 3,0 cm               | L = 4,0 cm               |
| 159                   | 5,70 x 10 <sup>-5</sup> | -9,29 x 10 <sup>-5</sup> | -1,43 x 10 <sup>-4</sup> | -2,17 x 10 <sup>-4</sup> |
| 477                   | 1,96 x 10 <sup>-4</sup> | 6,06 x 10 <sup>-5</sup>  | 5,77 x 10 <sup>-5</sup>  | -1,66 x 10 <sup>-4</sup> |
| 796                   | 2,91 x 10 <sup>-4</sup> | 2,36 x 10 <sup>-4</sup>  | 1,37 x 10 <sup>-4</sup>  | -8,82 x 10 <sup>-5</sup> |
| 1114                  | 4,22 x 10 <sup>-4</sup> | 3,54 x 10 <sup>-4</sup>  | 2,59 x 10 <sup>-4</sup>  | 1,69 x 10 <sup>-4</sup>  |
| 1432                  | 5,52 x 10 <sup>-4</sup> | 5,11 x 10 <sup>-4</sup>  | 3,83 x 10 <sup>-4</sup>  | 2,95 x 10 <sup>-4</sup>  |
| 1751                  | 6,68 x 10 <sup>-4</sup> | 6,07 x 10 <sup>-4</sup>  | 4,74 x 10 <sup>-4</sup>  | 3,90 x 10 <sup>-4</sup>  |
| 2069                  | 7,16 x 10 <sup>-4</sup> | 7,37 x 10 <sup>-4</sup>  | 5,97 x 10 <sup>-4</sup>  | 5,85 x 10 <sup>-4</sup>  |
| 2387                  | 8,67 x 10 <sup>-4</sup> | 8,48 x 10 <sup>-4</sup>  | 6,72 x 10 <sup>-4</sup>  | 6,04 x 10 <sup>-4</sup>  |
| 2706                  | 8,81 x 10 <sup>-4</sup> | 9,17 x 10 <sup>-4</sup>  | 7,97 x 10 <sup>-4</sup>  | 6,48 x 10 <sup>-4</sup>  |

Aumentar a densidade de corrente significa aumentar o número de elétrons disponíveis para reagir com os íons cobre presentes na solução. Desta forma, nos gráficos das figuras 4.5 a 4.11 pode-se observar, de maneira geral, que o aumento da densidade de corrente provocou um aumento na cinética de deposição dos íons cobre, fazendo com que a concentração destes no eletrólito diminua mais rapidamente.

Contudo, outro fator que exerce fundamental importância nas reações eletroquímicas é o potencial de eletrodo. Os valores de taxas negativos em que a concentração de cobre aumenta se deve provavelmente à existência de regiões anódicas dentro do leito. O aumento da densidade de corrente provoca a

diminuição e desaparecimento desta região até que o leito comece a operar no sentido da eletrodeposição, que é a reação desejada.

Como ficou claro no parágrafo anterior, o potencial de eletrodo, ou seja, o potencial metal/solução local exerce grande influência sobre a seletividade da reação desejada. Diante disto, uma forma mais adequada de se avaliar o desempenho do reator eletroquímico é através da eficiência de corrente, equação 3, que nos diz qual está sendo a seletividade do eletrodo em determinadas condições experimentais, pois esta variável indica a quantidade de carga fornecida e que está sendo efetivamente utilizada para a reação de interesse, no caso a de eletrodeposição de cobre.

Para o caso do reator de leito fixo de fluxos de corrente e eletrólito paralelos existem a princípio duas maneiras distintas de se fazer com que a taxa de reação aumente considerando-se o aumento da área superficial específica particularmente para o eletrodo aqui estudado. São elas: o aumento da espessura do leito ou então do diâmetro deste.

Supondo que toda a carga elétrica fornecida ao eletrodo se distribui de maneira uniforme dentro deste, então o aumento da área superficial faria com que o eletrodo pudesse operar com maiores correntes elétricas aplicadas, mantendo-se a mesma densidade de corrente. Tal fato poderia fazer também com que o tempo de operação do eletrodo fosse maior antes que ele se fechasse por completo.

Entretanto, o aumento da área superficial para reação através do aumento da espessura do leito fixo ocasionou, em certos casos, a dissolução da matriz porosa e de maneira geral causou uma diminuição da taxa líquida de reação .

Quanto à densidade de corrente, apesar do seu aumento causar o aumento da taxa de reação, quando avaliamos o seu efeito sob o ponto de vista da eficiência de corrente verificou-se que seu aumento não se mostrou vantajoso.

O efeito dos parâmetros estudados sobre a eficiência de corrente e a eficiência energética do sistema serão abordados nos próximos itens.

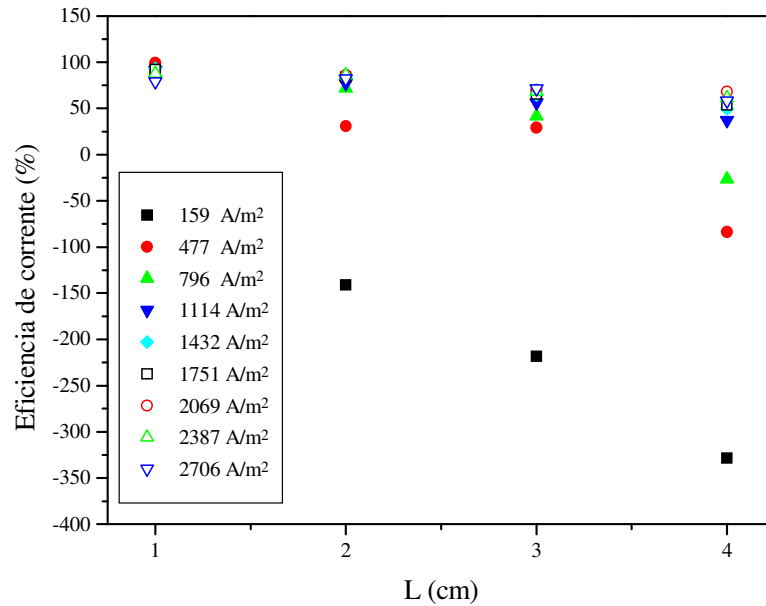
#### 4.1.3. Eficiência de corrente

Os resultados obtidos para a eficiência de corrente em função da densidade de corrente e da espessura do leito fixo são mostrados nas figuras 4.12 a 4.15.

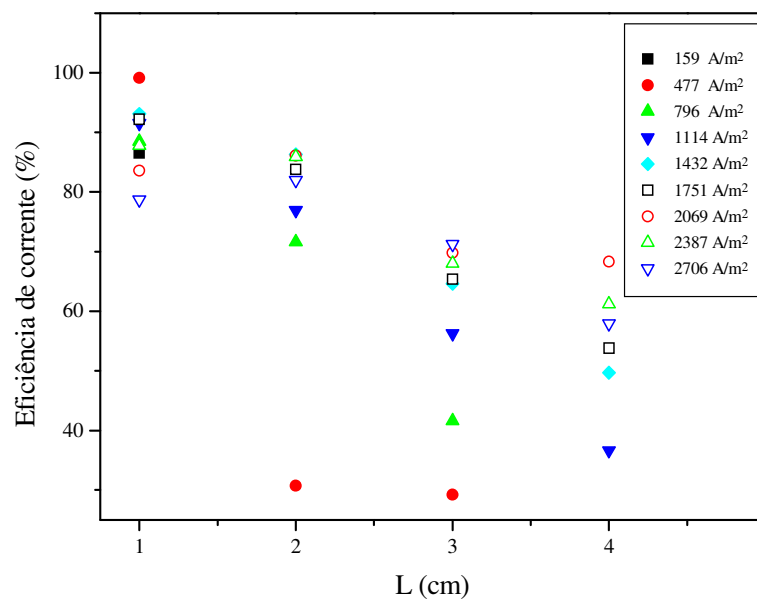
A tabela 4.2 mostra os valores de eficiência de corrente em função da espessura do leito e da densidade de corrente. Este valores foram utilizados para a construção dos gráficos das figuras 4.12 a 4.15.

**Tabela 4.2.** Eficiências de corrente em função dos parâmetros espessura do leito fixo e densidade de corrente.

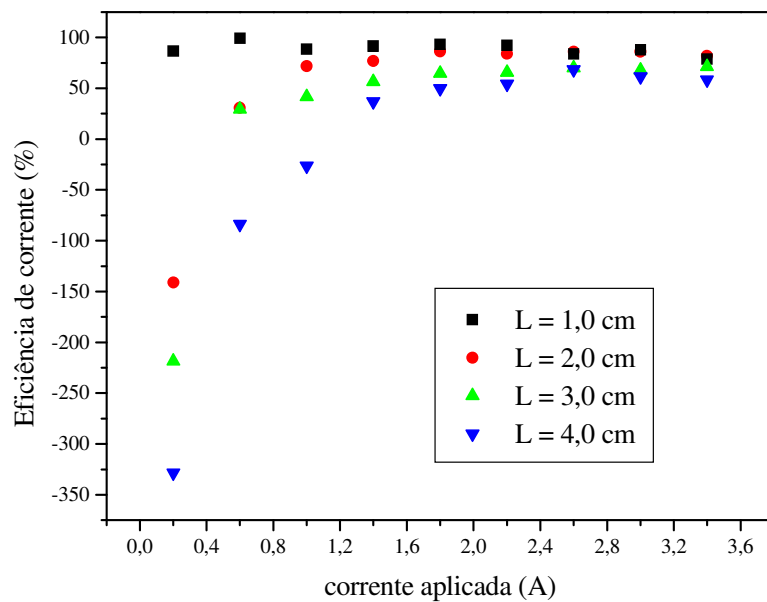
| i (A/m <sup>2</sup> ) | EC (%)     |            |            |            |
|-----------------------|------------|------------|------------|------------|
|                       | L = 1,0 cm | L = 2,0 cm | L = 3,0 cm | L = 4,0 cm |
| 159                   | 86,5       | -141       | -218       | -329       |
| 477                   | 99,1       | 30,7       | 29,2       | -83,9      |
| 796                   | 88,5       | 71,6       | 41,6       | -26,8      |
| 1114                  | 91,5       | 76,9       | 56,2       | 36,6       |
| 1432                  | 93,1       | 86,3       | 64,6       | 49,7       |
| 1751                  | 92,2       | 83,8       | 65,4       | 53,8       |
| 2069                  | 83,6       | 86,1       | 69,8       | 68,3       |
| 2387                  | 87,8       | 85,9       | 68,0       | 61,2       |
| 2706                  | 78,7       | 81,9       | 71,2       | 57,9       |



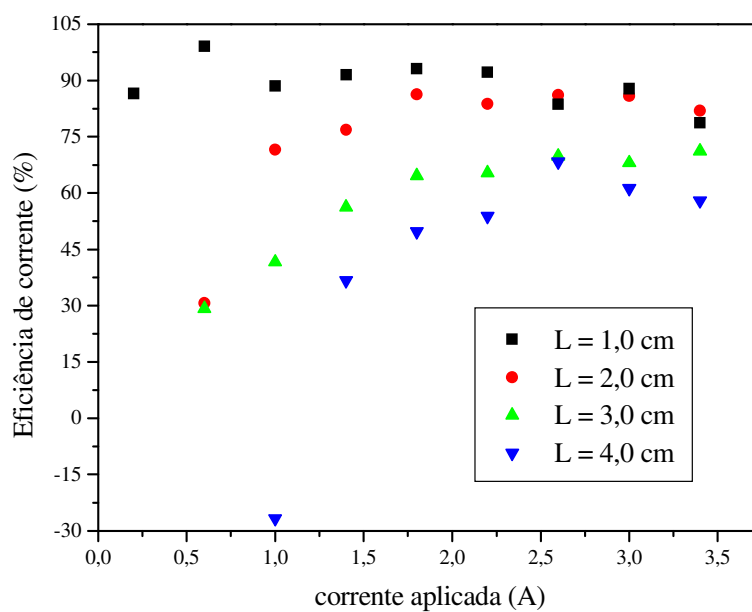
**Figura 4.12.** Eficiência de corrente em função da espessura do leito tendo como parâmetro a densidade de corrente



**Figura 4.13.** Visão ampliada do gráfico de eficiência de corrente em função da espessura do leito tendo como parâmetro a densidade de corrente.



**Figura 4.14.** Eficiência de corrente em função densidade de corrente tendo como parâmetro a espessura do leito fixo.



**Figura 4.15.** Visão ampliada do gráfico da eficiência de corrente em função da densidade de corrente tendo como parâmetro a espessura do leito fixo.

No estudo de eletrodos tridimensionais como o de leito fixo a eficácia do processo não pode ser avaliada somente pela sua cinética. Os fatores eficiência de corrente e eficiência energética também são decisivos quanto ao custo operacional do processo. Um aumento na taxa de deposição ou remoção do metal torna necessário o aumento da densidade de corrente aplicada, como pode ser observado pelos valores mostrados na tabela 4.1, o que faz com que o processo tenha uma eficiência de corrente menor quando consideramos o leito de espessura de 1,0 cm, para o qual foram obtidas os melhores valores de eficiência de corrente. Ao optar-se por um processo em que o sistema opere com alta eficiência de corrente existe a contrapartida de que a cinética de eletrodeposição será mais lenta e o tempo de processamento será mais longo. Diante deste impasse deve-se procurar um ponto de operação que otimize estas variáveis. A princípio, um aumento da área superficial específica através do aumento da espessura do leito fixo poderia contribuir no sentido de que se pudesse operar o sistema com altos valores de corrente e obtendo-se alta eficiência de corrente e com um tempo de processamento menor, supondo a princípio que as cargas elétricas iriam se distribuir de maneira uniforme em todo o eletrodo. Entretanto, conforme podemos verificar através da análise dos gráficos das figuras 4.12 e 4.13, um aumento da espessura do leito faz com que este torne-se cada vez menos eficiente, ocorrendo inclusive a dissolução da matriz porosa em situações de baixa densidade de corrente, fazendo com que a concentração de cobre no eletrólito aumente ao invés do desejado, que é justamente a remoção deste.

Os gráficos das figuras 4.14 e 4.15 nos mostra que para espessuras de leito superiores a 1,0 cm é cada vez mais necessário o aumento da densidade de corrente aplicada para que o leito opere em eficiências de corrente positivas.

Uma possível explicação dos fenômenos observados nos gráficos das figuras 4.12 a 4.15 pode ser subsidiada pelos trabalhos de OLIVE E LACOSTE (1980) e de DOHERTY et alli. (1996) anteriormente citados.

Para o caso de eletrodos de pequena espessura, a pequena diminuição da eficiência de corrente observada dentro da faixa estudada se deve provavelmente às reações paralelas. Entretanto, quando se aumenta a espessura do leito começam a aparecer regiões de sobrepotencial positivo fazendo com que apareçam regiões no leito em que ocorra a reação anódica de oxidação do cobre metálico. À medida que se aumenta a espessura do leito esta região anódica torna-se cada vez maior, fazendo com que a taxa de oxidação seja maior de que a taxa de redução do cobre, entretanto, as duas reações ocorrem, como pode ser constatado visualmente ao final dos experimentos, pois observou-se que a matriz porosa próxima ao contra-eletrodo sinterizou-se. À medida que se aumenta a densidade de corrente as regiões de sobrepotencial negativo diminuem, fazendo com que a eficiência de corrente também aumente e que a taxa de reação catódica seja maior que a da anódica. Muito provavelmente, para a espessura de 1,0 cm não mais existem regiões anódicas dentro do leito.

A princípio, o aumento da densidade de corrente para leitões de espessuras de 2,0; 3,0 e 4,0 cm possibilitaria, além do aumento da EC (como observado nos gráficos das figuras 4.14 e 4.15), também o aumento da taxa de reação, o que poderia causar uma situação altamente desejável de alta EC combinada com uma



alta taxa de eletrodeposição. Entretanto, para estas espessuras de leito a EC atinge um valor máximo que mesmo assim é inferior ao valor encontrado para a espessura de leito de 1,0 cm.

A suposição de que o aumento da espessura do leito faria com que se pudesse operar o eletrodo com alta eficiência de corrente aplicando-se densidades de corrente elevadas e também a hipótese de que a corrente elétrica se distribui uniformemente ao longo de toda a espessura do leito ambas não são reais.

Observou-se que a maior parte da reação ocorreu sobre a superfície superior das partículas próximas ao contra eletrodo. Comparando-se com a simulação de Doherty et alli (1995) que mostra através do perfil de distribuição de corrente que esta se concentra de maneira mais uniforme apenas em três milímetros do leito próximo ao contra-eletrodo verificou-se que o resultado destes autores não foi condizente com o observado nos experimentos aqui realizados.

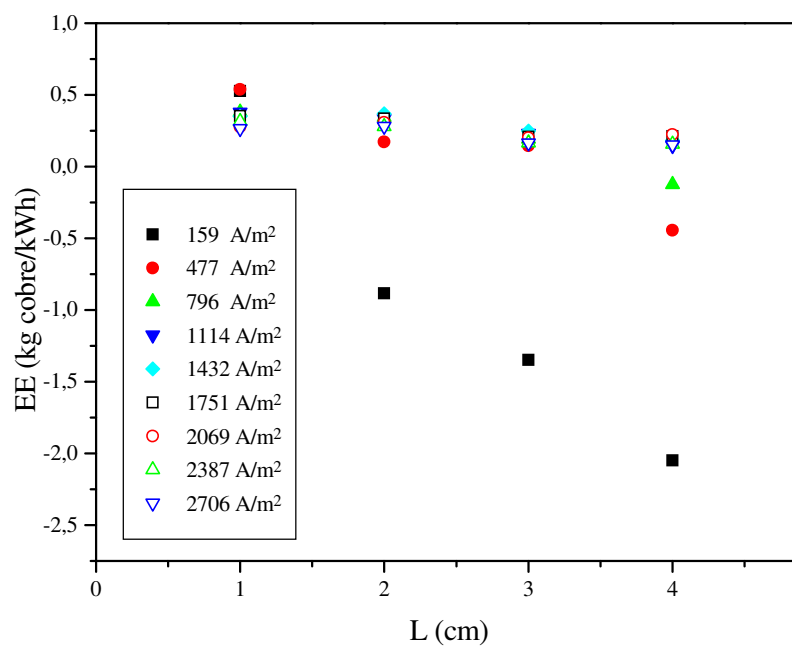
Constatou-se que o eletrodo comportava-se praticamente como um eletrodo plano a menos das saliências e rugosidade ocasionadas pelas partículas. Entretanto, as eficiências de corrente obtidas foram muito elevadas quando considera-se o leito de 1,0 cm, em que regiões anódicas provavelmente não mais existiam.

Diante disto, o aumento da espessura do leito visando uma distribuição uniforme de corrente e taxa de reação com o intuito de prolongar o tempo de operação do eletrodo, antes que ele se feche, não é possível, pois independente da espessura do eletrodo, a matriz porosa será bloqueada na região próxima ao contra-eletrodo enquanto o restante do leito terá sua porosidade praticamente

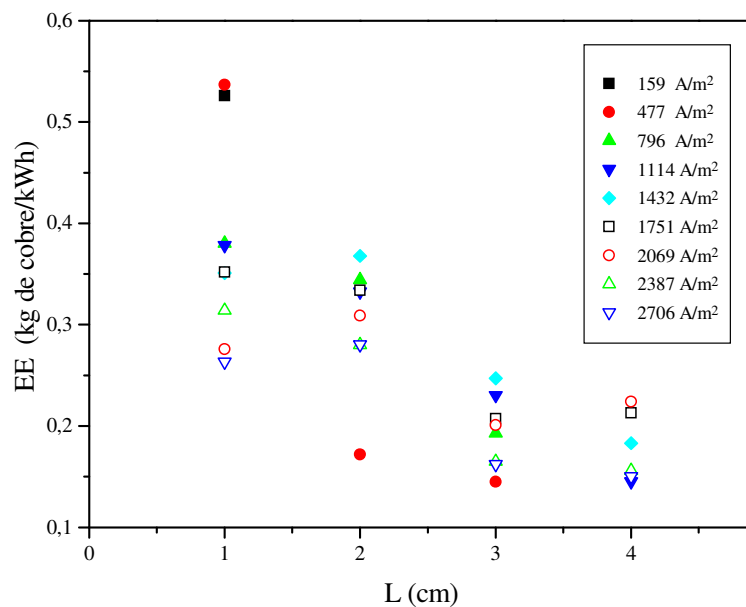
inalterada. Portanto, diante destes resultados, a maneira mais imediata de se aumentar a taxa de reação mantendo-se uma densidade de corrente adequada é através do aumento do diâmetro do eletrodo.

#### 4.1.4. Eficiência energética

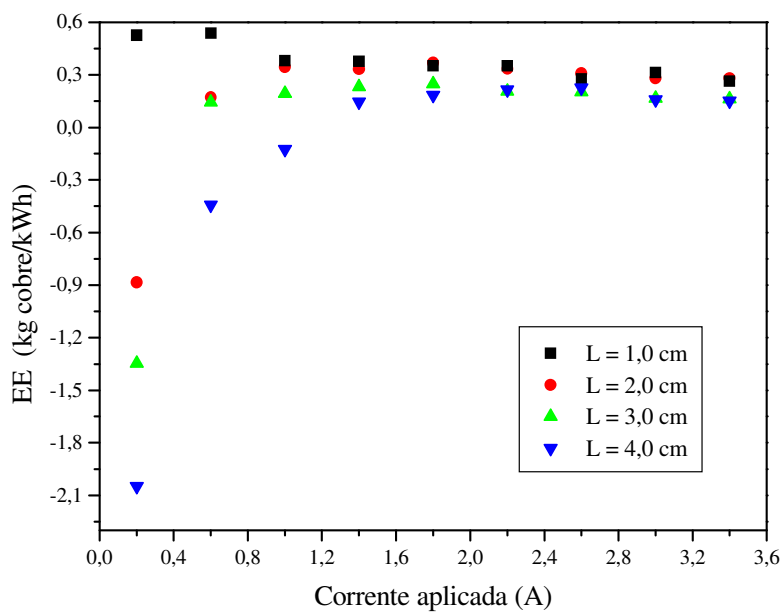
Os resultados obtidos quanto à eficiência energética do eletrodo em função da densidade de corrente e espessura do leito estão mostrados nos gráficos das figuras 4.16 a 19.



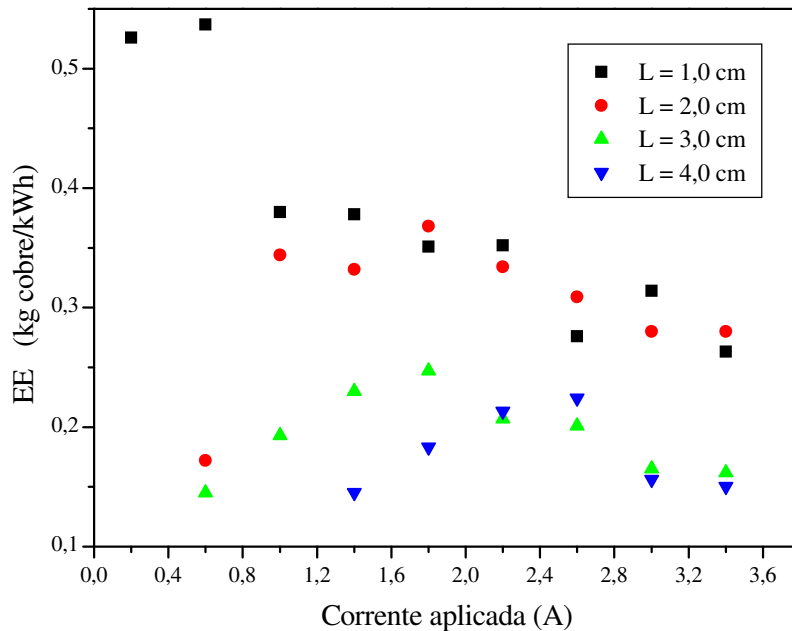
**Figura 4.16.** Eficiência energética em função da espessura do leito tendo como parâmetro a densidade de corrente.



**Figura 4.17.** Visão ampliada do gráfico de eficiência energética em função da espessura do leito tendo como parâmetro a densidade de corrente.



**Figura 4.18.** Eficiência energética em função da densidade de corrente tendo como parâmetro a espessura do leito fixo.



**Figura 4.19.** Visão ampliada do gráfico de eficiência energética em função da densidade de corrente tendo como parâmetro a espessura do leito fixo.

Verifica-se através dos gráficos das figuras 4.16 a 4.19 que o comportamento do sistema quanto à eficiência energética é semelhante ao comportamento deste quanto à eficiência de corrente.

Destacam-se nos gráficos da figura 4.19 os altos valores de eficiência energética obtidos para o leito fixo de 1,0 cm e densidades de corrente de 159 e 477 A/m<sup>2</sup>, pois estes valores são bastante superiores quando comparados com os demais.

A tabela 4.3 mostra os valores de eficiência energética em função dos parâmetros densidade de corrente e espessura do leito fixo.

Os valores de eficiência energética negativos que aparecem na tabela 4.3 e nos gráficos da figura 4.18 devem ser interpretados no sentido da quantidade de cobre adicionada ao sistema por kWh de energia cedida ao mesmo.

**Tabela 4.3.** Eficiência energética em função dos parâmetros densidade de corrente e espessura do leito fixo.

| i (A/m <sup>2</sup> ) | EE (kg de cobre/kWh) |            |            |            |
|-----------------------|----------------------|------------|------------|------------|
|                       | L = 1,0 cm           | L = 2,0 cm | L = 3,0 cm | L = 4,0 cm |
| 159                   | 0,526                | -0,884     | -1,348     | -2,050     |
| 477                   | 0,537                | 0,172      | 0,145      | -0,444     |
| 796                   | 0,38                 | 0,344      | 0,193      | -0,126     |
| 1114                  | 0,378                | 0,332      | 0,230      | 0,145      |
| 1432                  | 0,351                | 0,368      | 0,247      | 0,183      |
| 1751                  | 0,352                | 0,334      | 0,207      | 0,213      |
| 2069                  | 0,276                | 0,309      | 0,201      | 0,224      |
| 2387                  | 0,314                | 0,280      | 0,165      | 0,156      |
| 2706                  | 0,263                | 0,280      | 0,162      | 0,150      |

Observou-se que os valores de queda de potencial no leito aumentavam à medida que se aumentavam a espessura do leito fixo e a densidade de corrente aplicada. Entretanto, esta se mantinha praticamente constante ao longo do experimento, enquanto a concentração não fosse pequena o suficiente para provocar a diminuição tanto da queda de voltagem como da taxa de

eletrodeposição. Os valores da queda de voltagem no eletrodo obtidos experimentalmente estão tabelados no apêndice A.

Da mesma forma que a eficiência de corrente a eficiência energética diminui à medida que se aumenta a densidade de corrente aplicada quando se trata da espessura de leito de 1,0 cm e para as demais espessuras estudadas verifica-se que há o aumento de EE até um valor máximo a partir do qual esta começa a diminuir. Contudo, o valor máximo de EE obtido para as espessuras de leito de 2,0; 3,0 e 4,0 cm ainda é inferior aos valores obtidos para as espessuras de leito de 1 e 2,0 cm.

#### **4.2. Caracterização do depósito pulverulento.**

Quando se opera o sistema com pequenas densidades de corrente (159 e 477 A/m<sup>2</sup>) o depósito formado é aderente à partícula e constitui-se de cobre metálico. Entretanto, quando utilizam-se altas densidades de corrente ocorre a formação de um depósito pulverulento que acaba se depositando sobre os poros trazendo conseqüências ruins para a hidrodinâmica do sistema, fazendo com que o tempo operacional do eletrodo diminua.

Para se saber a composição qualitativa deste depósito formado realizou-se uma análise de raio-X do material, cujo espectro, mostrado no apêndice E , revelou a presença não só de cobre metálico na forma de pó mas também a presença de cuprita ou óxido de cobre I.

### 4.3. Estudo hidrodinâmico

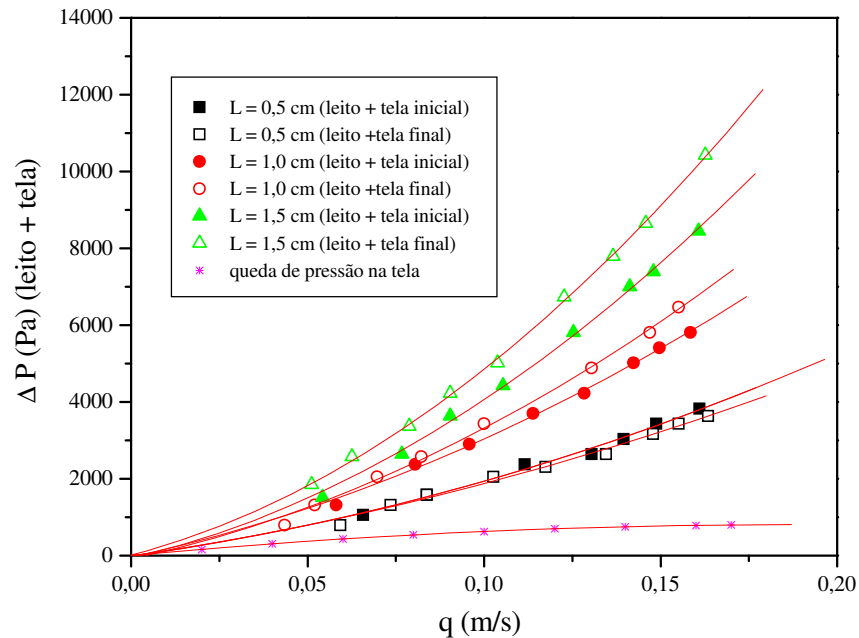
Foram realizados experimentos nos quais determinou-se a queda de pressão no leito fixo de espessura de 0,5 cm tendo como parâmetros duas densidades de corrente: 318 A/m<sup>2</sup> e 477 A/m<sup>2</sup>. O menor valor da densidade de corrente foi estabelecido considerando o fato de que para valores menores que 318 A/m<sup>2</sup> a taxa de reação torna-se é muito lenta e para valores superiores a 477 A/m<sup>2</sup> a ocorrência de depósito pulverulento vai se tornando mais acentuada e a eficiência energética também se reduz sensivelmente (fig. 4.19).

Observando-se a figura 3.3, em que é mostrada uma ilustração do reator utilizado no estudo hidrodinâmico verifica-se que o ponto inferior de tomada de pressão situa-se abaixo do leito fixo. Contudo, deseja-se determinar a queda de pressão somente no leito fixo, fazendo-se então necessário determinar-se a queda de pressão que a tela proporciona isoladamente.

O procedimento experimental, a metodologia utilizada para o tratamento dos dados e os resultados experimentais obtidos estão detalhados no apêndice B. A equação que representa a queda de pressão na tela em função da velocidade de escoamento do eletrólito foi determinada e está representada pela equação 16:

$$\Delta P_{\text{tela}} = 8565,9 \times q - 22809 \times q^2 \quad 0 < q < 0,18 \text{ m/s} \quad (16)$$

A figura 4.20 mostra a variação da queda de pressão no leito + tela em função da velocidade de escoamento considerando a tela inicial e a tela ao final dos experimentos.



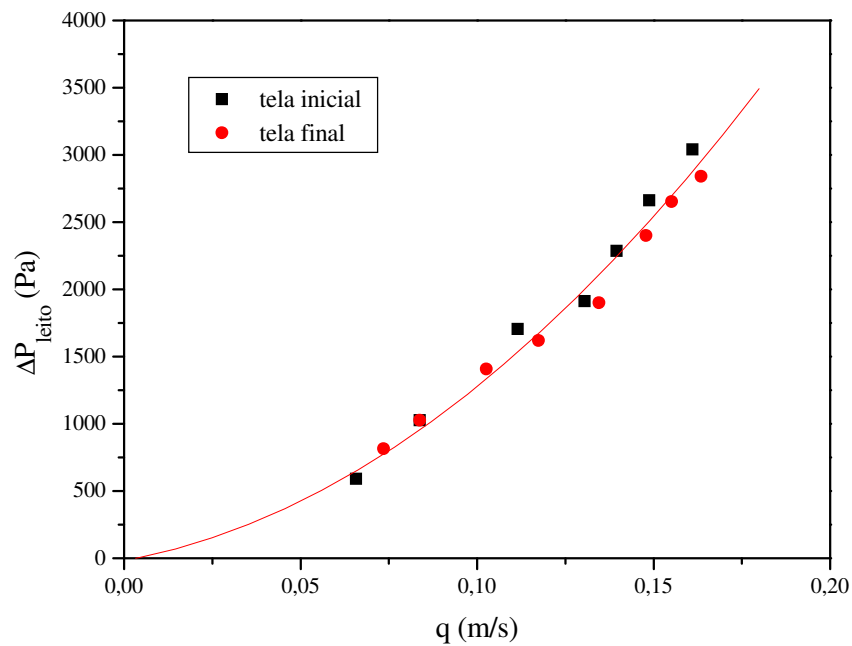
**Figura 4.20.** Queda de pressão no leito + tela (inicial e final) em função da velocidade de escoamento.

Verificou-se visualmente ao final dos experimentos hidrodinâmicos que houve uma pequena deposição de cobre na tela, o que pode também ser constatado na análise do gráfico da figura 4.20 em que se verifica que a perda de pressão no leito + tela final foi maior que para a tela inicial, com exceção do leito de 0,5 cm, no qual o efeito da deposição foi praticamente insignificante.

Utilizaram-se os valores da queda de pressão no leito isolado, ou seja, subtraída a queda de pressão na tela, em função da velocidade de escoamento para o cálculo das permeabilidade e fator  $c$  para o leito fixo aqui especificamente trabalhado ( $L = 0,5$  cm) em seu momento inicial, ou seja, antes que corrente elétrica fosse fornecida ao sistema.



Os pontos experimentais de queda de pressão em função da velocidade de escoamento para o leito de  $L = 0,5$  cm estão mostrados no apêndice B. A figura 4.21 representa estes valores graficamente.



**Figura 4.21.** Queda de pressão em função da velocidade de escoamento para o leito fixo de 0,5 cm.

Constata-se pelos gráficos das figuras 4.20 e 4.21 que realmente o meio poroso considerado neste trabalho se ajusta à uma equação do tipo Forchheimer, em que o termo inercial, representado pelo termo quadrático da equação 5, tem um efeito significante, considerando-se a porosidade e a vazão em que o sistema operava.

Através da equação de ajuste dos pontos experimentais mostrados na tabela B4 foi possível o cálculo da permeabilidade e do fator  $c$  para o meio poroso

em questão, cujos valores determinados são, respectivamente  $9,64 \times 10^{-10} \text{ m}^2$  e 0,486.

Caso deseje-se utilizar a equação de Kozeni-Carman (equação 13) e a equação do tipo Ergun com  $n = 1,5$  (equação 14) para o cálculo da permeabilidade e do fator  $c$  para o leito fixo no início do experimento deve-se utilizar o valor da constante  $\beta = 82,4$  e o valor de  $\alpha = 0,0921$ .

Uma vez caracterizado o meio poroso em função de suas propriedades iniciais pode-se então proceder aos experimentos cujo intuito foi verificar a influência da deposição do metal na matriz porosa sobre os aspectos hidrodinâmicos do sistema.

À medida em que o sistema operava, a deposição do metal fazia com que o espaço disponível para o escoamento do fluido diminuísse e em consequência disso a queda de pressão no leito aumentava e a vazão diminuía.

Os resultados de queda de pressão no leito e da velocidade de escoamento em função do tempo de operação, para as duas correntes estudadas, são mostrados, respectivamente, nas figuras 4.22 e 4.23. A figura 4.24 mostra a queda de pressão no leito em função da velocidade de escoamento.

À medida que o processo eletroquímico ocorria a queda de pressão no leito aumentava (fig. 4.22) como consequência do aumento da resistência oferecida à passagem do fluido devido à diminuição da porosidade ocasionada pela deposição do metal, o que fazia também com que a velocidade de escoamento diminuísse (fig. 4.23).

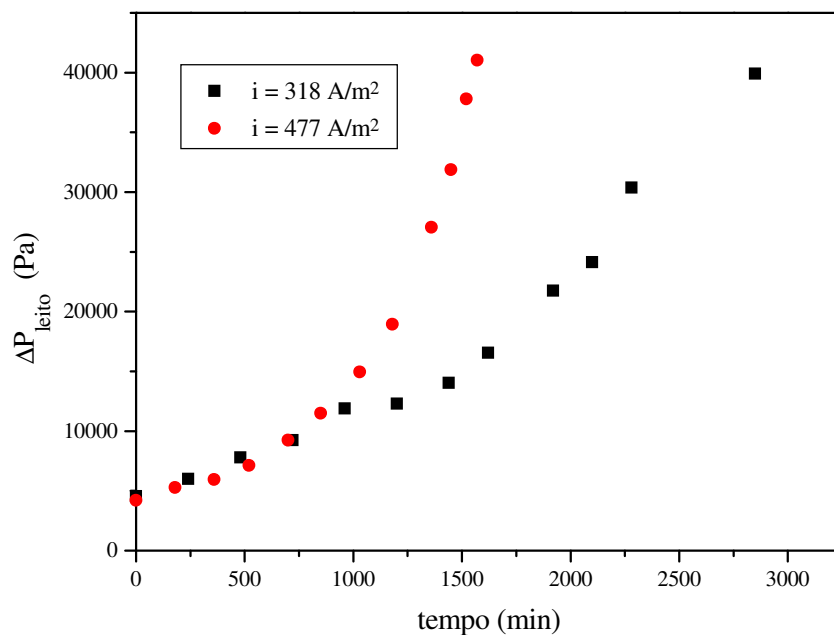


Figura 4.22. Queda de pressão no leito em função do tempo de operação.

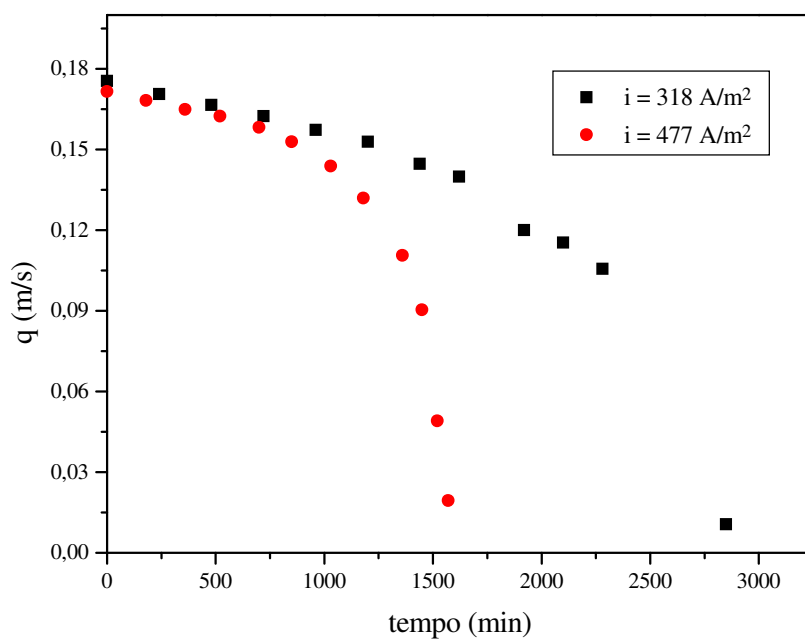
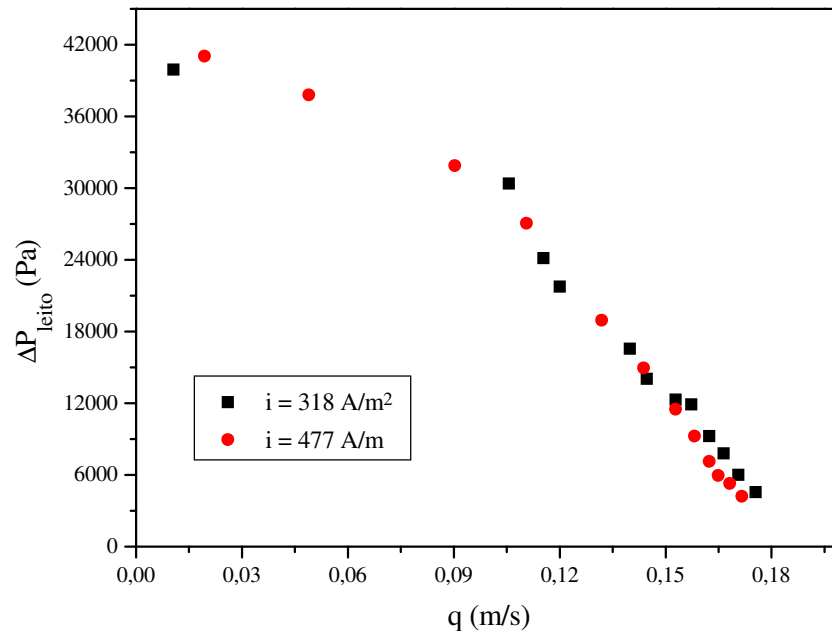


Figura 4.23. Velocidade de escoamento em função do tempo de operação.



**Figura 4.24.** Queda de pressão no leito em função da velocidade de escoamento.

Observando o gráfico da figura 4.24 verifica-se que a queda de pressão em função da velocidade de escoamento é praticamente a mesma quando comparamos as duas densidades de corrente aplicadas. Isto significa que uma vez depositada uma determinada quantidade de metal sobre a matriz porosa isto determinará uma resistência da mesma que fará com que haja uma determinada queda de pressão no leito para determinada velocidade de escoamento. A densidade de corrente determina a taxa de reação, que por sua vez nos indica o tempo necessário para que o reator atinja determinada porosidade e em consequência disto estarão estabelecidas a vazão e a queda de pressão.

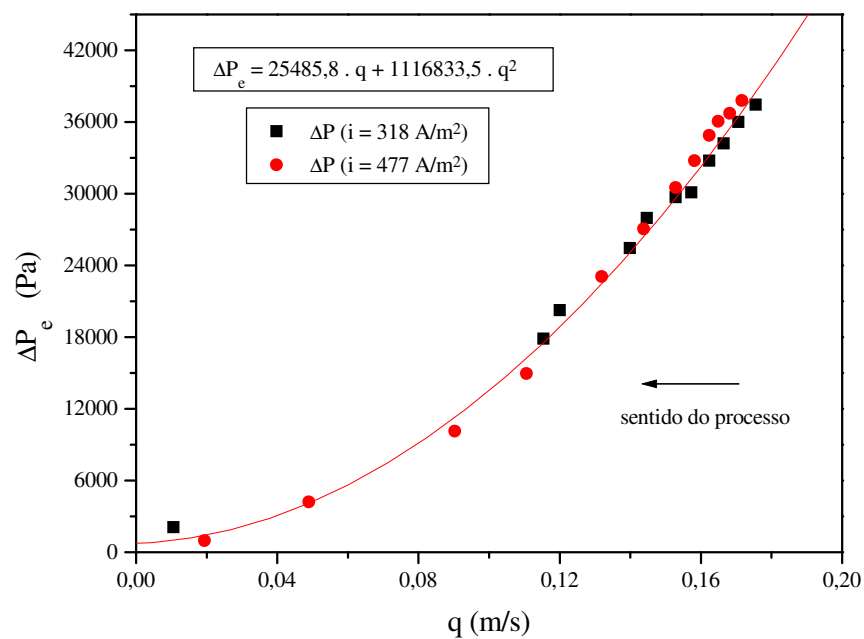
Os dados experimentais utilizados para a construção dos gráficos 4.22 a 4.24 estão tabelados no apêndice C.

Uma vez que se utilizou uma bomba centrífuga, cuja pressão no bocal de saída é constante, e a solução era descarregada no reservatório à pressão atmosférica, então a queda de pressão no sistema era constante. Logo,

$$\Delta P_s = \Delta P_{\text{leito}} + \Delta P_e \quad (17)$$

onde  $\Delta P_e$  corresponde à perda de carga na tubulação, válvulas, distribuidor, contra-eletrodo e tela alimentadora de corrente.

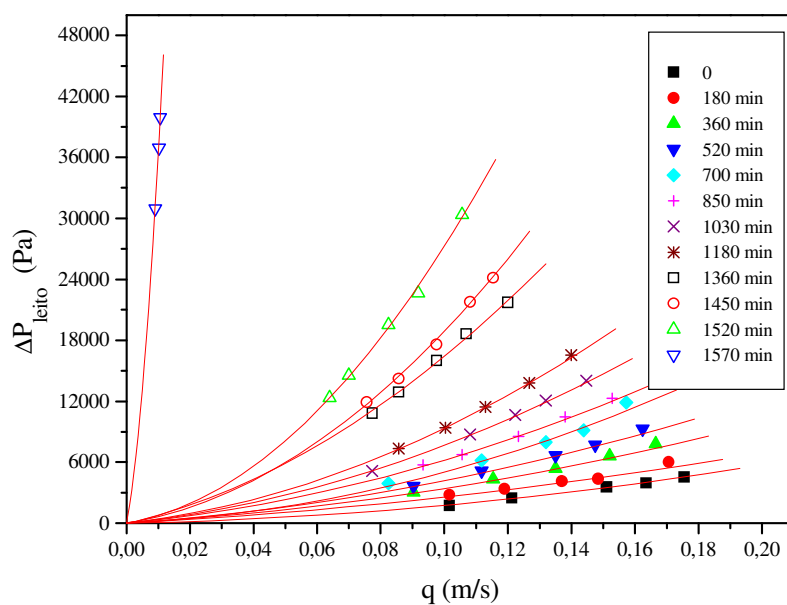
Diante disto, o conhecimento da perda de pressão no leito e também de  $\Delta P_s$  é possível calcular-se então a  $\Delta P_e$ , cuja variação em função da velocidade de escoamento está mostrada no gráfico da figura 4.25.



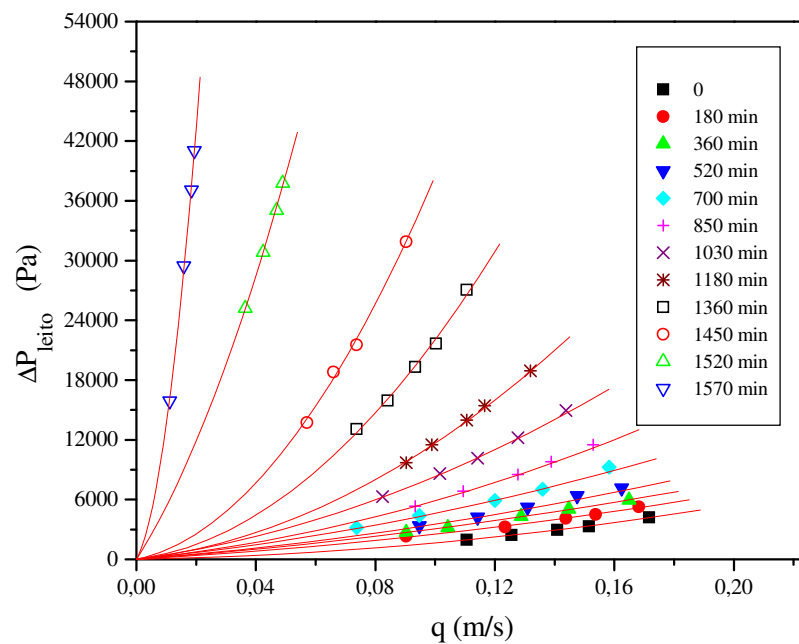
**Figura 4.25.** Queda de pressão nos elementos em função da velocidade de escoamento (os dados experimentais estão no apêndice B).

Como descrito no procedimento experimental, nos intervalos em que eram retiradas as amostras para análise de concentração eram também medidas as quedas de pressão no leito em função da velocidade de escoamento, tomando-se como hipótese que neste pequeno intervalo de medida a porosidade do eletrodo não variava significativamente. Desta forma foi possível determinarem-se as propriedades hidrodinâmicas do eletrodo ( $k$  e  $c$ ) quando este possuía determinada porosidade dentro do espaço de tempo em que o processo ocorria.

Os gráficos das figuras 4.26 e 4.27 mostram a queda de pressão no leito em função da velocidade de escoamento para determinados tempos de processamento e para as duas densidades de corrente estudadas e verificam-se nestas figuras que novamente a equação de Forchheimer se aplica ao sistema, mesmo quando este estava operando com baixa velocidade de escoamento e baixa porosidade.



**Figura 4.26.** Queda de pressão no leito em função da velocidade de escoamento para determinado tempo do processo. Densidade de corrente aplicada:  $318 \text{ A/m}^2$ .

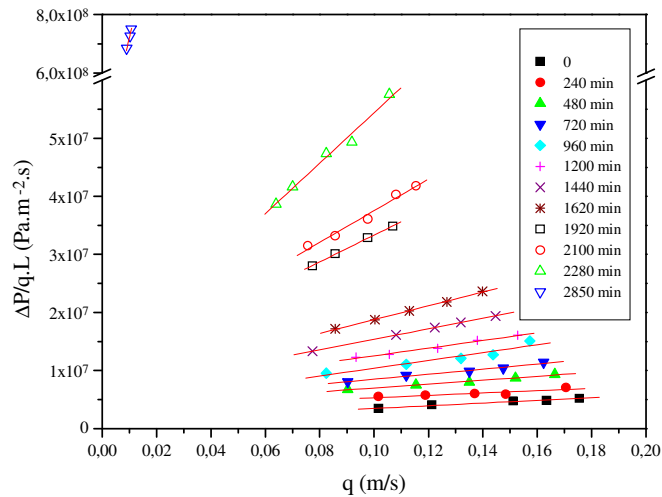


**Figura 4.27.** Queda de pressão no leito em função da velocidade de escoamento para determinado tempo do processo. Densidade de corrente aplicada:  $477 \text{ A/m}^2$ .

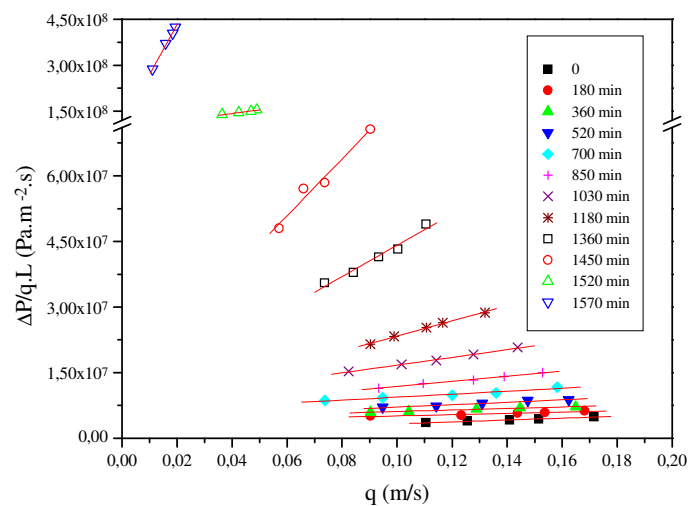
Como para cada tempo de processamento é possível o cálculo da porosidade média do eletrodo pela equação 15, então será possível determinarem-se a permeabilidade e o fator  $c$  em função da porosidade.

Fazendo-se o ajuste linear dos gráficos da figura 4.28.a e 4.28.b pode-se determinar os coeficientes lineares  $A$  e os angulares  $B$  através dos quais é possível então o cálculo de  $k(\epsilon)$  e  $c(\epsilon)$  utilizando-se as equações 7 e 8.

Os valores calculados de  $k$  e  $c$  para cada densidade de corrente estão mostrados posteriormente na tabela 4.5, juntamente com os valores de porosidade, que foram calculados utilizando-se os resultados cinéticos abaixo mostrados.



(a)

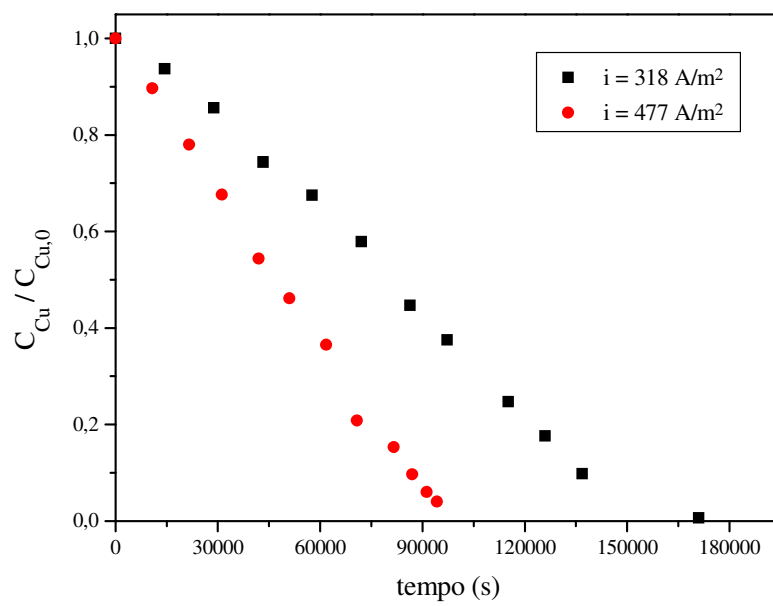


(b)

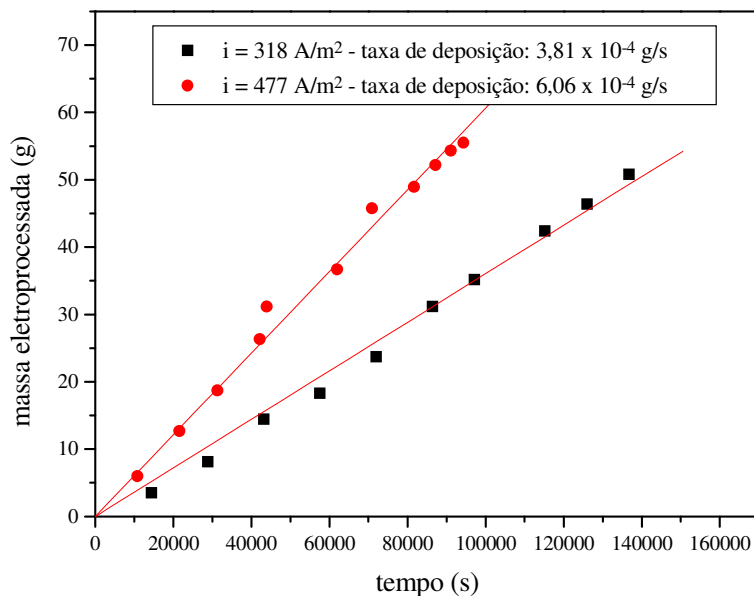
**Figura 4.28.**  $\frac{\Delta P}{q.L}$  em função de  $q$ . (a)  $i = 318 \text{ A/m}^2$ ; (b)  $i = 477 \text{ A/m}^2$ .



Os resultados de cinética de reação obtidos estão mostrados nos gráficos das figuras 4.29 e 4.30.



**Figura 4.29.** Taxa de declínio da concentração de íons cobre em função do tempo de operação tendo como parâmetro a densidade de corrente.



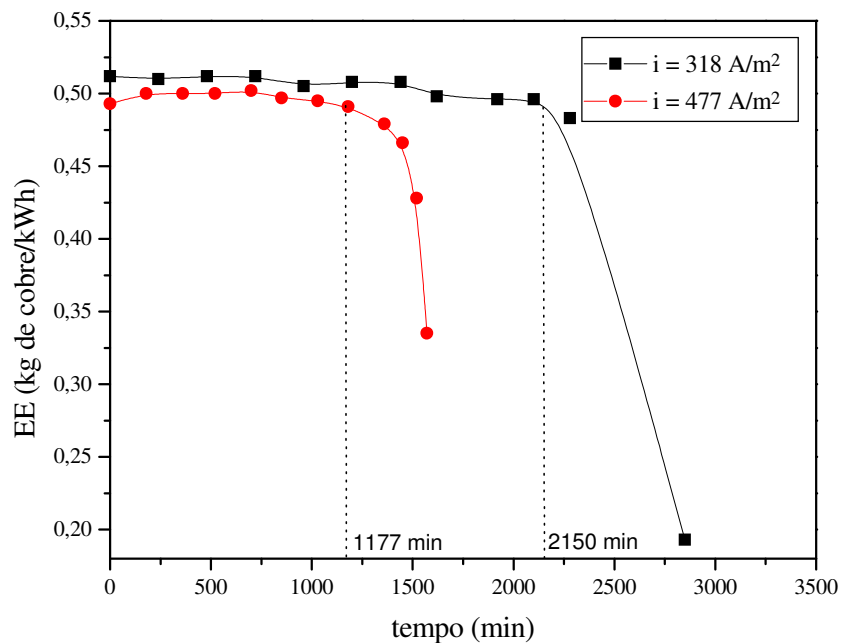
**Figura 4.30.** Massa de cobre eletroprocessada em função do tempo de operação tendo como parâmetro a densidade de corrente aplicada.

Um fato interessante que chama a atenção é que a taxa de deposição foi praticamente constante, não sendo portanto influenciada pela diminuição da vazão ao longo do tempo.

As eficiências de corrente encontradas nos experimentos hidrodinâmicos foram altas, de 94,2% e 98,2% para as densidades de corrente de 318 e 477 A/m<sup>2</sup>, respectivamente. A eficiência energética variou muito pouco na maior parte do experimento, porém ao final deste a EE diminuiu bruscamente devido principalmente ao aumento cada vez maior da queda de potencial no leito. Os gráficos de eficiência energética em função do tempo de operação para as duas densidades de corrente aplicadas estão mostradas na figura 4.31 e seus valores estão mostrados na tabela 4.4.

**Tabela 4.4.** Valores de eficiência energética em função do tempo.

| $i = 318 \text{ A/m}^2$ |                   | $i = 477 \text{ A/m}^2$ |                   |
|-------------------------|-------------------|-------------------------|-------------------|
| tempo (min)             | EE (kg cobre/kWh) | tempo (min)             | EE (kg cobre/kWh) |
| 0                       | 0,512             | 0                       | 0,493             |
| 240                     | 0,510             | 180                     | 0,500             |
| 480                     | 0,512             | 360                     | 0,500             |
| 720                     | 0,512             | 520                     | 0,500             |
| 960                     | 0,505             | 700                     | 0,502             |
| 1200                    | 0,508             | 850                     | 0,497             |
| 1440                    | 0,508             | 1030                    | 0,495             |
| 1620                    | 0,498             | 1180                    | 0,491             |
| 1920                    | 0,496             | 1360                    | 0,479             |
| 2100                    | 0,496             | 1450                    | 0,466             |
| 2280                    | 0,483             | 1520                    | 0,428             |
| 2850                    | 0,193             | 1570                    | 0,335             |



**Figura 4.31.** Eficiência energética em função do tempo de operação.

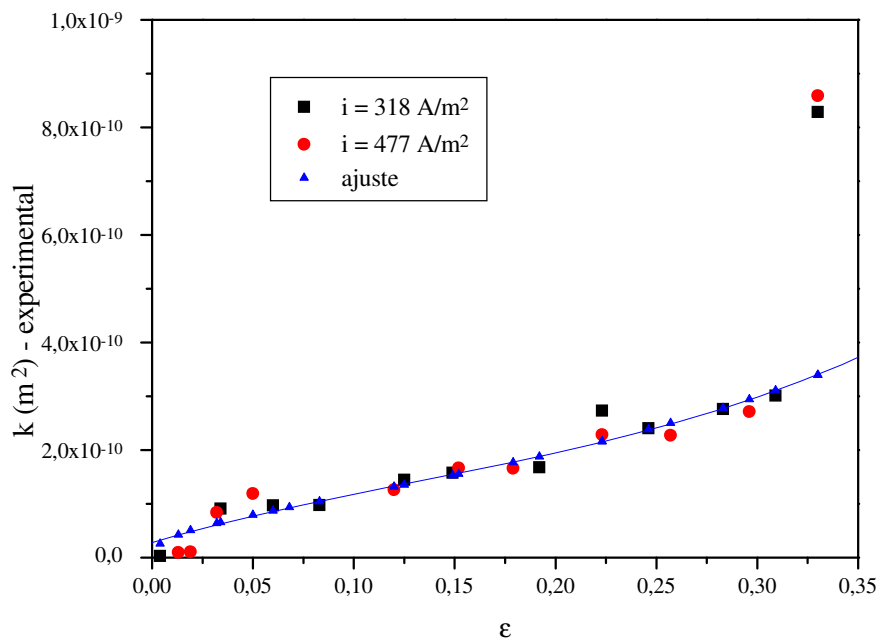
Verifica-se no gráfico da figura 4.31 que a eficiência energética diminui lentamente ao longo do processo até determinado ponto em que a queda se torna vertiginosa. A diminuição brusca da eficiência energética começa, para ambos os casos, depois que aproximadamente 75% do tempo total do processo já se passou.

Os valores dos pontos experimentais de queda de pressão em função da velocidade de escoamento utilizados na construção dos gráficos das figuras 4.26 a 4.28 e também os dados de concentração, massa depositada e queda de potencial no leito em função do tempo de operação estão todos tabelados no apêndice C.

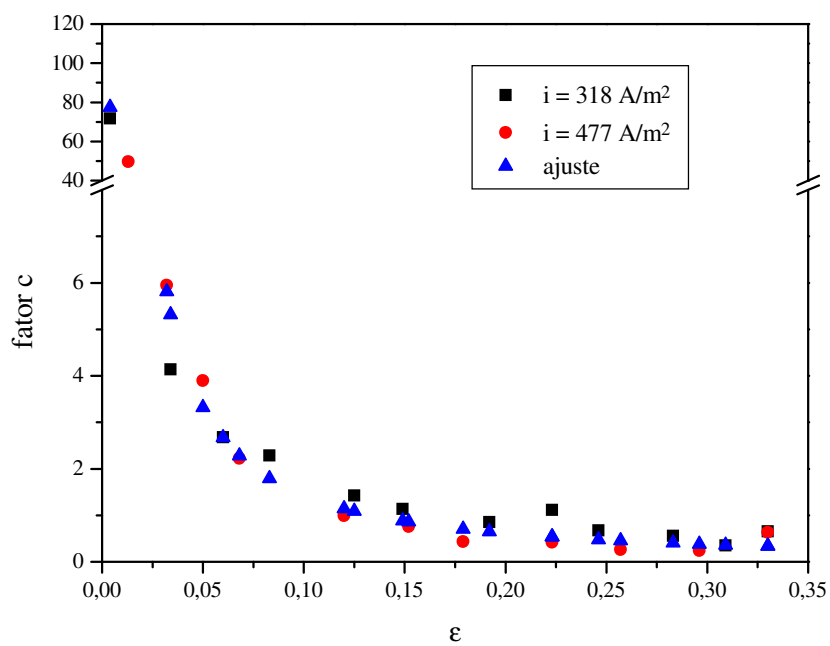
Os valores mostrados na tabela 4.5 mostram os valores de permeabilidade e fator  $c$  em função da porosidade. Estes dados foram utilizados para a construção dos gráficos das figuras 4.32 e 4.33 que seguem logo abaixo da tabela.

**Tabela 4.5.** Valores de permeabilidade e fator  $c$  em função da porosidade.

| $i = 318 \text{ A/m}^2$ |                                 |       | $i = 477 \text{ A/m}^2$ |                                 |       |
|-------------------------|---------------------------------|-------|-------------------------|---------------------------------|-------|
| $\epsilon$              | $k \times 10^{10} (\text{m}^2)$ | $c$   | $\epsilon$              | $k \times 10^{10} (\text{m}^2)$ | $c$   |
| 0,330                   | 8,287                           | 0,655 | 0,330                   | 8,592                           | 0,633 |
| 0,309                   | 3,014                           | 0,349 | 0,296                   | 2,715                           | 0,239 |
| 0,283                   | 2,761                           | 0,559 | 0,257                   | 2,275                           | 0,262 |
| 0,246                   | 2,407                           | 0,674 | 0,223                   | 2,288                           | 0,418 |
| 0,223                   | 2,731                           | 1,113 | 0,179                   | 1,659                           | 0,435 |
| 0,192                   | 1,680                           | 0,854 | 0,152                   | 1,667                           | 0,757 |
| 0,149                   | 1,576                           | 1,135 | 0,12                    | 1,263                           | 0,993 |
| 0,125                   | 1,448                           | 1,427 | 0,05                    | 1,192                           | 3,9   |
| 0,083                   | 0,977                           | 2,283 | 0,032                   | 0,840                           | 5,949 |
| 0,06                    | 0,969                           | 2,679 | 0,019                   | 0,105                           | 3,843 |
| 0,034                   | 0,909                           | 4,137 | 0,013                   | 0,093                           | 49,6  |
| 0,004                   | 0,031                           | 71,7  | -                       | -                               | -     |



**Figura 4.32.** Permeabilidade do eletrodo em função da porosidade.



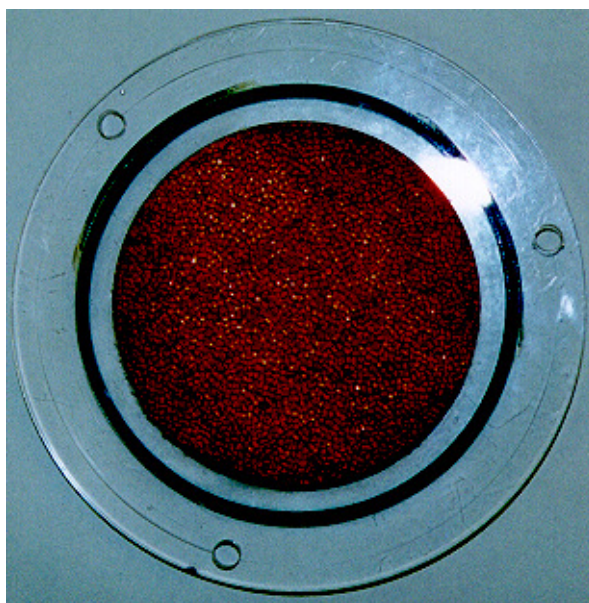
**Figura 4.33.** Fator c de Forchheimer em função da porosidade.

Da mesma forma que ocorreu nos experimentos cinéticos anteriores, verificou-se que a deposição ocorreu preferencialmente na superfície superior das partículas próximas ao contra-eletrodo. Cabe ainda ressaltar que para as espessuras de 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0 cm verificou-se que as partículas sinterizaram-se somente numa espessura de aproximadamente 5 milímetros enquanto o restante do leito permaneceu inativo ou então com uma taxa de reação bastante baixa de tal forma que não ocasionou a sinterização das partículas.

Analisando-se as fotos das figuras 4.34.a. e 4.34.b fica claro que o fechamento do eletrodo de 0,5 cm que comprometeu seu funcionamento ocorreu somente na superfície superior próxima ao contra-eletrodo, enquanto que na região inferior em contato com o alimentador de corrente verificou-se que as partículas sinterizaram-se, porém a porosidade praticamente não se alterou. Na medida que o processo se desenvolve nota-se também um aumento do depósito na direção vertical em direção ao contra-eletrodo.



(a)



(b)

**Figura 4.34.** Fotos do eletrodo ao final do experimento hidrodinâmico com  $i = 318 \text{ A/m}^2$ . (a) superfície próxima ao contra eletrodo; (b) superfície próxima à tela alimentadora de corrente.

A observação deste fenômeno também nos experimentos anteriores levou-nos a optar por trabalhar com o leito de 0,5 cm visando obter-se uma porosidade média mais representativa do sistema. O uso da equação 15 sustenta a hipótese de que a reação ocorre igualmente em todo o eletrodo, de maneira que a porosidade seria uniforme dentro deste. Entretanto isto não ocorre.

Apesar dos fatores acima, a equação 15 fornece de modo simples e objetivo uma maneira de se caracterizar a mudança estrutural do eletrodo em virtude do fechamento dos poros e cumpriu os objetivos deste trabalho quanto à caracterização do eletrodo em função do tempo de operação do sistema. Talvez o uso da palavra porosidade, na falta de uma que expresse realmente o ocorrido, não fosse adequada. Diante disto, estudos e testes visando a adequação de técnicas

para a medida da porosidade ao longo da espessura do leito estão sendo desenvolvidas pelo grupo de engenharia eletroquímica do DEQ/UFSCar com o intuito de uma caracterização real da matriz porosa quanto à distribuição de porosidade propriamente dita.

Diante do que ocorre na estrutura porosa do eletrodo verificou-se que a equação de Kozeni-Carman (eq. 13) não se aplica convenientemente a este sistema por falta de adequação.

Foi feito um ajuste da permeabilidade em função da porosidade não contemplando o valor inicial desta e obteve-se a seguinte equação de ajuste:

$$k(\epsilon) = 2,372 \times 10^{-10} \frac{\epsilon^{0,4}}{(1 - \epsilon)^2} \quad (18)$$

onde o valor da permeabilidade é dado em  $\text{m}^2$ . O ajuste dos pontos experimentais de permeabilidade em função da porosidade estão mostrados no gráfico da figura 4.32.

O ajuste para o fator c foi do tipo Ergun em que  $\alpha = 0,08654$  e  $n = 1,217$ .

Logo,

$$c(\epsilon) = \frac{0,08654}{\epsilon^{1,217}} \quad (19)$$

Verificou-se que k e c praticamente não sofreram influencia da densidade de corrente aplicada, sendo portanto as equações 18 e 19 são válidas para as densidades de corrente compreendidas entre os valores aqui estudados.

Supõe-se que o rápido decréscimo da permeabilidade do leito no momento inicial do processo se deva ao fato de que há um rápido bloqueio do eletrodo próximo à superfície superior do contra-eletrodo nos momentos iniciais e depois,



como há um grande crescimento do depósito na direção vertical, este fechamento dos poros não é tão intenso e portanto a diminuição da permeabilidade do leito não é tão brusca.

Uma vez conhecido o comportamento hidrodinâmico do leito procurou-se então relações funcionais que pudessem ser aplicadas ao projeto de reatores eletroquímicos que operem dentro dos valores de densidades de corrente estudados.

Voltando à equação 17 e escrevendo-a de forma expandida tem-se que

$$\Delta P_s = \left[ \frac{\mu \cdot L}{k(\varepsilon)} \cdot q + \frac{\rho \cdot c(\varepsilon) \cdot L}{\sqrt{k(\varepsilon)}} \cdot q^2 \right] + \left[ \xi_1 \cdot q + \xi_2 \cdot q^2 \right] \quad (20)$$

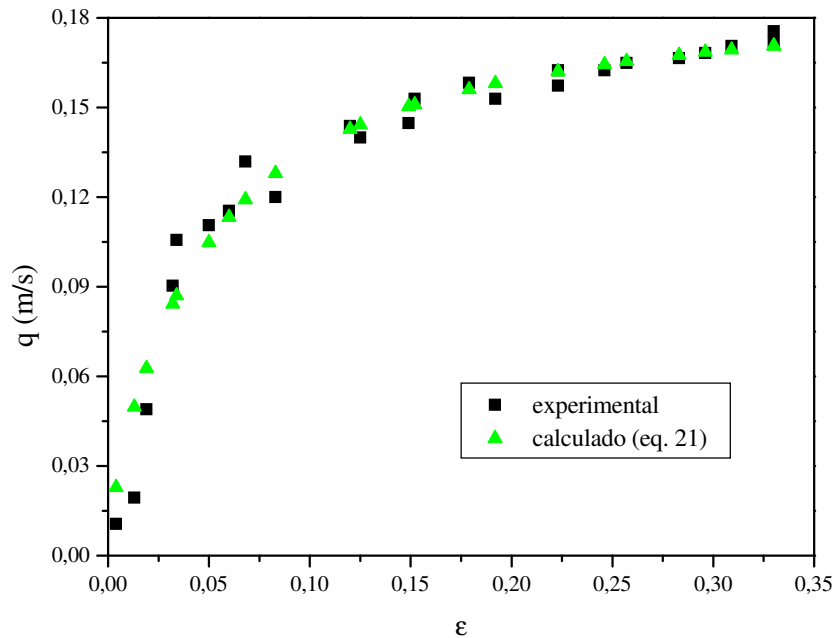
onde  $\Delta P_{\text{leito}} = \frac{\mu \cdot L}{k(\varepsilon)} \cdot q + \frac{\rho \cdot c(\varepsilon) \cdot L}{\sqrt{k(\varepsilon)}} \cdot q^2$  e  $\Delta P_e$  é representada por uma equação

quadrática do tipo  $\xi_1 \cdot q + \xi_2 \cdot q^2$  .

Rescrevendo a equação 20, tem-se:

$$\Delta P_s = \left[ \frac{\mu \cdot L}{k(\varepsilon)} + \xi_1 \right] \cdot q + \left[ \frac{\rho \cdot c(\varepsilon) \cdot L}{\sqrt{k(\varepsilon)}} + \xi_2 \right] \cdot q^2 \quad (21)$$

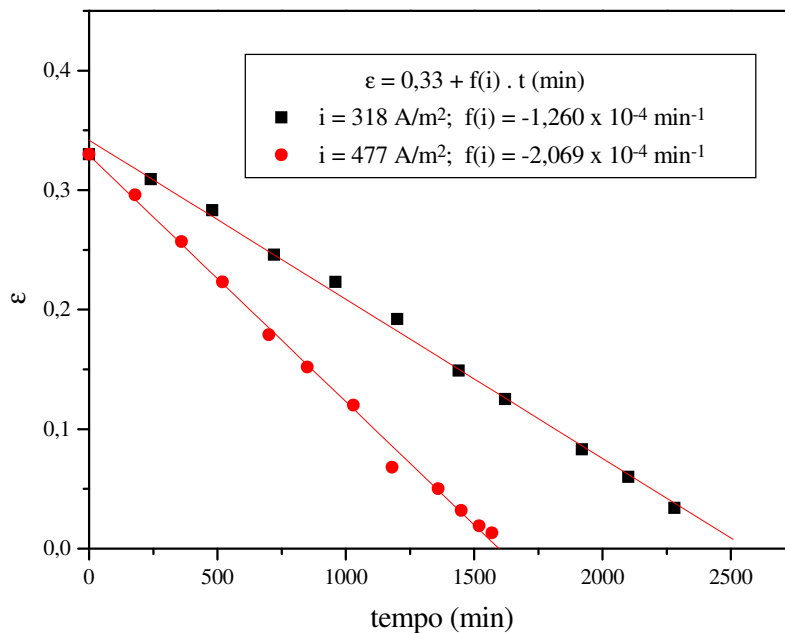
Os valores de  $k(\varepsilon)$  e  $c(\varepsilon)$  podem ser calculados pelas equações de ajuste 18 e 19, respectivamente. Os valores das constantes  $\xi_1$  e  $\xi_2$  dependem somente da velocidade de escoamento uma vez que o sistema hidráulico esteja estabelecido. Os valores destas constantes foram obtidos pelo ajuste quadrático dos pontos experimentais mostrados na figura 4.25 e correspondem a  $\xi_1 = 24486$  e  $\xi_2 = 1.116.833$ .



**Figura 4.35.** Velocidade de escoamento em função da porosidade do eletrodo.

O gráfico da figura 4.35 mostra a diminuição da velocidade de escoamento em função da diminuição da porosidade. Além dos pontos experimentais, também está representado na figura 4.35 a velocidade como função da porosidade calculados pela equação 21 em conjunto com as equações 18 e 19. Verifica-se que esta equação é realmente muito representativa para o sistema.

Diante destes resultados surge a indagação de qual deveria ser o tempo operacional adequado do sistema quando é fornecida determinada densidade de corrente. Em busca desta resposta é apresentado subsequente um procedimento utilizando-se como variável decisória a eficiência energética e a velocidade de escoamento (ou de forma mais indireta a vazão).



**Figura 4.36.** Porosidade em função do tempo de operação.

O gráfico da figura 4.36 mostra a porosidade em função do tempo. A equação que representa cada um destes gráficos é do tipo:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 + f(i) \cdot t \quad (22)$$

Fazendo-se o ajuste linear dos pontos experimentais de porosidade em função do tempo obtêm-se os coeficientes lineares  $f(i)$  em função de cada densidade de corrente estudada. Como são apenas dois os pontos optou-se por representá-los por uma reta devido ao fato de que a eficiência de corrente é praticamente a mesma nos dois experimentos e a porosidade ser função da massa eletroprocessada. Devido a este fator acredita-se que este ajuste linear é representativo da função  $f(i)$  entre o intervalo de densidades de corrente estudado.

Logo,

$$f(i) = 3,58 \times 10^{-5} - 5,088 \times 10^{-7} \cdot i \quad (23)$$

onde  $f(i)$  esta em  $\text{min}^{-1}$  e  $i$  em  $\text{A/m}^2$ .

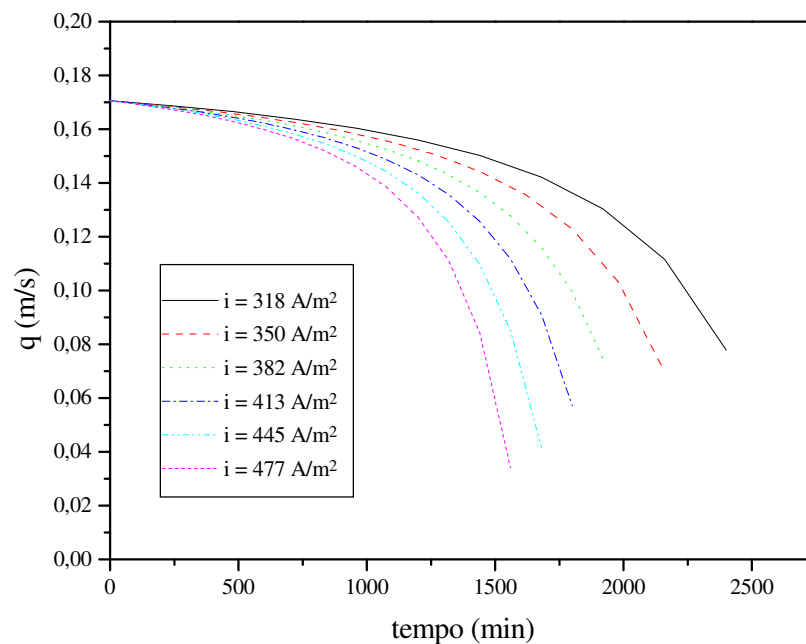
Substituindo-se a equação 23 na equação 22 obtém-se

$$\varepsilon = 0,33 + \left[ 3,58 \times 10^{-5} - 5,088 \times 10^{-7} \cdot i \right] \cdot t \quad (24)$$

onde  $t$  está em minutos.

Assim sendo, é possível então a estimativa da velocidade pela equação 21 uma vez que se conheça a densidade de corrente. Este cálculo está simulado na figura 4.37, onde estão representadas as velocidades de escoamento em função do tempo tendo-se como parâmetro diversas densidades de corrente.

Para se estabelecer o tempo que o sistema deverá funcionar de modo adequado deve-se procurar um critério para determiná-lo.



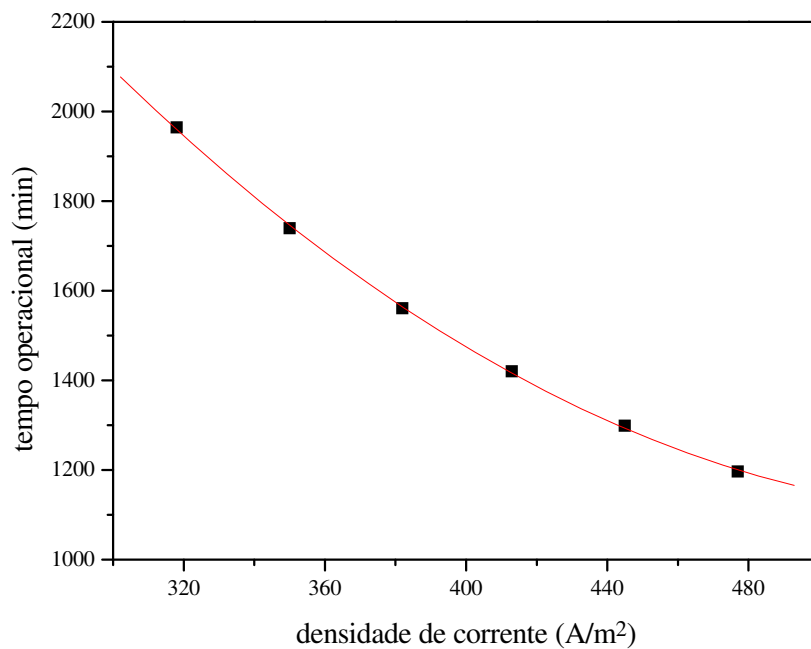
**Figura 4.37.** Velocidade de escoamento em função do tempo operacional.

Uma vez que o sistema opera a eficiência praticamente constante e independentemente da vazão então este parâmetro não poderá ser utilizado, pois quanto a ele o sistema poderia ser funcional até vazão próxima a zero uma vez que toda carga fornecida é consumida pela reação de eletrodeposição. Entretanto, quando analisamos a eficiência de corrente constata-se que existe um ponto a determinada vazão em que a eficiência energética sofre uma queda brusca fazendo com que o consumo energético aumente demasiadamente, implicando na inviabilidade econômica de se trabalhar a EE menores (vide figura 4.31).

Outro ponto que torna desinteressante a condução do processo até vazões muito baixas é a implicação de maiores custos com o sistema de refrigeração pois ocorrerá o aumento da temperatura do eletrólito devido à dissipação viscosa promovida pelo bombeamento e pelo escoamento do fluido pelo eletrodo com baixa porosidade.

O critério adotado foi portanto o da eficiência energética. Da análise dos gráficos da figura 4.31 observa-se que até 75% do tempo operacional total, para as duas densidades de corrente estudadas, a eficiência energética se mantém num patamar em que não há uma diminuição drástica de seu valor.

Uma vez determinado o tempo operacional total pela equação 25 ou pelos gráficos da figura 4.37, que correspondem ao tempo em que  $q \rightarrow 0$ , é possível então a construção do gráfico 4.38 que mostra o tempo no qual será operado o reator (correspondendo à 75% do tempo operacional total) em função da densidade de corrente aplicada ao mesmo.



**Figura 4.38.** Tempo operacional em função da densidade de corrente.

A equação 26 que representa o gráfico da figura 4.38.

$$t_{op} = \frac{1.964.197}{i^{1,2}} \quad (25)$$

onde o tempo está em minutos e a densidade de corrente em A/m<sup>2</sup>.

Os desvio máximo da equação 26 com relação ao tempo operacional determinado experimentalmente foi de 8,7% para  $i = 318 \text{ A/m}^2$  e o desvio mínimo foi de 1,9% para  $i = 477 \text{ A/m}^2$ .

## **CAPÍTULO 5**

### **CONCLUSÕES**

Diante dos resultados obtidos neste trabalho a respeito do reator de leito fixo nas condições operacionais e constitutivas a ele impostas pode-se chegar às seguintes conclusões:

- Constatou-se que realmente o leito fixo é um reator que pode apresentar alta eficiência de corrente (próximas a 100%) quando operado em algumas condições particulares: pequenas espessura (menores que 1,0 cm) e baixas densidades de corrente (iguais ou inferiores a  $477 \text{ A/m}^2$ );

- O leito fixo opera a eficiências de corrente constantes até concentrações da ordem de 100 ppm, a partir da qual esta começa a diminuir sensivelmente;
- Quanto à cinética de deposição conclui-se que apesar do aumento da densidade de corrente propiciar um aumento da taxa de deposição, quando avaliamos o seu efeito pela ótica da eficiência de corrente e eficiência energética verifica-se que não é viável o uso de altas densidades de corrente pois uma grande parcela das cargas elétricas fornecidas se deslocam para reações paralelas;
- O aumento da espessura do leito fixo além de causar a diminuição da taxa de deposição para uma mesma densidade de corrente aplicada também pode fazer com que o cobre da matriz porosa se dissolva (em condições de baixa densidade de corrente) fazendo com que a concentração deste no eletrólito aumente quando o desejado é justamente o contrário;
- Apesar do aumento da densidade de corrente para leitos de espessuras de 3,0 e 4,0 cm ocasionar um aumento da eficiência de corrente, mesmo assim ao se atingir o valor máximo para esta variável constata-se que seu valor ainda é menor do que os encontrados para o leito de 1,0 cm;
- O aumento da densidade de corrente a níveis superiores a  $477 \text{ A/m}^2$  fez com que surgisse um depósito metálico pulverulento. À medida que se aumentava a densidade de corrente este depósito tornava-se cada vez mais presente;
- A análise qualitativa do depósito pulverulento revelou a presença de não só cobre metálico, mas também óxido de cobre I;
- Verificou-se que não há uma distribuição uniforme da reação dentro do eletrodo. A reação ocorre principalmente na superfície superior das partículas próximas ao contra eletrodo, fazendo com que este se comporte praticamente



como um eletrodo plano com exceção das rugosidade e saliências que as partículas proporcionam. Diante disto a hipótese feita para a equação 15 não é válida;

- Do estudo hidrodinâmico conclui-se que, ao contrário do que se esperava, a diminuição da vazão do eletrólito em função da diminuição da porosidade de eletrodo não causou uma diminuição da eficiência de corrente do processo ao longo do tempo de operação. Quanto à eficiência energética esta permanece num patamar praticamente constante até determinado tempo em que começa a decair rapidamente devido ao aumento da queda de potencial no leito;

- A rápida diminuição da permeabilidade no início do processo se deve principalmente ao efeito da rápida deposição de metal nos momentos iniciais sobre a superfície do eletrodo próxima ao contra-eletrodo. No decorrer do processo verifica-se que o depósito cresce preferencialmente na direção vertical (no sentido do contra-eletrodo) fazendo então com que a permeabilidade decaia mais lentamente;

- O aumento do fator  $c$  no final do processo se deve ao aumento das forças inerciais ocasionado pela diminuição da área de passagem do fluido;

- A diminuição da espessura do leito fixo para a realização dos experimentos hidrodinâmicos não teve efeito sobre a eficiência de corrente do mesmo. Contudo, observou-se a existência de um pequeno depósito na tela alimentadora de corrente, o que não foi observado nos experimentos cinéticos com espessuras de leito maiores;

- Verificou-se que é interessante operar o sistema até tempos de processamento correspondentes a 75% do tempo total do processo pois a partir daí a eficiência energética vai se tornando rapidamente menor;

## **CAPÍTULO 6**

### **SUGESTÕES**

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

- Mapeamento do sobrepotencial de eletrodo em várias posições do leito fixo e para diversas alturas deste. De posse dos perfis de sobrepotencial é possível então determinarem-se as regiões ativas quanto à deposição de cobre (sobrepotencial negativo) e também identificar regiões em que estejam ocorrendo reações anódicas (sobrepotenciais positivos) de dissolução da matriz porosa;

- Realizar-se este experimento utilizando-se outros tamanhos e tipos de partículas, tais como carvão ativado, grafite e carbono vítreo reticulado para verificar o comportamento do sistema quando à sua eficiência de corrente e eficiência energética, relacionando-as então com os resultados deste trabalho e caracterizando o sistema quanto à forma, condutividade e dimensão das partículas.
- Estudar outras variáveis, como por exemplo a concentração de ácido no eletrólito, visando a diminuição do limite de 100 ppm em que o sistema opera a eficiência de corrente constante;
- Realizar uma análise quantitativa do depósito pulverulento formado e estudar a viabilidade econômica e operacional de se produzir um depósito contendo óxido de cobre I;
- Estudar o efeito do aumento de escala propondo um projeto adequado tanto do ponto de vista cinético, hidrodinâmico e construtivo utilizando também eletrólitos reais;
- Desenvolver uma técnica para a determinação da porosidade do leito longo da espessura deste.

### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- ARGONDIZO, A. Eletrodeposição de cobre em leito vórtice. São Carlos, UFSCar, 1996. 104 p. (Dissertação).
- BRASIL Leis, decretos, etc. Meio ambiente: alteração do decreto 8468 de 8/9/76. São Paulo, CETESB, s.d. 109p.

- CHU, A.K; FLEISCHMANN, M.; HILLS, G. J.; Packed bed electrodes. I. The electrochemical extraction of copper ions from dilute aqueous solutions. *J. of Applied Electrochemistry*, 4, 323-330, 1974.
- 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.
- LI, D. Y.; SZPUNAR, A Monte-Carlo simulation of the electrodeposition process. *J. of Electronic Materials*, 22, 6, 653-657, 1993.
- LINS, E.; GUBULIN, J. C. Eletrodeposição de metais pesados em leito fluidizado: estudo cinético. In: XXV CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS, São Carlos, 1997. Anais..., a publicar.
- MASSARANI, G. "Fluidodinâmica em sistemas particulados", 1ª ed., Editora UFRJ, Rio de Janeiro, 1997, 186 p.
- OLIVE, H.; LACOSTE, G. Application of volumetric electrodes to the recuperation of metals in industrial effluents - II. Design of an axial field flow through porous electrodes. *Electrochimica Acta*, 25, 1303-1308, 1980.
- PLETCHER, D.; WALSH, F. "Industrial Electrochemistry", 2ª ed., Chapman and Hall, Londres, 1990, 653 p.
- PLETCHER, D.; WALSH, F.; MILLINGTON, J. P. Reticulated vitreous carbon cathodes for metal ion removal from process streams. Part II: removal of copper (II) from acid sulphate media. *J. of Applied Electrochemistry*, 21, 667-671, 1991.
- 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, 1993, 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, 1994, p. 103-113.
- RAJESHWAR, K.; IBAÑEZ, J. G. "Environmental Electrochemistry", 1<sup>a</sup> ed., Academic Press, Londres, 1997.
- RODRIGUES, C.A.; ARGONDIZO, A.; GUBULIN, J. C. Estudo do comportamento cinético do leito vórtice na eletrodeposição de íons cobre em soluções diluídas. In: XXIV CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS, Uberlândia, 1996. Anais..., a publicar.
- RUOTOLO, L. A. M.; GUBULIN, J. T. Estudo cinético de um reator de leito fixo na eletrodeposição de íons cobre em soluções diluídas. In: XXV CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS, São Carlos, 1997. Anais..., a publicar.
- SCHEIDEGGER, A. E. "The physics of flow through porous media", 3<sup>a</sup> ed., University of Toronto Press, Canadá, 1974, 353 p.
- SHAKRE, M. E.; SALEH, M.M.; EL-ANADOULI, B. E.; ATEYA, B. G. Applications of porous flow-through electrodes. V. Electrowinning of zinc from flowing alkaline zincates at packed-bed electrodes. J. Electrochemistry Society, 141, 2, 441-447, 1994.
- SILVA, A. P. Eletrodeposição de cobre em leito fluidizado. São Carlos, UFSCar, 1996. 114 p. (Dissertação).

SIODA, R. E.; PIOTROWSKA, H. Flow-through electrode for the retention of copper.

*Electrochimica Acta*, 25, 331-334, 1980.

STANKOVIC, V. D.; LAZAREVIC, G.; WRAGG, A. A. Pressure drop behaviour in a

three-dimensional packed bed cell during copper deposition and hydrogen evolution. *J. of Applied Electrochemistry*, 25, 864-868, 1995.

STANKOVIC, V. D.; WRAGG, A. A. Modelling of time-dependent performance

criteria in a three-dimensional cell system during batch recirculation copper recovery. *J. of Applied Electrochemistry*, 25, 565-573, 1995.

# *APÊNDICES*

## APÊNDICE A

**DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS NO ESTUDO CINÉTICO**

A tabela A.1. mostra os dados cinéticos de concentração e massa eletroprocessada em função do tempo e eficiência de corrente utilizados para a construção dos gráficos das figuras 4.1 a 4.3.

Tabela A.1. Dados experimentais de concentração, massa eletroprocessada e eficiência de corrente em função do tempo para as quatro concentrações iniciais estudadas.

| <b>C<sub>Cu,0</sub> = 102,5 ppm</b> |                             |                           |               | <b>C<sub>Cu,0</sub> = 132,3 ppm</b> |                             |                           |               |
|-------------------------------------|-----------------------------|---------------------------|---------------|-------------------------------------|-----------------------------|---------------------------|---------------|
| <b>tempo (h)</b>                    | <b>C<sub>Cu</sub> (ppm)</b> | <b>m<sub>Cu</sub> (g)</b> | <b>EC (%)</b> | <b>tempo (h)</b>                    | <b>C<sub>Cu</sub> (ppm)</b> | <b>m<sub>Cu</sub> (g)</b> | <b>EC (%)</b> |
| 0                                   | 102,5                       | 0                         | 90,0          | 0                                   | 132,3                       | 0                         | 91,2          |
| 0,33                                | 92,1                        | 0,103                     | 86,0          | 0,33                                | 112,6                       | 0,197                     | 91,2          |
| 0,66                                | 77,3                        | 0,251                     | 68,6          | 0,66                                | 99,3                        | 0,330                     | 80,7          |
| 1                                   | 63,8                        | 0,386                     | 54,4          | 1                                   | 86,1                        | 0,462                     | 65,5          |
| 1,25                                | 53,7                        | 0,487                     | 45,9          | 1,5                                 | 63,4                        | 0,689                     | 48,2          |
| 1,5                                 | 44,4                        | 0,581                     | 38,6          | 1,75                                | 53,1                        | 0,792                     | 41,4          |
| 1,75                                | 36,6                        | 0,658                     | 32,6          | 2                                   | 44                          | 0,883                     | 35,5          |
| 2                                   | 28,4                        | 0,740                     | 27,4          | 2,33                                | 32,8                        | 0,995                     | 29,0          |
| 2,25                                | 21,2                        | 0,812                     | 23,1          | 2,66                                | 23,9                        | 1,084                     | 23,7          |
| 2,5                                 | 15,8                        | 0,867                     | 19,5          | 3                                   | 16,7                        | 1,156                     | 19,2          |
| 2,75                                | 11,5                        | 0,909                     | 16,4          | 3,33                                | 11,5                        | 1,208                     | 15,7          |
| 3,25                                | 5,6                         | 0,968                     | 11,6          | 3,66                                | 7,38                        | 1,249                     | 12,8          |
| 3,5                                 | 3,6                         | 0,988                     | 9,8           | 4                                   | 4,51                        | 1,277                     | 10,4          |
| 3,75                                | 2,3                         | 1,001                     | 8,3           | 4,5                                 | 2,72                        | 1,295                     | 7,6           |
| 4                                   | 1,6                         | 1,009                     | 7,0           | 5                                   | 1,64                        | 1,306                     | 5,6           |
| <b>C<sub>Cu,0</sub> = 218,6 ppm</b> |                             |                           |               | <b>C<sub>Cu,0</sub> = 420,2 ppm</b> |                             |                           |               |
| <b>tempo (h)</b>                    | <b>C<sub>Cu</sub> (ppm)</b> | <b>m<sub>Cu</sub> (g)</b> | <b>EC (%)</b> | <b>tempo (h)</b>                    | <b>C<sub>Cu</sub> (ppm)</b> | <b>m<sub>Cu</sub> (g)</b> | <b>EC (%)</b> |
| 0                                   | 218,6                       | 0                         | 89,1          | 0                                   | 420,2                       | 0                         | 90,7          |
| 0,33                                | 195,9                       | 0,227                     | 89,1          | 0,5                                 | 375,2                       | 0,450                     | 90,7          |



|      |       |       |      |      |       |       |      |
|------|-------|-------|------|------|-------|-------|------|
| 0,66 | 175,2 | 0,434 | 89,1 | 1    | 339,4 | 0,808 | 90,7 |
| 1    | 151,0 | 0,676 | 89,1 | 1,5  | 313,4 | 1,068 | 90,7 |
| 1,33 | 134,2 | 0,844 | 89,1 | 2    | 283,2 | 1,370 | 90,7 |
| 1,66 | 112,8 | 1,058 | 89,1 | 2,5  | 250,5 | 1,697 | 90,7 |
| 2    | 91,3  | 1,272 | 89,1 | 3    | 221,4 | 1,988 | 90,7 |
| 2,33 | 69,5  | 1,490 | 60,1 | 3,5  | 189,8 | 2,304 | 90,7 |
| 2,66 | 53,0  | 1,655 | 51,6 | 4    | 151,2 | 2,690 | 90,7 |
| 3    | 36,6  | 1,819 | 43,3 | 4,5  | 129,4 | 2,908 | 90,7 |
| 3,33 | 29,0  | 1,895 | 37,0 | 5    | 105,8 | 3,144 | 90,7 |
| 3,66 | 19,1  | 1,995 | 22,7 | 5,5  | 80,2  | 3,400 | 64,3 |
| 4    | 12,1  | 2,065 | 14,2 | 6    | 55,8  | 3,644 | 52,4 |
| 4,33 | 6,9   | 2,116 | 8,87 | 6,5  | 36,3  | 3,839 | 45,1 |
| 4,66 | 3,8   | 2,147 | 5,45 | 7    | 21,5  | 3,987 | 34,7 |
| 5    | 2,0   | 2,165 | 3,40 | 7,58 | 10,1  | 4,101 | 16,8 |
| 5,33 | 1,2   | 2,173 | 2,12 | 8    | 4,47  | 4,157 | 10,0 |
| 5,66 | 0,7   | 2,178 | 1,30 | 8,5  | 2,1   | 4,181 | 5,37 |
| 6    | 0,4   | 2,181 | 0,91 | 9    | 0,97  | 4,192 | 2,88 |
| 6,25 | 0,3   | 2,183 | 0,63 | 9,5  | 0,48  | 4,197 | 1,54 |
| 6,5  | 0,2   | 2,183 | 0,44 | 10   | 0,24  | 4,199 | 0,83 |
| 6,75 | 0,2   | 2,184 | 0,31 | -    | -     | -     | -    |

Os valores dos pontos experimentais utilizados para a construção dos gráficos das figuras 4.4 a 4.11 estão mostrados na tabela A.2.

Tabela A.2. Dados experimentais de concentração e massa eletroprocessada em função do tempo e de queda de potencial (valores médios) para os parâmetros espessura do leito fixo e densidade de corrente.

| <b>L = 1,0 cm</b>  |                             |                           |  |                             |                           |          |
|--|-----------------------------|---------------------------|--|-----------------------------|---------------------------|----------|
| <b>i = 159 A/m<sup>2</sup> ( I = 0,2 A )<br/>V = 1,95 volts</b>  |                             |                           | <b>i = 477 A/m<sup>2</sup> ( I = 0,6 A )<br/>=2,19 volts</b>     |                             |                           | <b>V</b> |
| <b>t (min)</b>   | <b>C<sub>Cu</sub> (ppm)</b> | <b>m<sub>Cu</sub> (g)</b> | <b>t (min)</b>   | <b>C<sub>Cu</sub> (ppm)</b> | <b>m<sub>Cu</sub> (g)</b> |          |
| 0  | 315,9                       | 0                         | 0  | 734,0                       | 0                         |          |
| 30   | 305,9                       | 0,12                      | 30   | 697,3                       | 0,4404                    |          |
| 63   | 296,1                       | 0,2376                    | 70   | 656,4                       | 0,9312                    |          |
| 100  | 289,1                       | 0,3216                    | 90   | 645,1                       | 1,0668                    |          |
| 120  | 281,2                       | 0,4164                    | 120  | 625,2                       | 1,3056                    |          |
| 150  | 273,5                       | 0,5088                    | 150  | 586,3                       | 1,7724                    |          |
| <b>i = 796 A/m<sup>2</sup> ( I = 1,0 A )<br/>V = 2,76 volts</b>  |                             |                           | <b>i = 1114 A/m<sup>2</sup> ( I = 1,4 A )<br/>V = 2,87 volts</b> |                             |                           |          |
| <b>t (min)</b>   | <b>C<sub>Cu</sub> (ppm)</b> | <b>m<sub>Cu</sub> (g)</b> | <b>t (min)</b>   | <b>C<sub>Cu</sub> (ppm)</b> | <b>m<sub>Cu</sub> (g)</b> |          |
| 0  | 583                         | 0                         | 0  | 462,3                       | 0                         |          |
| 20   | 552,5                       | 0,366                     | 20   | 409                         | 0,6396                    |          |
| 40   | 527,3                       | 0,6684                    | 40   | 372,8                       | 1,074                     |          |
| 60   | 502,1                       | 0,9708                    | 60   | 332,1                       | 1,5624                    |          |
| 80   | 462,1                       | 1,4508                    | 80   | 299,3                       | 1,956                     |          |
| 100  | 436,1                       | 1,7628                    | 100  | 253,3                       | 2,508                     |          |
| <b>L = 1,0 cm</b>  |                             |                           |  |                             |                           |          |
| <b>i = 1432 A/m<sup>2</sup> ( I = 1,8 A )<br/>V = 3,14 volts</b> |                             |                           | <b>i = 1751 A/m<sup>2</sup> ( I = 2,2 A )<br/>V = 3,10 volts</b> |                             |                           |          |

| <b>t (min)</b>                               | <b>C<sub>Cu</sub> (ppm)</b> | <b>m<sub>Cu</sub> (g)</b> | <b>t (min)</b>                               | <b>C<sub>Cu</sub> (ppm)</b> | <b>m<sub>Cu</sub> (g)</b> |
|--|-----------------------------|---------------------------|--|-----------------------------|---------------------------|
| 0  | 496,1                       | 0                         | 0  | 511,6                       | 0                         |
| 20   | 445,5                       | 0,6072                    | 15   | 464,5                       | 0,5652                    |
| 40   | 378,7                       | 1,4088                    | 30   | 410,1                       | 1,218                     |
| 60   | 321,5                       | 2,0952                    | 45   | 354,7                       | 1,8828                    |
| 90   | 246,9                       | 2,9904                    | 60   | 310,4                       | 2,4144                    |
| 100  | 228,5                       | 3,2112                    | 75   | 266                         | 2,9472                    |
| <b>i = 2069 A/m<sup>2</sup> ( I = 2,6 A)</b> |                             |                           | <b>i = 2387 A/m<sup>2</sup> ( I = 3,0 A)</b> |                             |                           |
| <b>V = 3,59 volts</b>                        |                             |                           | <b>V = 3,32 volts</b>                        |                             |                           |
| <b>t (min)</b>                               | <b>C<sub>Cu</sub> (ppm)</b> | <b>m<sub>Cu</sub> (g)</b> | <b>t (min)</b>                               | <b>C<sub>Cu</sub> (ppm)</b> | <b>m<sub>Cu</sub> (g)</b> |
| 0  | 316,7                       | 0                         | 0  | 632,3                       | 0                         |
| 10   | 281,6                       | 0,4212                    | 10   | 590,1                       | 0,5064                    |
| 20   | 243,6                       | 0,8772                    | 20   | 551,9                       | 0,9648                    |
| 30   | 210,6                       | 1,2732                    | 30   | 498                         | 1,6116                    |
| 35   | 192,2                       | 1,494                     | 40   | 453,5                       | 2,1456                    |
| 40   | 172,5                       | 1,7304                    | 50   | 419,3                       | 2,556                     |
| <b>i = 2706 A/m<sup>2</sup> ( I = 3,4 A)</b> |                             |                           | <b>V = 3,54 volts</b>                        |                             |                           |
| <b>t (min)</b>                               | <b>C<sub>Cu</sub> (ppm)</b> | <b>m<sub>Cu</sub> (g)</b> | <b>t (min)</b>                               | <b>C<sub>Cu</sub> (ppm)</b> | <b>m<sub>Cu</sub> (g)</b> |
| 0  | 495,7                       | 0                         | 30   | 362                         | 1,6044                    |
| 10   | 454                         | 0,5004                    | 40   | 315,1                       | 2,1672                    |
| 20   | 417,8                       | 0,9348                    | -  | -                           | -                         |
| <b>L = 2,0 cm</b>                            |                             |                           |  |                             |                           |

| <b><math>i = 159 \text{ A/m}^2</math> ( <math>I = 0,2 \text{ A}</math> )</b> |   |                                       | <b><math>i = 477 \text{ A/m}^2</math> ( <math>I = 0,6 \text{ A}</math> )</b>  |   |                                       |
|--|---|---------------------------------------|---|---|---------------------------------------|
| <b><math>V = 1,89 \text{ volts}</math></b>                                   |   |                                       | <b><math>V = 2,11 \text{ volts}</math></b>                                    |   |                                       |
| <b>t (min)</b>   | <b><math>C_{\text{Cu}}</math> (ppm)</b> | <b><math>m_{\text{Cu}}</math> (g)</b> | <b>t (min)</b>  | <b><math>C_{\text{Cu}}</math> (ppm)</b> | <b><math>m_{\text{Cu}}</math> (g)</b> |
| 0  | 1176,7                                  | 0                                     | 0   | 1351,3                                  | 0                                     |
| 30   | 1186,8                                  | -0,1212                               | 30  | 1344,3                                  | 0,084                                 |
| 60   | 1207,7                                  | -0,372                                | 60  | 1330,3                                  | 0,252                                 |
| 90   | 1221,5                                  | -0,5376                               | 90  | 1326                                    | 0,3036                                |
| 120  | 1229,5                                  | -0,6336                               | 120   | 1313,8                                  | 0,45                                  |
| -  | -                                       | -                                     | 150   | 1306,3                                  | 0,54                                  |
| <b><math>i = 796 \text{ A/m}^2</math> ( <math>I = 1,0 \text{ A}</math> )</b> |   |                                       | <b><math>i = 1114 \text{ A/m}^2</math> ( <math>I = 1,4 \text{ A}</math> )</b> |   |                                       |
| <b><math>V = 2,47 \text{ volts}</math></b>                                   |   |                                       | <b><math>V = 2,74 \text{ volts}</math></b>                                    |   |                                       |
| <b>t (min)</b>   | <b><math>C_{\text{Cu}}</math> (ppm)</b> | <b><math>m_{\text{Cu}}</math> (g)</b> | <b>t (min)</b>  | <b><math>C_{\text{Cu}}</math> (ppm)</b> | <b><math>m_{\text{Cu}}</math> (g)</b> |
| 0  | 1388,7                                  | 0                                     | 0   | 1271,7                                  | 0                                     |
| 30   | 1349                                    | 0,4764                                | 20  | 1225,3                                  | 0,5568                                |
| 60   | 1310,2                                  | 0,942                                 | 40  | 1210                                    | 0,7404                                |
| 90   | 1287,7                                  | 1,212                                 | 63  | 1158                                    | 1,3644                                |
| 123  | 1256,5                                  | 1,5864                                | 80  | 1124,5                                  | 1,7664                                |
| 150  | 1202,3                                  | 2,2368                                | 100   | 1098,8                                  | 2,0748                                |

---

**L = 2,0 cm**

---

| <b><math>i = 1432 \text{ A/m}^2</math> ( <math>I = 1,8 \text{ A}</math> )</b> |                             |                           | <b><math>i = 1751 \text{ A/m}^2</math> ( <math>I = 2,2 \text{ A}</math> )</b> |                             |                           |
|---|-----------------------------|---------------------------|---|-----------------------------|---------------------------|
| <b><math>V = 2,78 \text{ volts}</math></b>                                    |                             |                           | <b><math>V = 2,97 \text{ volts}</math></b>                                    |                             |                           |
| <b>t (min)</b>  | <b>C<sub>Cu</sub> (ppm)</b> | <b>m<sub>Cu</sub> (g)</b> | <b>t (min)</b>  | <b>C<sub>Cu</sub> (ppm)</b> | <b>m<sub>Cu</sub> (g)</b> |
| 0   | 630,7                       | 0                         | 0   | 496,6                       | 0                         |
| 10  | 604,8                       | 0,3108                    | 5   | 489,9                       | 0,0804                    |
| 20  | 590                         | 0,4884                    | 10  | 468,7                       | 0,3348                    |
| 30  | 554,6                       | 0,9132                    | 15  | 447,2                       | 0,5928                    |
| 40  | 530,4                       | 1,2036                    | 20  | 435,5                       | 0,7332                    |
| 50  | 496,6                       | 1,6092                    | -   | -                           | -                         |
| <b><math>i = 2069 \text{ A/m}^2</math> ( <math>I = 2,6 \text{ A}</math> )</b> |                             |                           | <b><math>i = 2387 \text{ A/m}^2</math> ( <math>I = 3,0 \text{ A}</math> )</b> |                             |                           |
| <b><math>V = 3,30 \text{ volts}</math></b>                                    |                             |                           | <b><math>V = 3,63 \text{ volts}</math></b>                                    |                             |                           |
| <b>t (min)</b>  | <b>C<sub>Cu</sub> (ppm)</b> | <b>m<sub>Cu</sub> (g)</b> | <b>t (min)</b>  | <b>C<sub>Cu</sub> (ppm)</b> | <b>m<sub>Cu</sub> (g)</b> |
| 0   | 946,7                       | 0                         | 0   | 669,2                       | 0                         |
| 15  | 893,7                       | 0,636                     | 10  | 634,2                       | 0,42                      |
| 34  | 825,7                       | 1,452                     | 20  | 588,3                       | 0,9708                    |
| 45  | 781,7                       | 1,98                      | 30  | 551,7                       | 1,41                      |
| 60  | 731,2                       | 2,586                     | 40  | 498                         | 2,0544                    |
| 75  | 663                         | 3,4044                    | 50  | 449,6                       | 2,6352                    |
| <b><math>i = 2706 \text{ A/m}^2</math> ( <math>I = 3,4 \text{ A}</math> )</b> |                             |                           | <b><math>V = 3,47 \text{ volts}</math></b>                                    |                             |                           |
| <b>t (min)</b>  | <b>C<sub>Cu</sub> (ppm)</b> | <b>m<sub>Cu</sub> (g)</b> | <b>t (min)</b>  | <b>C<sub>Cu</sub> (ppm)</b> | <b>m<sub>Cu</sub> (g)</b> |
| 0   | 403,1                       | 0                         | 30  | 264,8                       | 1,6596                    |
| 10  | 348                         | 0,6612                    | 35  | 246,8                       | 1,8756                    |
| 20  | 305,1                       | 1,176                     | 40  | 221,9                       | 2,1744                    |

| <b>L = 3,0 cm</b>                           |                             |                           |  |                             |                           |
|---|-----------------------------|---------------------------|--|-----------------------------|---------------------------|
| <b>i = 159 A/m<sup>2</sup> ( I = 0,2 A)</b> |                             |                           | <b>i = 477 A/m<sup>2</sup> ( I = 0,6 A)</b>  |                             |                           |
| <b>V = 1,92 volts</b>                       |                             |                           | <b>V = 2,38 volts</b>                        |                             |                           |
| <b>t (min)</b>                              | <b>C<sub>Cu</sub> (ppm)</b> | <b>m<sub>Cu</sub> (g)</b> | <b>t (min)</b>                               | <b>C<sub>Cu</sub> (ppm)</b> | <b>m<sub>Cu</sub> (g)</b> |
| 0   | 302,3                       | 0                         | 0  | 264,2                       | 0                         |
| 30  | 319,3                       | -0,204                    | 30   | 258,5                       | 0,0684                    |
| 60  | 335,8                       | -0,402                    | 60   | 247,3                       | 0,2028                    |
| 90  | 364                         | -0,7404                   | 90   | 236,7                       | 0,33                      |
| 120   | 396,8                       | -1,134                    | 120  | 229,8                       | 0,4128                    |
| <b>i = 796 A/m<sup>2</sup> ( I = 1,0 A)</b> |                             |                           | <b>i = 1114 A/m<sup>2</sup> ( I = 1,4 A)</b> |                             |                           |
| <b>V = 2,56 volts</b>                       |                             |                           | <b>V = 2,89 volts</b>                        |                             |                           |
| <b>t (min)</b>                              | <b>C<sub>Cu</sub> (ppm)</b> | <b>m<sub>Cu</sub> (g)</b> | <b>t (min)</b>                               | <b>C<sub>Cu</sub> (ppm)</b> | <b>m<sub>Cu</sub> (g)</b> |
| 0   | 695,5                       | 0                         | 0  | 901,5                       | 0                         |
| 20  | 680,5                       | 0,18                      | 20   | 860,5                       | 0,492                     |
| 40  | 666,3                       | 0,3504                    | 45   | 849,8                       | 0,6204                    |
| 60  | 648,5                       | 0,564                     | 60   | 828,8                       | 0,8724                    |
| 80  | 642,3                       | 0,6384                    | 80   | 794,6                       | 1,2828                    |
| 100   | 630,2                       | 0,7836                    | 100  | 771,7                       | 1,5576                    |

---

**L = 3,0 cm**

---

| <b><math>i = 1432 \text{ A/m}^2</math> ( <math>I = 1,8 \text{ A}</math> )</b> |                             |                           | <b><math>i = 1751 \text{ A/m}^2</math> ( <math>I = 2,2 \text{ A}</math> )</b> |                             |                           |
|---|-----------------------------|---------------------------|---|-----------------------------|---------------------------|
| <b><math>V = 3,10 \text{ volts}</math></b>                                    |                             |                           | <b><math>V = 3,74 \text{ volts}</math></b>                                    |                             |                           |
| <b>t (min)</b>  | <b>C<sub>Cu</sub> (ppm)</b> | <b>m<sub>Cu</sub> (g)</b> | <b>t (min)</b>  | <b>C<sub>Cu</sub> (ppm)</b> | <b>m<sub>Cu</sub> (g)</b> |
| 0   | 474,4                       | 0                         | 0   | 632,7                       | 0                         |
| 20  | 437                         | 0,4488                    | 20  | 591,3                       | 0,4968                    |
| 40  | 398,7                       | 0,9084                    | 40  | 557,8                       | 0,8988                    |
| 60  | 355,2                       | 1,4304                    | 60  | 486,7                       | 1,752                     |
| 80  | 322,2                       | 1,8264                    | 80  | 434,8                       | 2,3748                    |
| 100   | 284,3                       | 2,2812                    | 100   | 395,8                       | 2,8428                    |
| <b><math>i = 2069 \text{ A/m}^2</math> ( <math>I = 2,6 \text{ A}</math> )</b> |                             |                           | <b><math>i = 2387 \text{ A/m}^2</math> ( <math>I = 3,0 \text{ A}</math> )</b> |                             |                           |
| <b><math>V = 4,11 \text{ volts}</math></b>                                    |                             |                           | <b><math>V = 4,88 \text{ volts}</math></b>                                    |                             |                           |
| <b>t (min)</b>  | <b>C<sub>Cu</sub> (ppm)</b> | <b>m<sub>Cu</sub> (g)</b> | <b>t (min)</b>  | <b>C<sub>Cu</sub> (ppm)</b> | <b>m<sub>Cu</sub> (g)</b> |
| 0   | 854                         | 0                         | 0   | 1031,5                      | 0                         |
| 15  | 825,2                       | 0,3456                    | 20  | 968,2                       | 0,7596                    |
| 30  | 780,3                       | 0,8844                    | 30  | 932,3                       | 1,1904                    |
| 45  | 721,6                       | 1,5888                    | 40  | 892                         | 1,674                     |
| 60  | 672,3                       | 2,1804                    | 50  | 865,2                       | 1,9956                    |
| 75  | 621,2                       | 2,7936                    | -   | -                           | -                         |
| <b><math>i = 2706 \text{ A/m}^2</math> ( <math>I = 3,4 \text{ A}</math> )</b> |                             |                           | <b><math>V = 5,20 \text{ volts}</math></b>                                    |                             |                           |
| <b>t (min)</b>  | <b>C<sub>Cu</sub> (ppm)</b> | <b>m<sub>Cu</sub> (g)</b> |   |                             |                           |
| 0   | 741                         | 0                         |   |                             |                           |
| 10  | 701,9                       | 0,4692                    |   |                             |                           |
| 20  | 657,1                       | 1,0068                    |   |                             |                           |
| 30  | 624,1                       | 1,4028                    |   |                             |                           |

| <b>L = 4,0 cm</b>                           |                             |                           |  |                             |                           |
|---|-----------------------------|---------------------------|--|-----------------------------|---------------------------|
| <b>i = 159 A/m<sup>2</sup> ( I = 0,2 A)</b> |                             |                           | <b>i = 477 A/m<sup>2</sup> ( I = 0,6 A)</b>  |                             |                           |
| <b>V = 1,90 volts</b>                       |                             |                           | <b>V = 2,24 volts</b>                        |                             |                           |
| <b>t (min)</b>                              | <b>C<sub>Cu</sub> (ppm)</b> | <b>m<sub>Cu</sub> (g)</b> | <b>t (min)</b>                               | <b>C<sub>Cu</sub> (ppm)</b> | <b>m<sub>Cu</sub> (g)</b> |
| 0   | 545,3                       | 0                         | 0  | 826,7                       | 0                         |
| 30  | 585,7                       | -0,4848                   | 30   | 855                         | -0,3396                   |
| 60  | 616,3                       | -0,852                    | 60   | 876,5                       | -0,5976                   |
| 90  | 635,8                       | -1,086                    | 90   | 902,5                       | -0,9096                   |
| 120   | 666,3                       | -1,452                    | 120  | 924,4                       | -1,1724                   |
| 150   | 714,8                       | -2,034                    | -  | -                           | -                         |
| <b>i = 796 A/m<sup>2</sup> ( I = 1,0 A)</b> |                             |                           | <b>i = 1114 A/m<sup>2</sup> ( I = 1,4 A)</b> |                             |                           |
| <b>V = 2,53 volts</b>                       |                             |                           | <b>V = 2,99 volts</b>                        |                             |                           |
| <b>t (min)</b>                              | <b>C<sub>Cu</sub> (ppm)</b> | <b>m<sub>Cu</sub> (g)</b> | <b>t (min)</b>                               | <b>C<sub>Cu</sub> (ppm)</b> | <b>m<sub>Cu</sub> (g)</b> |
| 0   | 951,3                       | 0                         | 0  | 744,8                       | 0                         |
| 30  | 968,9                       | -0,2112                   | 20   | 731,7                       | 0,1572                    |
| 60  | 980                         | -0,3444                   | 43   | 708                         | 0,4416                    |
| 90  | 991,3                       | -0,48                     | 80   | 676,8                       | 0,816                     |
| 120   | 1002                        | -0,6084                   | 100  | 660,3                       | 1,014                     |



| <b>L = 4,0 cm</b>                            |                             |                           |  |                             |                           |
|--|-----------------------------|---------------------------|--|-----------------------------|---------------------------|
| <b>i = 1432 A/m<sup>2</sup> ( I = 1,8 A)</b> |                             |                           | <b>i = 1751 A/m<sup>2</sup> ( I = 2,2 A)</b> |                             |                           |
| <b>V = 3,23 volts</b>                        |                             |                           | <b>V = 3,00 volts</b>                        |                             |                           |
| <b>t (min)</b>                               | <b>C<sub>Cu</sub> (ppm)</b> | <b>m<sub>Cu</sub> (g)</b> | <b>t (min)</b>                               | <b>C<sub>Cu</sub> (ppm)</b> | <b>m<sub>Cu</sub> (g)</b> |
| 0  | 656                         | 0                         | 0  | 502,4                       | 0                         |
| 20   | 609,5                       | 0,558                     | 20   | 469,9                       | 0,39                      |
| 40   | 582                         | 0,888                     | 40   | 421,1                       | 0,9756                    |
| 60   | 570,3                       | 1,0284                    | 50   | 405,9                       | 1,158                     |
| 80   | 533,3                       | 1,4724                    | 60   | 384,9                       | 1,41                      |
| 100  | 520,2                       | 1,6296                    | 70   | 365,9                       | 1,638                     |
| <b>i = 2069 A/m<sup>2</sup> ( I = 2,6 A)</b> |                             |                           | <b>i = 2387 A/m<sup>2</sup> ( I = 3,0 A)</b> |                             |                           |
| <b>V = 3,61 volts</b>                        |                             |                           | <b>V = 4,66 volts</b>                        |                             |                           |
| <b>t (min)</b>                               | <b>C<sub>Cu</sub> (ppm)</b> | <b>m<sub>Cu</sub> (g)</b> | <b>t (min)</b>                               | <b>C<sub>Cu</sub> (ppm)</b> | <b>m<sub>Cu</sub> (g)</b> |
| 0  | 853,2                       | 0                         | 0  | 773,7                       | 0                         |
| 30   | 751,2                       | 1,224                     | 10   | 729,7                       | 0,528                     |
| 45   | 725                         | 1,5384                    | 20   | 697                         | 0,9204                    |
| 60   | 680,7                       | 2,07                      | 30   | 678,3                       | 1,1448                    |
| 75   | 635,2                       | 2,616                     | 40   | 668                         | 1,2684                    |
| -  | -                           | -                         | 50   | 622,7                       | 1,812                     |
| <b>i = 2706 A/m<sup>2</sup> ( I = 3,4 A)</b> |                             |                           | <b>V = 4,56 volts</b>                        |                             |                           |
| <b>t (min)</b>                               | <b>C<sub>Cu</sub> (ppm)</b> | <b>m<sub>Cu</sub> (g)</b> | <b>t (min)</b>                               | <b>C<sub>Cu</sub> (ppm)</b> | <b>m<sub>Cu</sub> (g)</b> |
| 0  | 623,7                       | 0                         | 30   | 536,3                       | 1,0488                    |
| 10   | 584,8                       | 0,4668                    | 40   | 495,8                       | 1,5348                    |
| 20   | 549,9                       | 0,8856                    | 50   | 459,3                       | 1,9728                    |

## **APÊNDICE B**

### **EXPERIMENTO HIDRODINÂMICO: PERDA DE CARGA NA TELA ALIMENTADORA DE CORRENTE**

#### **1. Procedimento experimental e tratamento dos dados**

Uma vez que as posições de tomada de pressão no leito utilizado para os experimentos de hidrodinâmica incluíam o leito fixo e a tela alimentadora de aço inoxidável foram feitos alguns experimentos para se determinar a perda de pressão ocasionada somente pela tela, pois a variável de interesse era somente a perda de pressão no leito fixo.

O procedimento experimental adotada para a determinação da queda de pressão através da tela consistiu em se medir a queda de pressão em função da vazão para três diferentes espessuras de leito: 0,5 ; 1,0 e 1,5 cm. Utilizou-se água para a realização destes experimentos.

Uma vez inseridas as partículas no leito de maneira a se obter a espessura desejada a bomba então era acionada e a válvula da linha principal totalmente aberta, enquanto a válvula do by-pass permaneceu o tempo todo fechada. Media-se então, através dos manômetros de mercúrio, a queda de pressão no leito e a vazão de água tanto para a válvula totalmente aberta quanto para posições intermediárias que proporcionavam diferentes vazões.

A equação que descreve a queda de pressão do leito fixo e da tela juntos em função da velocidade de escoamento é da forma quadrática do tipo Forchheimer, mostrada na equação B1.

$$\Delta P = \left[ \frac{\mu \cdot L}{k} + \frac{\mu \cdot l}{k'} \right] \cdot q + \left[ \frac{\rho \cdot c \cdot L}{\sqrt{k}} + \frac{\rho \cdot c' \cdot l}{\sqrt{k'}} \right] \cdot q^2 \quad (\text{B1})$$

onde

$l$  = espessura da tela (m);

$k'$  = permeabilidade da tela ( $\text{m}^2$ );

$c'$  = fator  $c$  de Forchheimer para a tela (adimensional).

fazendo,

$$\frac{\mu}{k} = c_1$$

$$\frac{\mu \cdot l}{k'} = c_2$$

$$\frac{\rho \cdot c}{\sqrt{k}} = c_3$$

$$\frac{\rho \cdot c' \cdot l}{\sqrt{k'}} = c_4$$

onde  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$  e  $c_4$  são constantes. Desta forma, a equação B1 é da seguinte forma:

$$\Delta P = [c_1 \cdot L + c_2] q + [c_3 \cdot L + c_4] \cdot q^2 \quad (\text{B2})$$

onde os coeficientes de ajuste da equação B2 são:

$$c_1 \cdot L + c_2 = a \quad (\text{B3})$$

e

$$c_3 \cdot L + c_4 = b \quad (\text{B4})$$

Fazendo-se então o ajuste da curva dos valores de  $\Delta P$  em função de  $q$  é possível obter-se os valores dos coeficientes "a" e "b" para cada espessura do leito.

Portanto, construindo-se o gráfico dos coeficientes "a" em função da espessura do leito obtém-se então o valor da constante  $c_2$ , que corresponde ao coeficiente linear da reta formada (equação B3)

Da mesma forma, construindo-se o gráfico dos coeficientes "b" em função da espessura do leito obtém-se o valor da constante  $c_4$ , que também corresponde ao coeficiente linear da reta formada (equação B4).

Através deste procedimento encontram-se então as constantes necessárias para saber-se a equação da queda de pressão em função da velocidade de escoamento somente para a tela isolada.

$$\Delta P_{\text{tela}} = \frac{\mu \cdot l}{k'} \cdot q + \frac{\rho \cdot c' \cdot l}{\sqrt{k'}} \cdot q^2 \quad (\text{B5})$$

ou seja,

$$\frac{\Delta P_{\text{tela}}}{q} = c_2 + c_4 \cdot q \quad (\text{B6})$$

## 2. Resultados

Os dados experimentais de queda de pressão no leito em função da velocidade de escoamento para as três espessuras de leito estudadas estão mostrados na tabela B.1. Estes dados para a tela foram obtidos antes que qualquer experimento de eletrodeposição fosse realizado.

Após a realização dos dois experimentos cinéticos verificou-se visualmente que houve deposição na tela de aço inoxidável utilizada como alimentador de corrente. Ainda que a deposição de cobre na tela houvesse sido muito pouca resolveu-se realizar novamente o experimento para avaliar se a perda

de carga na tela ao final dos experimentos hidrodinâmicos havia sofrido um aumento significativo. Os dados experimentais de queda de pressão em função da vazão, para a tela final estão mostrados na tabela B.2.

Os gráficos de  $\Delta P$  em função de  $q$  para a tela inicial e final são mostrados nas figuras B.1 e B.2, respectivamente. Os valores dos coeficientes lineares (a) e angulares (b) destas retas estão na tabela B.3.

Tabela B1. Dados experimentais de queda de pressão em função da velocidade de escoamento para a tela inicial.

| <b>L = 0,5 cm</b> |                                   | <b>L = 1,0 cm</b> |                                   | <b>L = 1,5 cm</b> |                                   |
|-------------------|-----------------------------------|-------------------|-----------------------------------|-------------------|-----------------------------------|
| <b>q (m/s)</b>    | <b><math>\Delta P</math> (Pa)</b> | <b>q (m/s)</b>    | <b><math>\Delta P</math> (Pa)</b> | <b>q (m/s)</b>    | <b><math>\Delta P</math> (Pa)</b> |
| 0,1610            | 3828,1                            | 0,1585            | 5808,1                            | 0,1607            | 8448,2                            |
| 0,1488            | 3432,1                            | 0,1497            | 5412,1                            | 0,1480            | 7392,2                            |
| 0,1395            | 3036,1                            | 0,1423            | 5016,1                            | 0,1412            | 6996,2                            |
| 0,1305            | 2640,1                            | 0,1284            | 4224,1                            | 0,1253            | 5808,1                            |
| 0,1115            | 2376,1                            | 0,1139            | 3696,1                            | 0,1054            | 4422,1                            |
| 0,0838            | 1584,0                            | 0,0958            | 2904,1                            | 0,0904            | 3630,1                            |
| 0,0657            | 1056,0                            | 0,0805            | 2376,1                            | 0,0767            | 2640,1                            |
| 0                 | 0                                 | 0,0581            | 1320,0                            | 0,0542            | 1518,0                            |
| -                 | -                                 | 0                 | 0                                 | 0,0000            | 0,0                               |

Tabela B2. Dados experimentais de queda de pressão em função da velocidade de escoamento para a tela final.

| L = 0,5 cm |                 | L = 1,0 cm |                 | L = 1,5 cm |                 |
|------------|-----------------|------------|-----------------|------------|-----------------|
| q (m/s)    | $\Delta P$ (Pa) | q (m/s)    | $\Delta P$ (Pa) | q (m/s)    | $\Delta P$ (Pa) |
| 0,1635     | 3630,1          | 0,1551     | 6468,2          | 0,1627     | 10428,3         |
| 0,1551     | 3432,1          | 0,1470     | 5808,1          | 0,1458     | 8646,2          |
| 0,1479     | 3168,1          | 0,1305     | 4884,1          | 0,1365     | 7788,2          |
| 0,1345     | 2640,1          | 0,1000     | 3432,1          | 0,1226     | 6732,2          |
| 0,1174     | 2310,1          | 0,0822     | 2574,1          | 0,1039     | 5016,1          |
| 0,1026     | 2046,1          | 0,0697     | 2046,1          | 0,0904     | 4224,1          |
| 0,0838     | 1584,0          | 0,0520     | 1320,0          | 0,0788     | 3366,1          |
| 0,0735     | 1320,0          | 0,0435     | 792,0           | 0,0626     | 2574,1          |
| 0,0593     | 792,0           | 0,0000     | 0,0             | 0,0511     | 1848,0          |
| 0          | 0               | -          | -               | 0          | 0               |

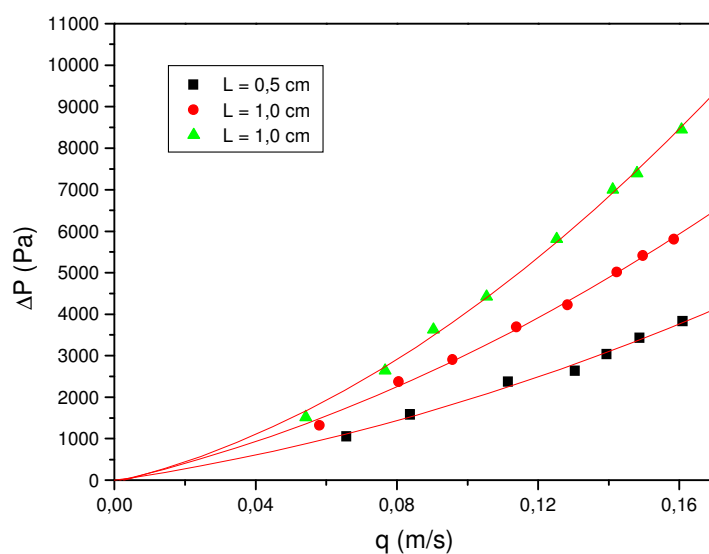


Figura B.1.  $\Delta P$  em função de  $q$  para o leito + tela inicial.

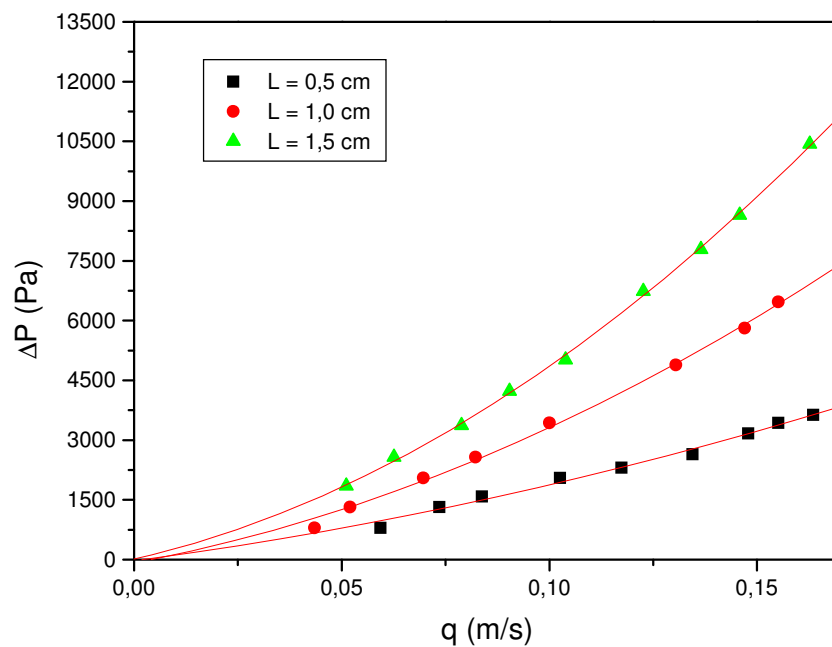
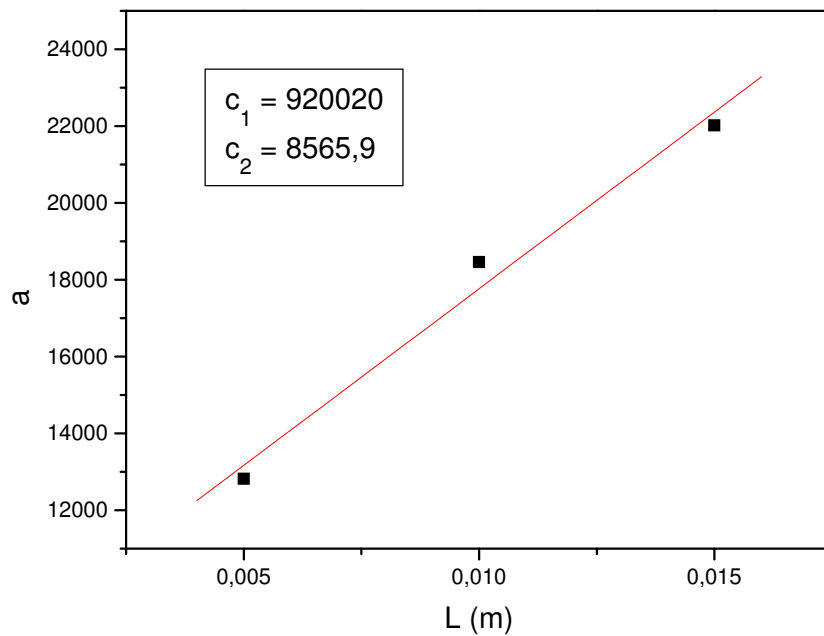
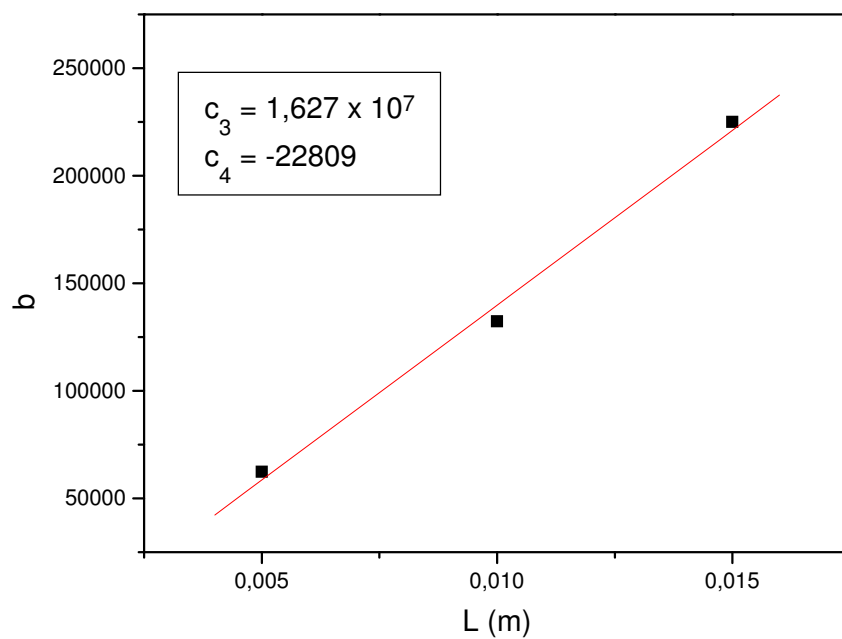


Figura B.2.  $\Delta P$  em função de  $q$  para o leito + tela final.

Tabela B.3. Valores dos coeficientes  $a$  e  $b$  dos gráficos das figuras B.1 e B.2.

| L (cm) | tela inicial |          | tela final |          | valores médios |          |
|--------|--------------|----------|------------|----------|----------------|----------|
|        | a            | b        | a          | b        | a              | b        |
| 0,5    | 12446,9      | 69141,1  | 13189,6    | 55455,5  | 12818,3        | 62298,3  |
| 1,0    | 19158,6      | 112036,1 | 17764,9    | 152527,3 | 18461,7        | 132281,6 |
| 1,5    | 19881,6      | 206212,6 | 24164,8    | 243555,1 | 22023,2        | 224883,8 |

Com os valores médios de  $a$  e  $b$  em função da espessura do leito foram construídos, respectivamente, os gráficos das figuras B.3 e B.4.

Figura B.3. Valores médios de  $a$  em função da espessura do leito fixo.Figura B.4. Valores médios de  $b$  em função da espessura do leito fixo.



Diante dos resultados obtidos, a equação que representa a queda de pressão média em função da velocidade de escoamento está representada na equação B7.

$$\Delta P_{\text{tela}} = 8565,9 \times q - 22809 \times q^2 \quad 0 < q < 0,18 \text{ m/s} \quad (\text{B7})$$

Os valores de  $\Delta P_{\text{tela}}$  calculados pela equação B7 foram subtraídos dos valores de queda de pressão medidos nos experimentos de hidrodinâmica. Os valores de  $q$  devem estar em m/s para que os valores de  $\Delta P_{\text{tela}}$  estejam em Pascal.

Os gráficos da figura B.5 mostram os valores das quedas de pressão no leito em função da velocidade de escoamento para as espessuras de leito estudadas e para a tela no início e no final dos experimentos hidrodinâmicos.

Como houve uma pequena diferença entre os valores de queda de pressão em função da velocidade para a tela no início e no final, optou-se por utilizar um valor médio.

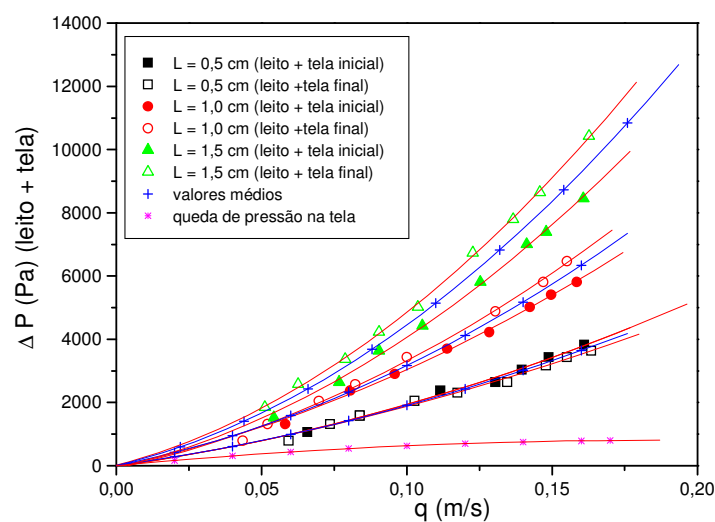


Figura B.5. Queda de pressão em função da velocidade de escoamento para as espessuras de leito estudadas e para a tela no início e no final.

Os valores de queda de pressão em função da velocidade de escoamento somente para o leito fixo de 0,5 cm, ou seja, subtraída a perda de pressão na tela, estão mostrados na tabela B4.

Tabela B4. Valores de queda de pressão em função da velocidade de escoamento para o leito de 0,5 cm.

| <b>tela inicial</b> |                                   | <b>tela final</b> |                                   |
|---------------------|-----------------------------------|-------------------|-----------------------------------|
| <b>q (m/s)</b>      | <b><math>\Delta P</math> (Pa)</b> | <b>q (m/s)</b>    | <b><math>\Delta P</math> (Pa)</b> |
| 0,161               | 3040,2                            | 0,1551            | 5688,4                            |
| 0,1488              | 2662,4                            | 0,147             | 5041,8                            |
| 0,1395              | 2285,1                            | 0,1305            | 4154,8                            |
| 0,1305              | 1910,8                            | 0,1000            | 2803,7                            |
| 0,1115              | 1704,6                            | 0,0822            | 2024,2                            |
| 0,0838              | 1026,4                            | 0,0697            | 1559,6                            |
| 0,0657              | 591,5                             | 0,052             | 936,4                             |
| 0                   | 0                                 | 0,0435            | 462,7                             |
| -                   | -                                 | 0                 | 0                                 |

## APÊNDICE C

### DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS NO ESTUDO HIDRODINÂMICO

A tabela C.1 mostra os valores de queda de pressão em função da velocidade de escoamento para cada intervalo de tempo em que eram retiradas amostras para análise de concentração. Esses dados foram utilizados para a construção dos gráficos das figuras 4.26 a 4.28, através dos quais foram determinados os valores de permeabilidade e fator  $c$  para o sistema.

Tabela C.1. Dados experimentais de queda de pressão em função da velocidade de escoamento para os diferentes de operação e também para as duas densidades de corrente utilizadas. Observação: já estão descontadas as perdas de pressão causadas pela tela.

| <b><math>i = 318 \text{ A/m}^2</math></b> |  |   |  |   |  |
|---|--|---|--|---|--|
| <b><math>t = 0</math></b>                 |  | <b><math>t = 240 \text{ min}</math></b> |  | <b><math>t = 480 \text{ min}</math></b> |  |
| <b><math>q \text{ (m/s)}</math></b>       | <b><math>\Delta P_{\text{leito}} \text{ (Pa)}</math></b> | <b><math>q \text{ (m/s)}</math></b>     | <b><math>\Delta P_{\text{leito}} \text{ (Pa)}</math></b> | <b><math>q \text{ (m/s)}</math></b>     | <b><math>\Delta P_{\text{leito}} \text{ (Pa)}</math></b> |
| 0,1755                                    | 4545   | 0,1706                                  | 6000   | 0,1665                                  | 7786   |
| 0,1635                                    | 3961   | 0,1484                                  | 4379   | 0,152                                   | 6617   |
| 0,1511                                    | 3582   | 0,1370                                  | 4138   | 0,135                                   | 5397   |
| 0,1212                                    | 2465   | 0,1189                                  | 3396   | 0,1154                                  | 4331   |
| 0,1016                                    | 1741   | 0,1016                                  | 2797   | 0,0903                                  | 3042   |

| <b>t = 720 min</b>  |   | <b>t = 960 min</b>  |   | <b>t = 1200 min</b> |   |
|---------------------|---|---------------------|---|---------------------|---|
| <b>q (m/s)</b>      | <b><math>\Delta P_{leito}</math> (Pa)</b> | <b>q (m/s)</b>      | <b><math>\Delta P_{leito}</math> (Pa)</b> | <b>q (m/s)</b>      | <b><math>\Delta P_{leito}</math> (Pa)</b> |
| 0,1624              | 9242                                      | 0,1573              | 11889                                     | 0,1529              | 12291                                     |
| 0,1475              | 7681                                      | 0,1438              | 9140                                      | 0,1380              | 10472                                     |
| 0,1350              | 6651                                      | 0,1319              | 7979                                      | 0,1234              | 8530                                      |
| 0,1118              | 5135                                      | 0,1118              | 6191                                      | 0,1056              | 6742                                      |
| 0,0903              | 3636                                      | 0,0824              | 3936                                      | 0,0933              | 5735                                      |
| <b>t = 1440 min</b> |   | <b>t = 1620 min</b> |   | <b>t = 1920 min</b> |   |
| <b>q (m/s)</b>      | <b><math>\Delta P_{leito}</math> (Pa)</b> | <b>q (m/s)</b>      | <b><math>\Delta P_{leito}</math> (Pa)</b> | <b>q (m/s)</b>      | <b><math>\Delta P_{leito}</math> (Pa)</b> |
| 0,1447              | 14022                                     | 0,1399              | 16540                                     | 0,1200              | 21741                                     |
| 0,1319              | 12071                                     | 0,1267              | 13801                                     | 0,1069              | 18617                                     |
| 0,1223              | 10645                                     | 0,1130              | 11467                                     | 0,0976              | 16013                                     |
| 0,1081              | 8712                                      | 0,1003              | 9402                                      | 0,0857              | 12897                                     |
| 0,0773              | 5150                                      | 0,0857              | 7353                                      | 0,0773              | 10826                                     |
| <b>t = 2100 min</b> |   | <b>t = 2280 min</b> |   | <b>t = 2850 min</b> |   |
| <b>q (m/s)</b>      | <b><math>\Delta P_{leito}</math> (Pa)</b> | <b>q (m/s)</b>      | <b><math>\Delta P_{leito}</math> (Pa)</b> | <b>q (m/s)</b>      | <b><math>\Delta P_{leito}</math> (Pa)</b> |
| 0,1154              | 24131                                     | 0,1056              | 30370                                     | 0,0106              | 39911                                     |
| 0,1081              | 21781                                     | 0,0918              | 22638                                     | 0,0102              | 36911                                     |
| 0,0976              | 17597                                     | 0,0824              | 19513                                     | 0,0090              | 30911                                     |
| 0,0857              | 14217                                     | 0,0700              | 14560                                     | -                   | -   |
| 0,0756              | 11891                                     | 0,0639              | 12350                                     | -                   | -   |

| <b><math>i = 477 \text{ A/m}^2</math></b> |  |                     |  |                     |  |
|---|--|---------------------|--|---------------------|--|
| <b>t = 0</b>                              |  | <b>t = 180 min</b>  |  | <b>t = 360 min</b>  |  |
| <b>q (m/s)</b>                            | <b><math>\Delta P_{\text{leito}}</math> (Pa)</b> | <b>q (m/s)</b>      | <b><math>\Delta P_{\text{leito}}</math> (Pa)</b> | <b>q (m/s)</b>      | <b><math>\Delta P_{\text{leito}}</math> (Pa)</b> |
| 0,1716                                    | 4217   | 0,1682              | 5276   | 0,1649              | 5939   |
| 0,1515                                    | 3317   | 0,1538              | 4502   | 0,1447              | 5046   |
| 0,1409                                    | 2942   | 0,1438              | 4124   | 0,1288              | 4291   |
| 0,1256                                    | 2452   | 0,1234              | 3250   | 0,1043              | 3182   |
| 0,1106                                    | 1971   | 0,0903              | 2316   | 0,0903              | 2712   |
| <b>t = 520 min</b>                        |  | <b>t = 700 min</b>  |  | <b>t = 850 min</b>  |  |
| <b>q (m/s)</b>                            | <b><math>\Delta P_{\text{leito}}</math> (Pa)</b> | <b>q (m/s)</b>      | <b><math>\Delta P_{\text{leito}}</math> (Pa)</b> | <b>q (m/s)</b>      | <b><math>\Delta P_{\text{leito}}</math> (Pa)</b> |
| 0,1624                                    | 7130   | 0,1582              | 9248   | 0,1529              | 11499  |
| 0,1475                                    | 6361   | 0,1360              | 7045   | 0,1389              | 9810   |
| 0,1309                                    | 5209   | 0,1200              | 5900   | 0,1277              | 8518   |
| 0,1142                                    | 4203   | 0,0947              | 4409   | 0,1094              | 6860   |
| 0,0947                                    | 3353   | 0,0737              | 3188   | 0,0933              | 5339   |
| <b>t = 1030 min</b>                       |  | <b>t = 1180 min</b> |  | <b>t = 1360 min</b> |  |
| <b>q (m/s)</b>                            | <b><math>\Delta P_{\text{leito}}</math> (Pa)</b> | <b>q (m/s)</b>      | <b><math>\Delta P_{\text{leito}}</math> (Pa)</b> | <b>q (m/s)</b>      | <b><math>\Delta P_{\text{leito}}</math> (Pa)</b> |
| 0,1438                                    | 14948  | 0,1319              | 18935  | 0,1106              | 27052  |
| 0,1277                                    | 12214  | 0,1166              | 15415  | 0,1003              | 21678  |
| 0,1142                                    | 10143  | 0,1106              | 13983  | 0,0933              | 19331  |
| 0,1016                                    | 8605   | 0,0989              | 11520  | 0,0841              | 15941  |
| 0,0824                                    | 6313   | 0,0903              | 9708   | 0,0737              | 13088  |
| <b>t = 1450 min</b>                       |  | <b>t = 1520 min</b> |  | <b>t = 1570 min</b> |  |
| <b>q (m/s)</b>                            | <b><math>\Delta P_{\text{leito}}</math> (Pa)</b> | <b>q (m/s)</b>      | <b><math>\Delta P_{\text{leito}}</math> (Pa)</b> | <b>q (m/s)</b>      | <b><math>\Delta P_{\text{leito}}</math> (Pa)</b> |
| 0,0903                                    | 31885  | 0,049               | 37783  | 0,0194              | 41027  |
| 0,0737                                    | 21536  | 0,0469              | 35025  | 0,0184              | 37075  |
| 0,0660                                    | 18806  | 0,0424              | 30830  | 0,0159              | 29438  |
| 0,0571                                    | 13709  | 0,0364              | 25194  | 0,0111              | 15880  |

Os dados referentes à cinética do processo estão mostrados na tabela C.2, que também mostra a porosidade calculada para ambas as densidades de correntes utilizadas.

Cabe ressaltar que os valores de porosidade mostrados na tabela C.2 foram calculados utilizando a equação 15.

Tabela C.2. Dados experimentais de concentração, massa eletroprocessada, queda de potencial no leito e porosidade ao longo do tempo do processo para as duas densidades de corrente estudadas.

| <b><math>i = 318 \text{ A/m}^2</math></b> |                                      |                                     |                                    |                      |                              |
|---|--------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|----------------------|------------------------------|
| <b>tempo<br/>(min)</b>                    | <b><math>C_{Cu}</math><br/>(ppm)</b> | <b><math>C_{Cu}/C_{Cu,0}</math></b> | <b><math>m_{Cu}</math><br/>(g)</b> | <b>V<br/>(Volts)</b> | <b><math>\epsilon</math></b> |
| 0   | 5119,9                               | 1                                   | 0,00                               | 2,18                 | 0,330                        |
| 240                                       | 4798,2                               | 0,937                               | 3,54                               | 2,19                 | 0,309                        |
| 480                                       | 4380,6                               | 0,856                               | 8,13                               | 2,18                 | 0,283                        |
| 720                                       | 3810,9                               | 0,744                               | 14,40                              | 2,18                 | 0,246                        |
| 960                                       | 3455,5                               | 0,675                               | 18,31                              | 2,21                 | 0,223                        |
| 1200                                      | 2963,8                               | 0,579                               | 23,72                              | 2,2                  | 0,192                        |
| 1440                                      | 2288,2                               | 0,447                               | 31,15                              | 2,2                  | 0,149                        |
| 1620                                      | 1922,1                               | 0,375                               | 35,18                              | 2,24                 | 0,125                        |
| 1920                                      | 1264,9                               | 0,247                               | 42,41                              | 2,25                 | 0,083                        |
| 2100                                      | 902,7                                | 0,176                               | 46,39                              | 2,25                 | 0,060                        |
| 2280                                      | 500,4                                | 0,098                               | 50,81                              | 2,31                 | 0,034                        |
| 2850                                      | 29,8                                 | 0,006                               | 55,99                              | 5,8                  | 0,004                        |

| $i = 477 \text{ A/m}^2$ |                          |                                 |                        |              |            |
|-------------------------|--------------------------|---------------------------------|------------------------|--------------|------------|
| tempo<br>(min)          | $C_{\text{Cu}}$<br>(ppm) | $C_{\text{Cu}}/C_{\text{Cu},0}$ | $m_{\text{Cu}}$<br>(g) | V<br>(Volts) | $\epsilon$ |
| 0                       | 5252                     | 1                               | 0,00                   | 2,36         | 0,330      |
| 180                     | 4710,5                   | 0,897                           | 5,96                   | 2,33         | 0,296      |
| 360                     | 4097,5                   | 0,780                           | 12,70                  | 2,33         | 0,257      |
| 520                     | 3552,8                   | 0,676                           | 18,69                  | 2,33         | 0,223      |
| 700                     | 2855,4                   | 0,544                           | 26,36                  | 2,32         | 0,179      |
| 850                     | 2420,7                   | 0,461                           | 31,14                  | 2,34         | 0,152      |
| 1030                    | 1917,1                   | 0,365                           | 36,68                  | 2,35         | 0,120      |
| 1180                    | 1090,4                   | 0,208                           | 45,78                  | 2,37         | 0,068      |
| 1360                    | 801,6                    | 0,153                           | 48,95                  | 2,43         | 0,050      |
| 1450                    | 509                      | 0,097                           | 52,17                  | 2,5          | 0,032      |
| 1520                    | 314,6                    | 0,060                           | 54,31                  | 2,72         | 0,019      |
| 1570                    | 208                      | 0,040                           | 55,48                  | 3,47         | 0,013      |

A tabela C.3 mostra os dados experimentais de queda de pressão no leito e nos elementos do sistema em função da velocidade de escoamento para determinados instantes de tempo do processo.

Uma vez que a queda de pressão no sistema,  $\Delta P_s$  é constante e igual a 42000 Pa, então utilizando-se a equação 17 foi possível então o cálculo da queda de pressão nos elementos,  $\Delta P_e$ .

As colunas com os valores de A e B da tabela C.3 correspondem, respectivamente, aos valores dos coeficientes lineares e angulares da equação 6, representada graficamente nos gráficos da figura 4.28. Foi através dos valores

numéricos de A e B e utilizando-se as equações 7 e 8 que foram calculados os valores de permeabilidade e fator c, respectivamente, para as duas densidades de corrente estudadas.

Tabela C.3. Dados de queda de pressão no leito e nos elementos em função da velocidade de escoamento para diferentes valores de tempo de processamento e valores dos coeficientes lineares (A) e angulares (B) resultantes do ajuste linear dos gráficos mostrados na figura 4.28.

| <b>i = 318 A/m<sup>2</sup></b> |                |  |                                     |                            |                            |
|--------------------------------|----------------|--|-------------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| <b>tempo (min)</b>             | <b>q (m/s)</b> | <b><math>\Delta P_{\text{leito}}</math> (Pa)</b> | <b><math>\Delta P_e</math> (Pa)</b> | <b>A x 10<sup>-6</sup></b> | <b>B x 10<sup>-7</sup></b> |
| 0                              | 0,1755         | 4545   | 37454                               | 1,207                      | 2,276                      |
| 240                            | 0,1706         | 6000   | 35999                               | 3,318                      | 2,011                      |
| 480                            | 0,1665         | 7786   | 34213                               | 3,622                      | 3,366                      |
| 720                            | 0,1624         | 9242   | 32757                               | 4,154                      | 4,346                      |
| 960                            | 0,1573         | 11889  | 30110                               | 3,662                      | 6,735                      |
| 1200                           | 0,1529         | 12291  | 29708                               | 5,951                      | 6,588                      |
| 1440                           | 0,1447         | 14022  | 27977                               | 6,343                      | 9,038                      |
| 1620                           | 0,1399         | 16540  | 25459                               | 6,908                      | 11,86                      |
| 1920                           | 0,1200         | 21741  | 20259                               | 10,23                      | 23,09                      |
| 2100                           | 0,1154         | 24131  | 17868                               | 10,32                      | 27,21                      |
| 2280                           | 0,1056         | 30370  | 11630                               | 11,00                      | 43,39                      |
| 2850                           | 0,0106         | 39911  | 2088                                | 318,3                      | 4044,0                     |



---

**$i = 477 \text{ A/m}^2$**

---

| <b>tempo<br/>(min)</b> | <b>q (m/s)</b> | <b><math>\Delta P_{\text{leito}}</math><br/>(Pa)</b> | <b><math>\Delta P_e</math><br/>(Pa)</b> | <b>A x 10<sup>-6</sup></b> | <b>B x 10<sup>-7</sup></b> |
|------------------------|----------------|--|---|----------------------------|----------------------------|
| 0                      | 0,1716         | 4217   | 37782,1                                 | 1,164                      | 2,160                      |
| 180                    | 0,1682         | 5276   | 36723,3                                 | 3,684                      | 1,449                      |
| 360                    | 0,1649         | 5939   | 36060,1                                 | 4,395                      | 1,734                      |
| 520                    | 0,1624         | 7130   | 34869,3                                 | 4,370                      | 2,764                      |
| 700                    | 0,1582         | 9248   | 32752                                   | 6,029                      | 3,381                      |
| 850                    | 0,1529         | 11499  | 30500,2                                 | 5,998                      | 5,866                      |
| 1030                   | 0,1438         | 14948  | 27051,6                                 | 7,918                      | 8,835                      |
| 1180                   | 0,1319         | 18935  | 23064,6                                 | 6,070                      | 17,30                      |
| 1360                   | 0,1106         | 27052  | 14947,7                                 | 8,391                      | 35,73                      |
| 1450                   | 0,0903         | 31885  | 10114,8                                 | 11,91                      | 64,93                      |
| 1520                   | 0,0490         | 37783  | 4216,1                                  | 95,06                      | 118,5                      |
| 1570                   | 0,0194         | 41027  | 972,3                                   | 107,6                      | 1627,0                     |

---

## **APÊNDICE D**

### **TRATAMENTO QUÍMICO DA PLACA ALIMENTADORA DE CORRENTE E CONTRA-ELETRODO**

#### **1. Tratamento químico da placa de chumbo (contra-eletrodo)**

O tratamento dessa placa consistiu em imersão por dois minutos (ou até que a placa se apresentasse lisa e brilhante em toda a sua superfície) em solução constituída por (porcentagens referentes ao volume):

- 8% de ácido acético glacial ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ );
- 4,5% de água oxigenada ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 30% e
- restante de água destilada.

#### **2. Tratamento químico da placa de cobre (alimentador de corrente)**

Para a limpeza dessa placa utilizou-se a imersão por dois minutos em solução constituída por:

- 40% de ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ) concentrado e
- 60% de água destilada.

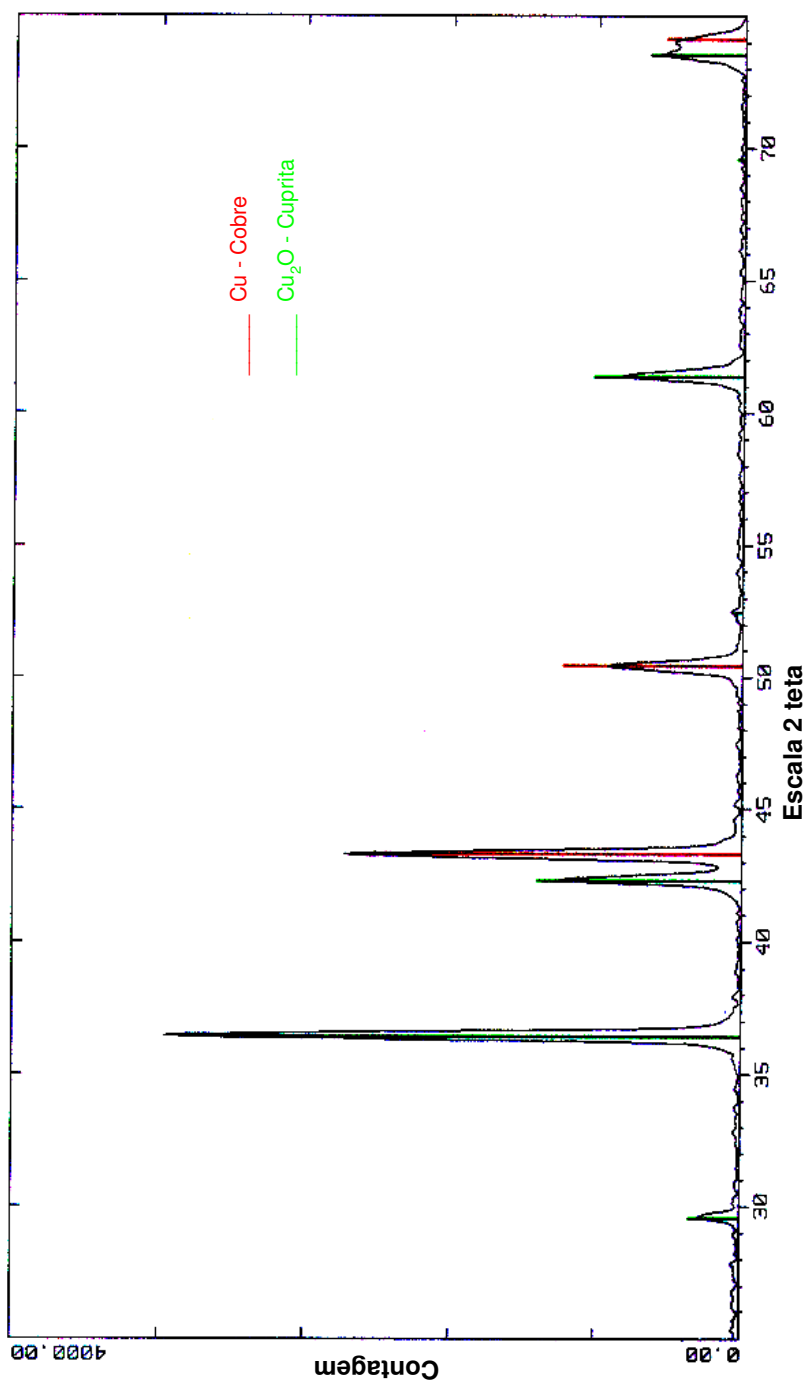
Observação: Caso, decorrido o tempo estipulado, a superfície da placa não se apresentasse homogênea, o tempo de imersão era estendido até que a superfície se apresentasse lisa e brilhante.

## **APÊNDICE E**

### **ANÁLISE DE RAIO-X DO DEPÓSITO PULVERULENTO**

Os espectro de difração de raio-X para a amostra constituída do depósito pulverulento formado quando na aplicação de  $2387 \text{ A/m}^2$  é mostrado na figura E.1.

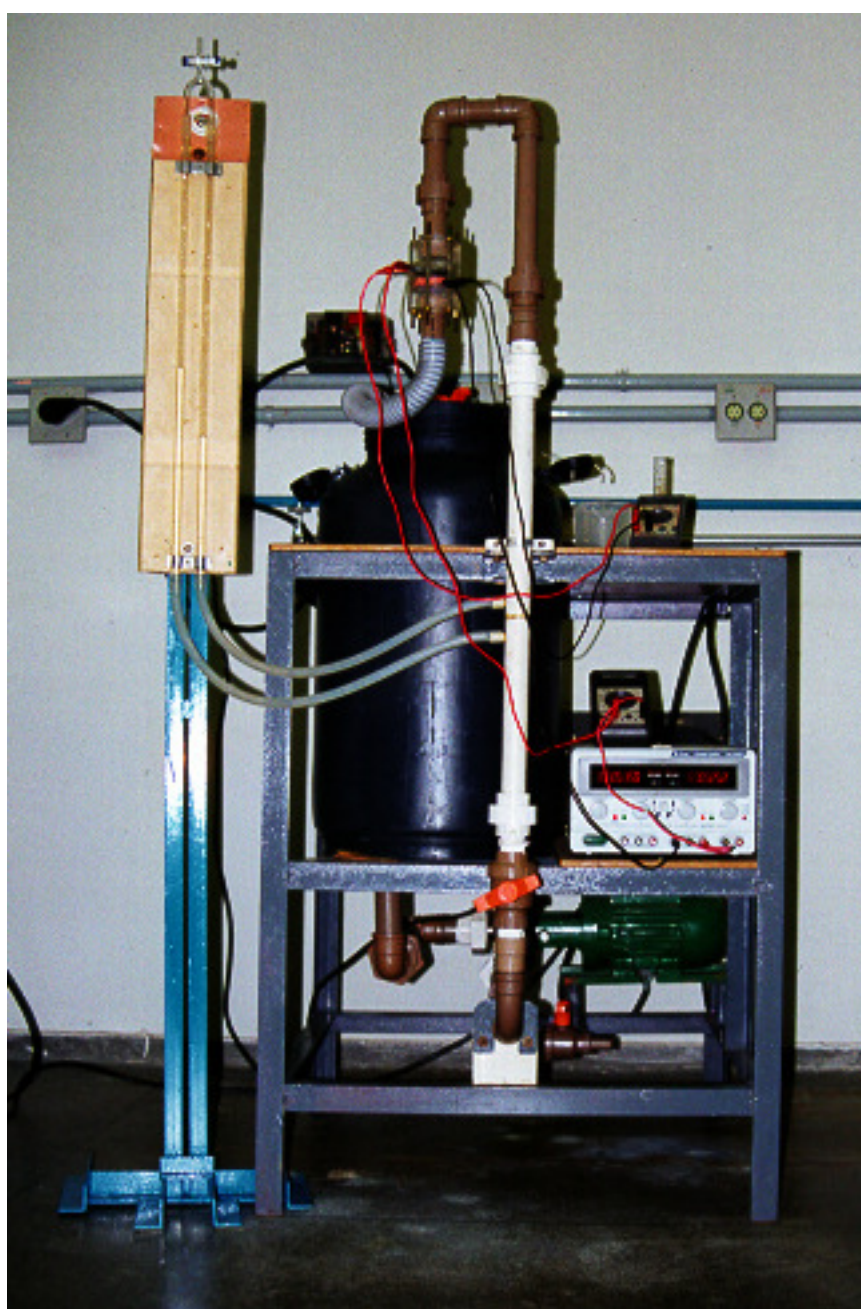
O resultado da análise apontou a existência não só de cobre metálico, mas também de cuprita, ou óxido de cobre I.



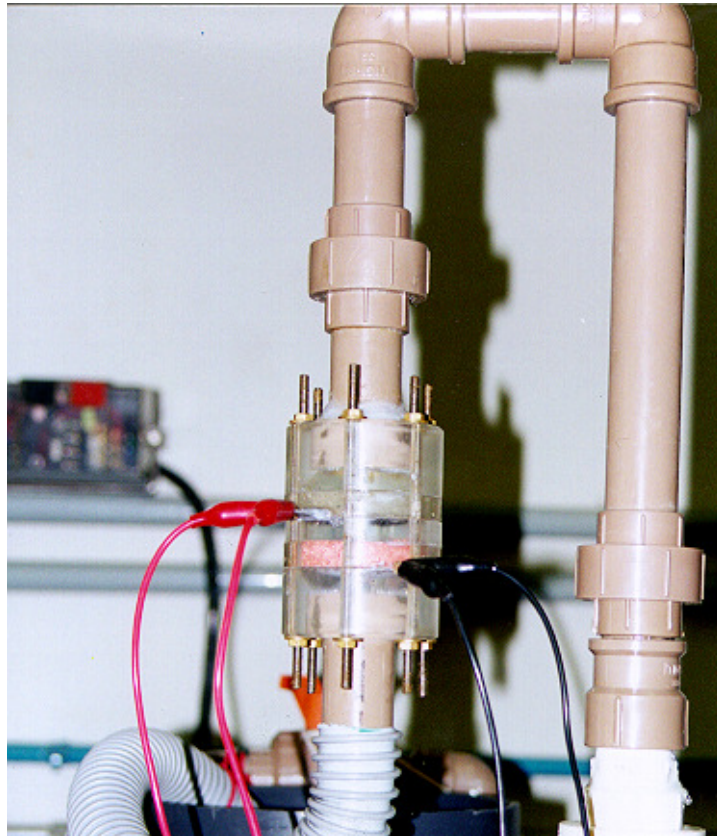
**Figura E.1.** Espectro de difração de raio-X mostrando os componentes presentes em amostra de depósito pulverulento obtido com a aplicação de uma densidade de corrente de 2387 A/m<sup>2</sup>.

## APÊNDICE F

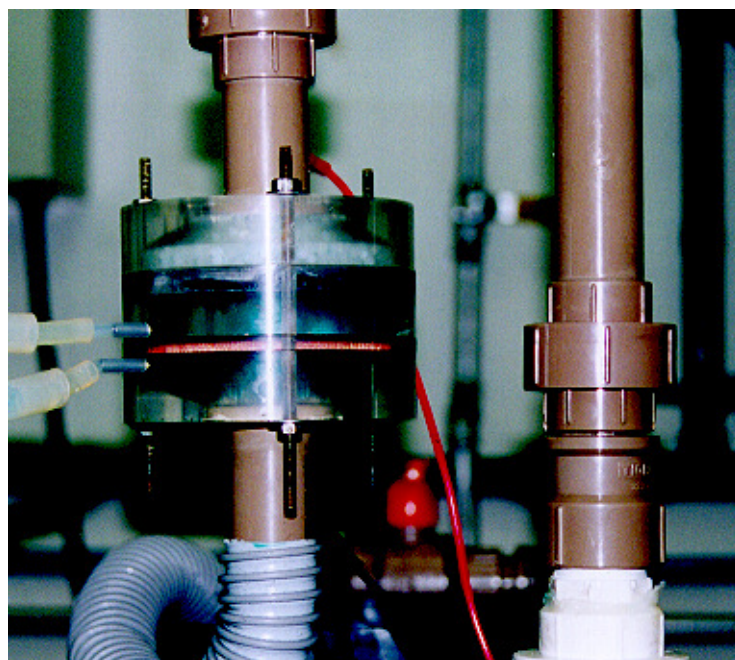
### FOTOGRAFIAS DO EQUIPAMENTO E DOS REATORES UTILIZADOS



**Figura F.1.** Foto com visão geral do equipamento.



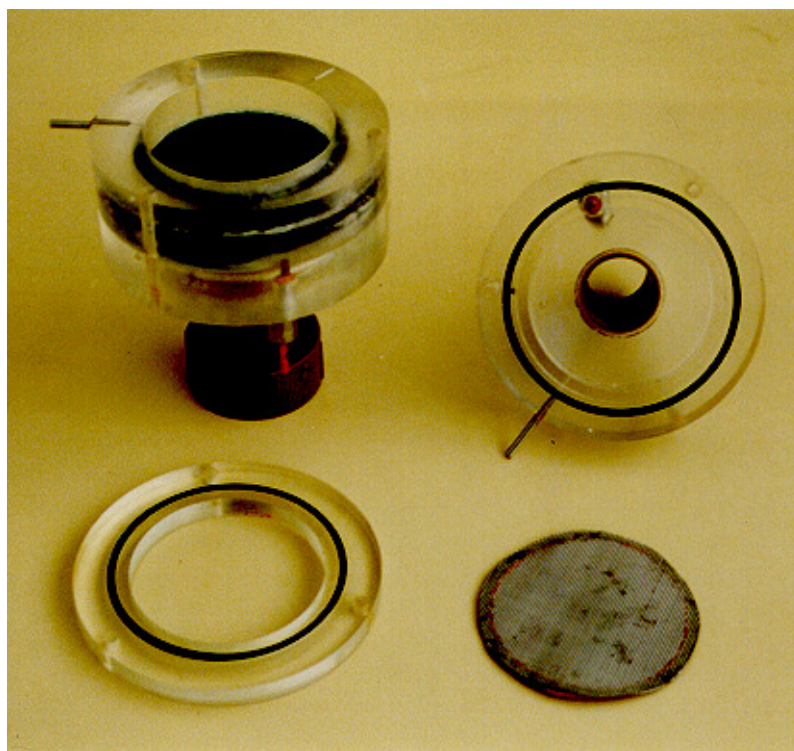
**(a)**



**(b)**



**Figura F.2.** Fotos dos reatores. (a) reator utilizado no estudo cinético e (b) reator utilizado no estudo hidrodinâmico.



**Figura F.3.** Reator utilizado no estudo hidrodinâmico. Observam-se as tomadas de pressão e os contatos elétricos diferenciados.