

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

**TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM REATOR ELETROQUÍMICO DE
CARBONO VÍTREO RETICULADO**

PEDRO HENRIQUE DE BRITTO COSTA

SÃO CARLOS - SP

2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM REATOR ELETROQUÍMICO DE CARBONO VÍTREO RETICULADO

PEDRO HENRIQUE DE BRITTO COSTA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. Luís Augusto Martins Ruotolo

SÃO CARLOS - SP

2010

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

C837tm

Costa, Pedro Henrique de Britto.

Transferência de massa em reator eletroquímico de carbono vítreo reticulado / Pedro Henrique de Britto Costa. -- São Carlos : UFSCar, 2010.
84 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Engenharia eletroquímica. 2. Eletrodeposição. 3. Metais tóxicos. 4. Tratamento de efluentes. I. Título.

CDD: 660.297 (20ª)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
PEDRO HENRIQUE DE BRITTO COSTA APRESENTADA AO PROGRAMA DE
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL
DE SÃO CARLOS, EM 02 DE MARÇO DE 2010.

BANCA EXAMINADORA:



Luis Augusto de Britto Costa
Orientador, UFSCar



Geoffroy Roger Pointer Malpass
UFABC



José Carlos Gubulin
UFSCar

Aos meus pais,

Pedro e Maria Helena

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Guto pela oportunidade de realizar mais este trabalho, pela orientação segura, pelas conversas proveitosas de onde surgiram muitas idéias inovadoras e ainda, pela amizade.

Aos professores Gubulin e Geoff por auxiliarem o fechamento deste trabalho com idéias, sugestões e opiniões que foram muito importantes e pertinentes.

Aos meus pais eu agradeço por estarem sempre presentes me incentivando e apoiando minhas decisões. Obrigado pelo amor, carinho e pelos ensinamentos.

Aos meus avós Natália, Antônio e Helena por se constituírem em nada menos que o meu alicerce.

A toda a minha família e amigos que direta ou indiretamente têm me apoiado nessa jornada.

À Clarice por todo o amor, companheirismo, apoio e auxílio nos mais diversos tópicos. Obrigado por me fazer mais feliz a cada dia.

Ao professor Freire por me oferecer uma oportunidade ímpar de escrever um capítulo de livro em co-autoria com meu orientador, pelos ensinamentos de FT e pesquisa em geral.

À professora Lúcia Helena Mascaro Sales por ter permitido a realização de diversos testes no equipamento EDR que foram de tamanha importância para a realização deste trabalho.

À professora Ivani Aparecida Carlos que tanto contribuiu com discussões muito proveitosas acerca dos fenômenos inerentes ao trabalho e pela experiência no assunto e clareza em suas observações. Sobretudo, essas observações eram feitas de forma bastante carismática.

Ao meu padrinho Edson Simões pelos excelentes aconselhamentos que sempre são de forma bastante clara e direta. Obrigado por alimentar a minha sede pelo saber e incentivar a carreira acadêmica.

Ao amigo Miguel Kirsten por todos os aconselhamentos e conversas proveitosas. Obrigado por também me incentivar a seguir a carreira acadêmica.

Agradeço aos funcionários e professores do Departamento de Engenharia Química da UFSCar por toda e qualquer ajuda, em especial ao Oscar pela grande disposição.

Agradeço ao Departamento de Engenharia Química pela oportunidade de realizar o mestrado e ao CNPq e à Fapesp pelo suporte financeiro.

Enfim, a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a conclusão deste trabalho, o meu muito obrigado.

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a eletrodeposição de metais tóxicos, no caso cobre e zinco, em eletrodo de carbono vítreo reticulado (CVR). Também foi estudado o efeito da presença de EDTA sobre o processo de eletrodeposição de cobre. O processo de eletrodeposição ocorreu em um reator eletroquímico projetado com configuração tipo filtro-prensa, porém com algumas modificações visando à diminuição da perda de carga. O reator eletroquímico era composto por um cátodo poroso de CVR de 45 ppi e foi caracterizado em termos do coeficiente de transporte de massa (k_m), o qual foi determinado pelas técnicas de eletrodeposição voltamétrica e galvanostática. Em um segundo momento do trabalho foi estudada a cinética de eletrodeposição através da aplicação de diferentes valores de corrente estipulados como uma fração da corrente limite do processo ($\alpha = I/I_{lim}$), a qual foi calculada usando-se os valores de k_m obtidos na primeira etapa. Os resultados para a eletrodeposição de cobre mostraram que a técnica voltamétrica e galvanostática para a determinação de k_m apresentaram valores muito parecidos e que a cinética de eletrodeposição praticamente independia do pH em meios ácidos de pH entre 2 e 4. No caso da eletrodeposição de cobre em meio de EDTA constatou-se que a presença de substâncias orgânicas complexantes altera significativamente o processo de eletrodeposição e que outros fenômenos que não o transporte de massa controlam o processo. Para a eletrodeposição de zinco, a técnica voltamétrica não se mostrou eficiente para a determinação dos valores de k_m e o pH deve ser controlado em torno de 5 para que ocorra a eletrodeposição galvanostática deste metal. Utilizando-se os resultados da eletrodeposição de cobre obteve-se a seguinte correlação para a transferência de massa no reator eletroquímico proposto: $Sh = 1,39Re^{0,57}Sc^{0,33}$. A comparação desta correlação com a de outros reatores eletroquímicos citados na literatura mostrou que o mesmo é bastante eficiente em termos de transporte de massa e que a presença do CVR melhora significativamente o processo de eletrodeposição. Os resultados da cinética de eletrodeposição foram analisados em termos das eficiências de corrente e consumo energético instantâneos e globais do processo em função de α . Verificou-se que para o caso da eletrodeposição de Cu^{2+} e Zn^{2+} existe um valor de α que maximiza a eficiência de corrente e minimiza o consumo energético. O valor de α ótimo depende do metal que está sendo eletrodepositado e são menores que 1,0 devido ao fato da aplicação de correntes menores que a corrente limite proporcionarem um maior tempo de operação sob condições de controle ativado ou misto. Finalmente, cabe ressaltar que a eletrodeposição na presença de EDTA apresentou um comportamento inverso, sendo que o maior valor de α estudado foi o que apresentou os melhores resultados.

ABSTRACT

In this work, the electrodeposition of toxic metals, copper and zinc in this case, on reticulated vitreous carbon (RVC) electrode was studied. The effect of EDTA presence on the copper electrodeposition process was also evaluated. The electrolytic process took place in an electrochemical reactor projected with a filter-press configuration, however, with a few modifications aiming of a decrease in charge loss. The electrochemical reactor consisted of an RVC porous cathode of 45 ppi and was characterized in terms of mass transfer coefficient (k_m) which was determined through voltametric and galvanostatic electrodeposition techniques. In a second phase of this work, the electrodeposition kinetic was studied through the application of different current values stipulated as a fraction of the limiting current ($\alpha = I/I_{lim}$) which was calculated by using k_m values obtained during the first phase. The copper electrodeposition results showed that the voltametric and galvanostatic techniques to determine k_m presented very similar values and that the electrodeposition kinetic was nearly independent of pH in acid media with pH values between 2 and 4. When it comes to the copper electrodeposition in EDTA medium, it was observed that the presence of organic complexes significantly alter the electrodeposition process and that further phenomena, other than mass transfer, control the process. The voltametric technique was not efficient to determine k_m values for the zinc electrodeposition and the pH must be controlled with values around 5 in order for galvanostatic electrodeposition to occur. The following correlation for mass transfer in the proposed electrochemical reactor was obtained by using the copper electrodeposition results: $Sh = 1.39Re^{0.57}Sc^{0.33}$. The comparison of this correlation with that of other electrochemical reactors cited in the literature showed that it is very efficient when it comes to mass transfer, and that the presence of the RVC considerably improves the electrodeposition process. The electrodeposition kinetic results were analyzed in terms of instantaneous and global current efficiency and energy consumption efficiencies as a function of α . It was verified that for Cu^{2+} and Zn^{2+} electrodeposition there is an α value which maximizes current efficiency and minimizes energy consumption. The optimum α value depends on the metal that is being electrodeposited and is lower than 1.0 due to the fact that the application of currents lower than the limiting one provides a higher operation time under activated or mixed control conditions. Finally, it should be observed that the electrodeposition in the presence of EDTA presented an inverse behavior, once the greatest α value studied was the one which presented the best results.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	I
LISTA DE TABELAS.....	IV
NOMENCLATURA.....	V
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. METAIS TÓXICOS: CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	5
2.1.1. <i>Cobre</i>	6
2.1.2. <i>Zinco</i>	6
2.2. ELETRODOS BI E TRIDIMENSIONAIS.....	7
2.3. ELETRODO DE CARBONO VÍTREO RETICULADO (CVR).....	10
2.4. ELETROQUÍMICA: ASPECTOS GERAIS.....	10
2.4.1. <i>Cinética eletroquímica</i>	10
2.4.2. <i>Controle por transferência de elétrons</i>	13
2.4.3. <i>Controle por transferência de massa</i>	14
2.4.4. <i>Distribuição de Potencial em Eletrodo Tridimensional</i>	18
2.4.5. <i>Fenômenos de transporte</i>	19
2.5. CORRELAÇÃO DE SH-RE-SC.....	22
2.6. ELETRODEPOSIÇÃO EM ELETRODO POROSO.....	23
2.7. ELETRODEPOSIÇÃO DE METAIS EM CVR.....	25
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1. MATERIAIS.....	29
3.1.1. <i>Eletrodos</i>	29
3.1.2. <i>Reagentes</i>	30
3.2. EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	30
3.2.1. <i>Determinação do coeficiente de difusão</i>	31
3.2.2. <i>Determinação do potencial de corrente limite (E_{cl})</i>	32
3.2.3. <i>Determinação da corrente limite em CVR</i>	33
3.2.4. <i>Eletrodeposição galvanostática de metais</i>	36
3.3. ESTUDO CINÉTICO.....	38

3.4.	TRATAMENTO DOS DADOS	39
3.4.1.	<i>Tratamento dos dados obtidos em EDR</i>	39
3.4.2.	<i>Tratamento dos dados obtidos dos experimentos de eletrodeposição voltamétrica em CVR</i>	40
3.4.3.	<i>Tratamento dos dados de eletrodeposição galvanostática</i>	40
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
4.1.	TRANSPORTE DE MASSA.....	44
4.1.1.	<i>Eletrodeposição de Cobre</i>	44
4.1.1.1.	Determinação do coeficiente de difusão.....	45
4.1.1.2.	Determinação de k_m pela técnica de eletrodeposição voltamétrica em CVR.....	46
4.1.1.3.	Eletrodeposição galvanostática de cobre	47
4.1.1.4.	Comparação entre os valores de k_m obtidos pelas diferentes técnicas	49
4.1.1.5.	Comparação entre o modelo e os dados experimentais.....	50
4.1.2.	<i>Eletrodeposição de cobre a partir de complexos Cu(II)/EDTA</i>	51
4.1.2.1.	Determinação de k_m pela técnica de eletrodeposição voltamétrica em CVR.....	51
4.1.2.2.	Eletrodeposição galvanostática de cobre a partir de $Cu^{II}/EDTA$	53
4.1.2.3.	Comparação entre os valores de k_m obtidos pelas diferentes técnicas	53
4.1.3.	<i>Eletrodeposição de zinco</i>	55
4.1.3.1.	Determinação de k_m pela técnica de eletrodeposição voltamétrica.....	55
4.1.3.2.	Eletrodeposição galvanostática de Zn^{2+}	56
4.1.3.3.	Comparação entre os valores de k_m obtidos pelas diferentes técnicas	57
4.1.4.	<i>Correlação dos adimensionais Sh-Re-Sc</i>	58
4.2.	ESTUDO CINÉTICO.....	61
4.2.1.	<i>Cobre</i>	62
4.2.2.	<i>Cobre/EDTA</i>	67
4.2.3.	<i>Zinco</i>	71
5.	CONCLUSÕES.....	77
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	79
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80
	APÊNDICE A	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Eletrodos a) bidimensional e b) tridimensional.	8
Figura 2.2. Classificação de reatores eletroquímicos em função da geometria do eletrodo e da fluidodinâmica (<i>Rajeshwar e Ibañez, 1997</i>).	8
Figura 2.3. Diferentes configurações entre fluxos de corrente e eletrólito: a) eletrodo de fluxos paralelos; b) eletrodo de fluxos perpendiculares (<i>Pletcher e Walsh, 1990</i>).	9
Figura 2.4. Curva de corrente em função do potencial.	11
Figura 2.5. Perfil de potencial em eletrodo tridimensional.	19
Figura 2.6. Representação esquemática do sistema com recirculação contínua e reator de escoamento pistonado.	21
Figura 3.1. Representação esquemática de uma célula eletroquímica com eletrodo de disco rotatório (EDR).	31
Figura 3.2. Sistema experimental utilizado para a determinação do E_{cl}	32
Figura 3.3. Reator utilizado nos experimentos para a determinação do E_{cl} . 1) contra-eletrodo; 2) contatos elétricos; 3) capilar de Luggin; 4) placa para passagem do eletrólito e 5) eletrodo de CVP.	33
Figura 3.4. Representação esquemática do sistema utilizado para a determinação da corrente limite em CVR.	34
Figura 3.5. Vista lateral do reator usado nos experimentos de eletrodeposição voltamétrica do CVR. (a) Representação esquemática: 1) e 4) alimentador de corrente e contra-eletrodo, respectivamente, ambos de $Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O_2$; 2) eletrodo de CVR; 3) tela de separação; 5) Distribuidor de fluxo; (6) capilar de Luggin. (b) Foto do reator.	35
Figura 3.6. Sistema experimental utilizado para os experimentos de eletrodeposição de metais. (a) representação esquemática e (b) foto.	36
Figura 3.7. Vista lateral do reator eletroquímico utilizado nos experimentos de eletrodeposição de metais. (a) representação esquemática; (b) foto. 1) alimentadores de corrente de aço inox; 2) eletrodos de CVR; 3) telas de separação; 4) contra-eletrodo de $Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O_2$	37
Figura 3.8. a) concentração em função do tempo; b) eficiência de corrente em função do tempo.	41
Figura 4.1. (a) Voltamogramas obtidos em EDR de platina tendo como parâmetro a rotação do eletrodo. Eletrólito: $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$; (b) gráfico de Levich: corrente limite em função de $\omega^{1/2}$	45
Figura 4.2. Voltamogramas obtidos em CVP tendo como parâmetro a rotação da bomba peristáltica. Eletrólito: $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$	46

Figura 4.3. Voltamogramas obtidos em CVR tendo como parâmetro a velocidade de escoamento. Eletrólito: 200 mg L ⁻¹ Cu ²⁺ , Na ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , pH 4, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$	47
Figura 4.4. Concentração normalizada de cobre em função do tempo tendo como parâmetro a velocidade de escoamento para soluções de a) pH 2,0 e b) pH 4,0. $I = 3,0 \text{ A}$; Eletrólito: $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 163 \text{ mg L}^{-1} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ 0,5 mol L}^{-1}$	48
Figura 4.5. Concentração normalizada de cobre em função do tempo, tendo como parâmetros o pH do eletrólito e a velocidade de escoamento. $I = 3,0 \text{ A}$; Eletrólito: $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 163 \text{ mg L}^{-1}$, Na ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹	48
Figura 4.6. k_m e espessura da camada limite hidrodinâmica obtidos pela técnica de eletrodeposição voltamétrica do eletrodo de CVR em função da velocidade de escoamento.	49
Figura 4.7. k_m determinado por diferentes técnicas em função da velocidade de escoamento tendo como parâmetro o pH.	50
Figura 4.8. Concentração de Cu ²⁺ em função do tempo tendo como parâmetro a concentração inicial e a corrente elétrica. Eletrólito suporte: Na ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , pH 4.	51
Figura 4.9. Voltamogramas obtidos em CVP tendo como parâmetro a rotação da bomba peristáltica. Eletrólito: 100 mg L ⁻¹ Cu ²⁺ , Na ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , EDTA 1,17 g L ⁻¹ , pH 4, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$	52
Figura 4.10. Voltamogramas obtidos em CVR para o sistema Cu ^{II} /EDTA tendo como parâmetro a velocidade de escoamento. Eletrólito: 200 mg L ⁻¹ Cu ^{II} , Na ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , EDTA 1,17 g L ⁻¹ , pH 4, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$	52
Figura 4.11. Concentração normalizada de cobre em função do tempo tendo como parâmetro a velocidade de escoamento. $I = 1,5 \text{ A}$; Eletrólito: $[\text{Cu}^{II}]_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, Na ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , [EDTA] = 1,17 g L ⁻¹	53
Figura 4.12. k_m determinado por diferentes técnicas em função da velocidade de escoamento. Eletrólito contendo Cu ^{II} /EDTA.	54
Figura 4.13. Voltamogramas obtidos em CVP tendo como parâmetro a rotação da bomba peristáltica. Eletrólito: 200 mg L ⁻¹ Cu ²⁺ , Na ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , pH 5,0, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$	55
Figura 4.14. Voltamogramas obtidos em CVR para a eletrodeposição de Zn ²⁺ tendo como parâmetro a velocidade de escoamento. Eletrólito: 200 mg L ⁻¹ Zn ²⁺ , Na ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , pH 4,5, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$	56
Figura 4.15. Concentração normalizada de zinco em função do tempo, tendo o pH como parâmetro. $v = 0,273 \text{ m s}^{-1}$; Eletrólito: $[\text{Zn}^{2+}]_0 = 220 \text{ mg L}^{-1}$, Na ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹	57
Figura 4.16. Concentração normalizada de zinco em função do tempo tendo como parâmetro a velocidade de escoamento. $I = 1,5 \text{ A}$; Eletrólito: $[\text{Zn}^{2+}]_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, Na ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹	57
Figura 4.17. k_m para o zinco em função da velocidade de escoamento, tendo como parâmetro o tipo de experimento.	58
Figura 4.18. Correlações de Sh-Re-Sc para reatores eletroquímicos calculadas utilizando o (a) diâmetro hidráulico e (b) o diâmetro médio de poro.	60
Figura 4.19. Concentração normalizada de cobre em função do tempo tendo α como parâmetro. Eletrólito: $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, Na ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , pH 4.....	63
Figura 4.20. (a) ECI em função do tempo e (b) ECI em função da concentração de Cu ²⁺ , tendo α como parâmetro. Eletrólito: $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, Na ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , pH 4....	63

Figura 4.21. ECG e $t_{95\%}$ em função de α para a eletrodeposição galvanostática de Cu^{2+} . $v = 0,219 \text{ m s}^{-1}$	65
Figura 4.22. (a) CEI em função do tempo e (b) CEI em função da concentração de Cu^{2+} , tendo α como parâmetro. Eletrólito: $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4.	66
Figura 4.23. CEG e $t_{95\%}$ em função de α para a eletrodeposição galvanostática de Cu^{2+}	67
Figura 4.24. (a) Concentração de cobre em função do tempo, tendo α como parâmetro; (b) tempo de remoção de 90% do cobre em função de α . $[\text{Cu}^{\text{II}}]_0 = 184 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{EDTA}]_0 = 1,17 \text{ g L}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4.	67
Figura 4.25. (a) ECI em função do tempo e (b) ECI em função da concentração de cobre, tendo α como parâmetro. $[\text{Cu}^{\text{II}}]_0 = 184 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{EDTA}]_0 = 1,17 \text{ g L}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4.	68
Figura 4.26. ECG e $t_{90\%}$ em função de α para eletrodeposição galvanostática de cobre a partir de $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{EDTA}$. $v = 0,219 \text{ m s}^{-1}$	69
Figura 4.27. (a) CEI em função do tempo e (b) CEI em função da concentração de cobre, tendo α como parâmetro. $[\text{Cu}^{\text{II}}]_0 = 184 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{EDTA}]_0 = 1,17 \text{ g L}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4.	70
Figura 4.28. CEG e $t_{90\%}$ em função de α para eletrodeposição galvanostática de cobre a partir de $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{EDTA}$. $v = 0,219 \text{ m s}^{-1}$	71
Figura 4.29. Concentração de zinco em função do tempo, tendo α como parâmetro. Eletrólito: $[\text{Zn}^{2+}]_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, pH entre 4,5 e 5,0.	72
Figura 4.30. (a) ECI em função do tempo e (b) ECI em função da concentração de zinco, tendo α como parâmetro. Eletrólito: $[\text{Zn}^{2+}]_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, pH entre 4,5 e 5,0.	73
Figura 4.31. ECG e $t_{95\%}$ em função de α , tendo a velocidade de escoamento como parâmetro.	74
Figura 4.32. (a) CEI em função do tempo e (b) CEI em função da concentração de zinco, tendo α como parâmetro. Eletrólito: $[\text{Zn}^{2+}]_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, pH entre 4,5 e 5,0.	74
Figura 4.33. CEG e $t_{95\%}$ em função de α , tendo a velocidade de escoamento como parâmetro.	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Propriedades do CVR (dados do fabricante).	29
Tabela 4.1. Correlações de transporte de massa para os reatores selecionados e mostrados na Figura 4.18.....	60

NOMENCLATURA

Letras latinas

a_e	área superficial específica	$[L^{-1}]$
A	área	$[L^2]$
c	concentração molar	$[NL^{-3}]$
C, C_b	concentração mássica no seio da solução	$[ML^{-3}]$
C_s	concentração na superfície do eletrodo	$[ML^{-3}]$
C_0	concentração inicial	$[ML^{-3}]$
$C_R(0)$	concentração na entrada do reator	$[ML^{-3}]$
$C_R(L)$	concentração na saída do reator	$[ML^{-3}]$
C_T	concentração no reservatório de eletrólito	$[ML^{-3}]$
C_{TE}	concentração na entrada do reservatório	$[ML^{-3}]$
C_{TS}	concentração na saída do reservatório	$[ML^{-3}]$
CE	Consumo energético	$[L^2T^{-2}M^{-1}]$
CEI	consumo energético instantâneo	$[L^2T^{-2}M^{-1}]$
CEG	consumo energético global	$[L^2T^{-2}M^{-1}]$
D	coeficiente de difusão	$[L^2T^{-1}]$
d_H	diâmetro hidráulico	$[L]$
E	potencial de eletrodo	$[L^2MT^{-3}I^{-1}]$
E_{cl}	potencial de corrente limite	$[L^2MT^{-3}I^{-1}]$
EC	Eficiência de corrente	$[-]$
ECI	eficiência de corrente instantânea	$[-]$
ECG	eficiência de corrente global	$[-]$
F	constante de Faraday	$[ITN^{-1}]$
i	densidade de corrente	$[IL^{-2}]$
i_0	densidade de corrente de troca	$[IL^{-2}]$

i_{lim}	densidade de corrente limite	$[IL^{-2}]$
I	corrente elétrica	$[I]$
I_{lim}	corrente limite	$[I]$
k_m	coeficiente de transporte de massa	$[LT^{-1}]$
L	dimensão característica	$[L]$
m	massa	$[M]$
M	massa molecular	$[MN^{-1}]$
N	fluxo mássico	$[MT^{-1}L^{-2}]$
N_D	fluxo mássico difusivo	$[MT^{-1}L^{-2}]$
Q	vazão volumétrica	$[L^3T^{-1}]$
R	taxa de reação por unidade de volume	$[ML^{-3}T^{-1}]$
R	constante universal dos gases	$[ML^2T^{-2}\theta^{-1}N^{-1}]$
Re	adimensional de Reynolds	$[-]$
Sc	adimensional de Schmidt	$[-]$
Sh	adimensional de Sherwood	$[-]$
t	tempo	$[T]$
T	temperatura	$[\theta]$
v	velocidade de escoamento	$[LT^{-1}]$
v_x	velocidade de escoamento na direção x	$[LT^{-1}]$
v	velocidade de varredura	$[L^2MT^{-4}I^{-1}]$
V	volume de eletrólito	$[L^3]$
V_R	volume do reator	$[L^3]$
x	direção no sentido do campo elétrico	$[L]$
Y_{e-t}	rendimento espaço-tempo	$[ML^{-3}T^{-1}]$
z	direção no sentido do comprimento do eletrodo	$[L]$

z	número de elétrons envolvidos na reação	[-]
Z	comprimento do eletrodo	[L]
$t_{x\%}$	tempo de remoção de x% do metal da solução	[T]

Letras gregas

α_C	coeficiente de troca catódico	[-]
α_A	coeficiente de troca anódico	[-]
δ	espessura da camada limite hidrodinâmica	[L]
ΔU	potencial de célula	$[L^2MT^{-3}I^{-1}]$
ε	porosidade	[-]
η	sobrepotencial	$[L^2MT^{-3}I]$
ν	viscosidade cinemática	$[L^2T^{-1}]$
μ	mobilidade iônica	$[IT^3M^{-1}]$
σ	condutividade da solução	$[I^2T^3L^{-2}M^{-1}]$
κ	condutividade da fase sólida	$[I^2T^3L^{-2}M^{-1}]$
ρ_m	densidade da fase sólida	$[ML^{-3}]$
τ	tempo de residência	[T]
ϕ_s	potencial elétrico na solução	$[L^2MT^{-3}I^{-1}]$
ϕ_m	potencial elétrico na fase sólida	$[L^2MT^{-3}I^{-1}]$
ω	velocidade angular	$[T^{-1}]$

Abreviaturas

CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CVP	Carbônio Vítreo Plano
CVR	Carbônio Vítreo Reticulado

DSA [®]	<i>Dimensionally Stable Anode</i> (ânodo dimensionalmente estável)
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
EDR	Eletrodo de Disco Rotatório
EDTA	<i>Ethylenediamine tetraacetic acid</i> (ácido etilenodiamino tetra-acético)
EG	Eletrodeposição Galvanostática
EPH	Eletrodo Padrão de Hidrogênio
ERG	<i>Energy Research and Generation</i>
EV	Eletrodeposição Voltamétrica
TC	Transferência de Carga
TM	Transferência de Massa
RDH	Reação de Desprendimento de Hidrogênio
RDO	Reação de Desprendimento de Oxigênio

1. INTRODUÇÃO

Devido à crescente consciência ambiental concernente ao tratamento dos resíduos industriais e aos custos atribuídos a esses processos, a busca por novas tecnologias para o tratamento de efluentes tem sido cada vez mais intensa nas últimas décadas. Dentre os problemas de poluição ambiental, tem destaque a contaminação por metais tóxicos proveniente de despejos industriais. Esses efluentes, mesmo contendo baixas concentrações de íons metálicos, ainda são bastante tóxicos aos organismos vivos e devem, portanto, ser adequadamente tratados antes do despejo em rede de esgoto ou mananciais.

Dentre os tratamentos convencionais de efluentes industriais contendo metais tóxicos, o mais utilizado é o tratamento empregando produtos químicos, o qual consiste na remoção do íon metálico através de sua precipitação na forma de sais ou hidróxidos insolúveis, gerando ao final do processo um resíduo sólido (“lama”) que deve ser separado da fase aquosa por sedimentação e filtração para posteriormente ser adequadamente disposto em aterros sanitários de classe especial. Outro processo também empregado para a remoção de metais tóxicos presentes em concentrações muito baixas é o de troca iônica. Nesse processo são utilizadas resinas catiônicas ou zeólitas que têm a capacidade de captar sobre sua superfície os íons metálicos presentes na solução. Uma característica comum aos dois processos apresentados é que eles apenas transferem o problema da fase líquida para a sólida, a qual demanda processos posteriores de transporte e armazenamento do resíduo sólido (*Ruotolo, 1998*).

Como alternativa aos processos convencionais surgiu a tecnologia eletroquímica que consiste basicamente em um processo de eletrodeposição: íon na solução + elétron no eletrodo → metal sólido. Nota-se neste caso que o metal pode ser recuperado na sua forma pura, podendo ser reutilizado. Ocasionalmente, a água poderá também ser reutilizada no processo ou na indústria.

Comparativamente, podem ser enumeradas quatro principais vantagens da utilização de eletrodeposição como forma de tratamento de efluentes industriais contendo metais tóxicos: 1) remoção do metal da solução e não apenas a transferência do íon para a fase sólida; 2) reutilização do metal; 3) o fato da eletricidade ser um reagente “limpo”; e 4) facilidade de controle do processo, uma vez que as variáveis (corrente e vazão) são de fácil ajuste (*Pletcher e Walsh, 1990*).

Efluentes contendo metais tóxicos estão presentes em indústrias de vários setores, como de mineração, galvanoplastia, eletrônica, etc. Dentre esses setores, o de galvanoplastia se destaca por gerar grandes volumes de efluentes contendo pequenas quantidades de íons metálicos, provenientes principalmente das águas de lavagem. Além disso, esses efluentes podem conter eletrólitos suporte e vários aditivos que garantem à superfície eletrodepositada as propriedades e qualidade desejadas. Estes aditivos são, geralmente, agentes complexantes ou aditivos orgânicos, como abrillantador, endurecedor, nivelador, entre outros e retardam a difusão do íon para a superfície do eletrodo. Em alguns casos, a presença de agentes complexantes fortes torna o processo convencional de tratamento de efluentes por precipitação ineficiente, mesmo contendo altas concentrações do metal na solução (*Tunay et al., 1994 apud Juang e Lin, 2000*).

Em virtude do fato dos efluentes industriais apresentarem íons metálicos em baixas concentrações (menores que 2000 mg L^{-1}), formando assim soluções diluídas, o processo de eletrodeposição é controlado principalmente pelo processo de transferência de massa e, portanto, o eletrodo convencional plano mostrou-se ineficaz devido a restrições não somente de transferência de massa, mas também de área superficial específica. Diante disto, a deposição eletroquímica de metais visando o tratamento de efluentes é realizada utilizando eletrodos tridimensionais devido principalmente à sua elevada área superficial específica e altas taxas de transferência de massa (*Britto-Costa e Ruotolo, 2009*).

O equipamento utilizado para a eletrodeposição de metais em aplicações ambientais é denominado de reator eletroquímico. Considerando-se que o processo é controlado pelo transporte de massa, um dos principais objetivos da Engenharia Eletroquímica tem sido buscar correlações matemáticas tendo como base os adimensionais de Sherwood, Reynolds e Schmidt, a fim de fornecer metodologias práticas para o dimensionamento do reator eletroquímico e também para o estabelecimento dos parâmetros operacionais do processo. Portanto, a busca por técnicas simples e rápidas para a determinação do coeficiente de transporte de massa (k_m) visa proporcionar uma maneira prática de se estipular os valores de vazão e corrente elétrica a serem aplicados em determinados processos de tratamento e também permitir o dimensionamento adequado do reator eletroquímico.

Diante disto, em uma primeira etapa deste trabalho foi desenvolvido um reator eletroquímico do tipo filtro prensa, com baixa perda de carga, utilizando o eletrodo tridimensional de carbono vítreo reticulado. Esse reator foi caracterizado do ponto de vista da transferência de massa utilizando-se diferentes técnicas, visando compará-las e também apontar a mais adequada para a determinação do coeficiente de transporte de massa. Para a

verificação da adequabilidade das técnicas de determinação do coeficiente de transporte de massa utilizou-se dois metais diferentes, no caso cobre e zinco. Esses metais foram escolhidos por serem amplamente utilizados em processos de galvanoplastia e também por serem obtidos industrialmente por técnicas de hidrometalurgia, gerando, assim em seus processos, efluentes contendo metais tóxicos. Com o objetivo de se verificar como o pH e a presença de agentes complexantes poderiam afetar o coeficiente de transporte de massa, foram feitos experimentos de eletrodeposição de cobre em meio contendo EDTA e em diferentes pH's. Em uma segunda etapa, verificou-se como o coeficiente de transporte de massa poderia ser utilizado para o cálculo da corrente limite do sistema e também como a aplicação de frações menores e maiores que a corrente limite afetariam a cinética de remoção do íon metálico, a eficiência de corrente e o consumo energético do processo.

Como este trabalho foi realizado em duas etapas, apresenta dois objetivos, que são a caracterização do reator eletroquímico proposto em termos da transferência de massa, sendo que para isso foram utilizadas a eletrodeposição voltamétrica e a eletrodeposição galvanostática como técnica de determinação do k_m e na segunda etapa objetivou-se estudar a cinética de eletrodeposição dos metais supracitados utilizando um parâmetro que relaciona a corrente elétrica aplicada com a corrente limite do processo, a fim de se determinar as melhores condições operacionais.

As etapas desenvolvidas neste trabalho estão apresentadas na forma de capítulos cujos conteúdos estão brevemente apresentados nos parágrafos a seguir.

No capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica que trata de temas como eletrodos bi e tridimensionais, em particular o eletrodo de CVR, cinética eletroquímica e trabalhos correlatos publicados na área de eletrodeposição de cobre e zinco em eletrodos porosos, bem como técnicas utilizadas na determinação do k_m .

Os materiais utilizados neste trabalho, como reatores eletroquímicos, eletrodos, eletrólitos, sistemas hidráulicos e equipamentos analíticos são apresentados no capítulo 3. Esse capítulo aborda também os procedimentos experimentais e o tratamento dos dados obtidos.

Os principais resultados e as respectivas discussões são apresentados no capítulo 4, o qual esta subdividido em duas grandes seções: estudo de transferência de massa e estudo cinético. Para facilitar o entendimento, a seção que aborda os estudos de transferência de massa foi dividida em tópicos referentes à metodologia experimental aplicada. Assim, para cada íon metálico estudado (cobre, zinco e cobre/EDTA) foram estabelecidos os seguintes tópicos: 1) determinação do coeficiente de difusão; 2) eletrodeposição voltamétrica; 3)

eletrodeposição galvanostática em reator eletroquímico, 4) comparação entre as diferentes técnicas. Finalmente, as diferentes técnicas para a determinação de k_m em função da composição do eletrólito e pH são comparadas em uma seção específica utilizando a correlação Sh-Re-Sc.

O capítulo 5 e 6 apresentam, respectivamente, as principais conclusões considerando os resultados obtidos e as sugestões para trabalhos futuros. As referências bibliográficas são apresentadas no capítulo 7.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Efluentes industriais contendo metais tóxicos são, na maioria dos casos, tratados por precipitação química por ser um processo aparentemente barato e de fácil controle. Na maioria dos casos, o processo consiste em se ajustar o pH, geralmente utilizando hidróxidos fortes, para valores básicos, formando-se hidróxidos insolúveis dos metais que se precipitam e geram uma lama residual a qual deve ser cuidadosamente armazenada em aterros sanitários de classe especial (*Lanza e Bertazzoli, 2000*).

Como alternativa, surgiu o processo eletroquímico, que evita a formação desses resíduos, porém não sendo viável quando realizado em eletrodo plano por apresentar pequena área superficial e pobre cinética de transferência de massa. Faz-se clara, então, a necessidade de se estudar a eletrodeposição de metais tóxicos em eletrodos porosos, os quais diminuem o consumo energético do processo, quando comparado aos processos que utilizam eletrodos planos. Aproveitando-se das vantagens dos meios porosos quanto aos aspectos hidrodinâmicos e extensa área superficial, surgiram os eletrodos tridimensionais, que vêm obtendo grande sucesso na redução eletroquímica de metais contidos em soluções diluídas (*Pletcher e Walsh, 1990*).

Nesta revisão da literatura serão apresentados tópicos sobre a tecnologia eletroquímica empregada na remoção destes metais, sobre matrizes porosas utilizadas na área eletroquímica, bem como a caracterização, com base no transporte de massa, desses eletrodos tridimensionais.

2.1. Metais tóxicos: considerações gerais

Existem trinta e cinco metais que geram uma preocupação quanto à exposição seja ela ocupacional ou mesmo residencial, sendo que vinte e três destes são considerados metais tóxicos: antimônio, arsênio, bismuto, cádmio, cério, cromo, cobalto, cobre, gálio, ouro, ferro, chumbo, manganês, mercúrio, níquel, platina, prata, telúrio, tálio, estanho, urânio, vanádio e zinco (*Glanze, 1996*).

Os seres vivos necessitam de pequenas quantidades de alguns desses metais (micronutrientes), incluindo cobalto, cobre, manganês, molibdênio, vanádio, estrôncio e

zinco, para a realização de funções vitais no organismo. Quando presentes em maiores concentrações (acima de 1 mg L^{-1} para a maioria dos metais), estes metais constituem elementos altamente poluidores, reativos, que se acumulam na cadeia alimentar e, do ponto de vista toxicológico, possuem a propriedade de interagir de maneira tóxica com a matéria viva, distinguindo-se em relação aos efeitos dentro do organismo e no meio ambiente (Olivier, 2008).

Dentre os mais diversos segmentos da indústria química, alguns são muito conhecidos por gerarem efluentes contendo metais tóxicos, como tratamento de superfícies, galvanoplastia, extração de metais entre outros.

2.1.1. Cobre

O cobre é um micronutriente essencial para diversas plantas e animais e, no caso dos animais, inclusive do homem, este íon é geralmente encontrado na corrente sanguínea, como co-fator em várias enzimas. Porém, para concentrações a partir da ordem de ppm, o cobre em sua forma iônica, como a grande maioria dos metais, é tóxico à saúde humana, tanto pelo contato com a pele quanto, principalmente, pela sua ingestão. A principal doença relacionada ao cobre é a Doença de Wilson, em que o portador da doença acumula cobre em seus tecidos, ocasionando em problemas hepáticos, renais, oftálmicos, cardíacos e até dermatológicos (Bremner, 1998).

Diante dos aspectos tóxicos e devido à sua grande importância em indústrias químicas como tratamento de superfícies, galvanoplastia, circuito impresso, entre outras, o descarte de efluentes contendo íons cobre é controlado pelos órgãos ambientais.

A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) estipula limites de emissão de íons cobre em rede de esgoto e mananciais. No caso de emissão em corpos d'água, a concentração de Cu^{2+} não deve ultrapassar $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, mantendo-se o pH na faixa entre 5,0 e 9,0. Para descarte em rede de esgoto, a legislação estabelece um limite superior de concentração de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$, com o pH entre 6,0 e 10,0.

2.1.2. Zinco

O zinco também é um micronutriente essencial para o metabolismo humano e benéfico para o crescimento, sendo que a atividade da insulina e diversos compostos enzimáticos dependem da sua presença (Wijesekara et al., 2009).

Este metal é muito utilizado na produção de ligas metálicas, sendo sua principal aplicação, a galvanização do aço e do ferro, protegendo-os da corrosão por atuar como metal

de sacrifício (CETESB). O zinco, na forma de óxido, é utilizado nos bloqueadores solares, atuando como bloqueador dos raios prejudiciais à saúde humana.

Os padrões para águas reservadas ao abastecimento público indicam 5,0 mg/L como o valor máximo permissível, sendo que para concentrações acima deste valor, é conferido sabor à água além de uma certa opalescência a águas alcalinas. O zinco pode entrar no meio ambiente através de processos naturais e antropogênicos, entre os quais destacam-se a produção de zinco primário, combustão de madeira, incineração de resíduos, produção de ferro e aço e efluentes domésticos. A água com alta concentração de zinco tem uma aparência leitosa e produz um sabor metálico ou adstringente quando aquecida. O zinco pode ser lançado em concentração máxima de 5,0 mg L⁻¹, em uma faixa de pH de 5,0 a 9,0 para emissão em corpos d'água e entre 6,0 e 10,0 quando em sistemas de esgotos (CETESB).

2.2. Eletrodos bi e tridimensionais.

Os eletrodos bidimensionais, geralmente placas planas, são assim chamados porque a eletrodeposição e a distribuição de corrente e de potencial ocorrem somente em duas dimensões, o que torna simples a construção e operação dos reatores eletroquímicos. Entretanto, esses eletrodos apresentam pequena área superficial tornando a eletrodeposição inviável para soluções diluídas. Por outro lado, nos eletrodos tridimensionais, a reação ocorre na elevada área superficial proporcionada pelo volume poroso do eletrodo, conforme ilustrado na Figura 2.1. Nestes eletrodos é possível obter altas taxas de transferência de massa, fazendo da matriz porosa condutora uma ótima escolha na utilização como eletrodo, para a eletrodeposição de íons metálicos presentes em soluções diluídas. No entanto, 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 (Ruotolo, 1998).

São utilizados na área da Engenharia Eletroquímica, diversos tipos de reatores eletroquímicos, sendo eles compostos por eletrodos bi ou tridimensionais. A Figura 2.2 apresenta as principais classes desses eletrodos, de acordo com a geometria e fluidodinâmica.

Neste trabalho foram utilizados o eletrodo de carbono vítreo reticulado (CVR), que se enquadra nos eletrodos estáticos, o eletrodo de disco rotatório, como eletrodo rotacional, além de um eletrodo plano de carbono vítreo (CVP). Os eletrodos de CVR diferenciam-se dos

eletrodos de leito particulado por apresentarem maior porosidade e além da continuidade da fase sólida. Para a utilização destes eletrodos na eletrodeposição deve-se realizar o contato direto com um alimentador de corrente, formando assim o cátodo, que deve ser separado do ânodo (contra-eletródo) por uma membrana permeável, para evitar assim o curto-circuito do sistema.

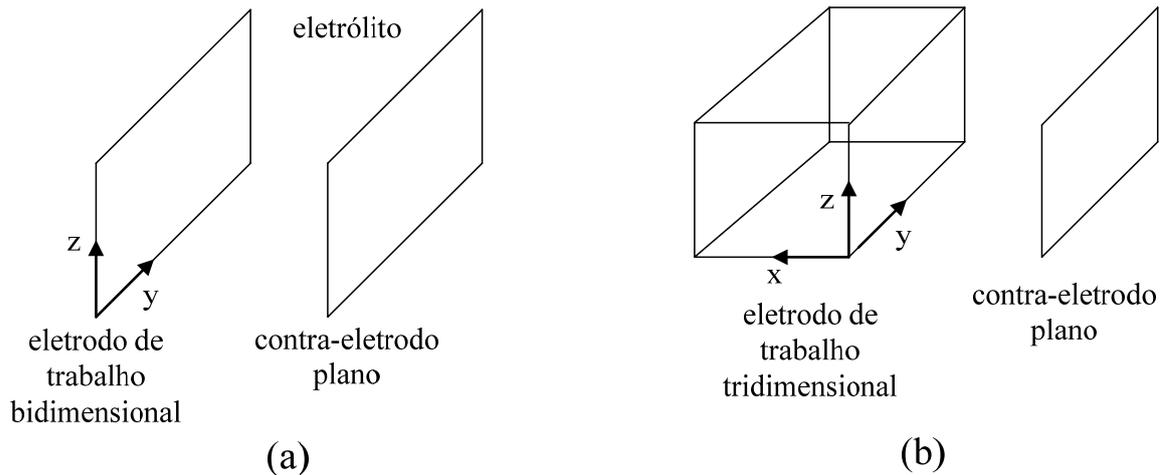


Figura 2.1. Eletrodos a) bidimensional e b) tridimensional.

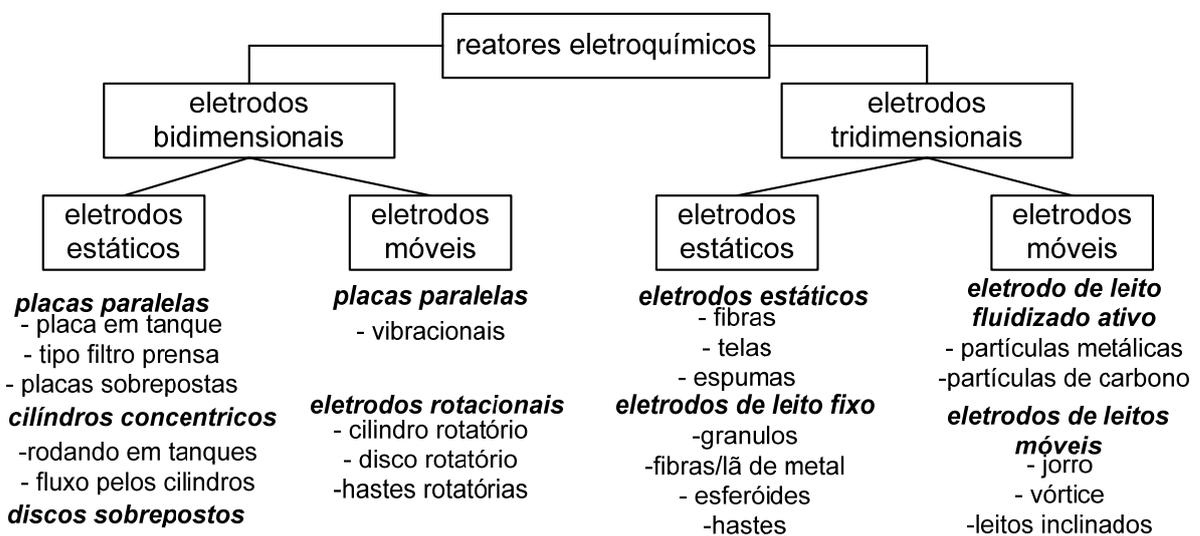


Figura 2.2. Classificação de reatores eletroquímicos em função da geometria do eletródo e da fluidodinâmica (Rajeshwar e Ibañez, 1997).

Há dois modos de se configurar os fluxos de eletrólito e corrente elétrica em um reator eletroquímico, conforme ilustra a Figura 2.3. Na primeira, Figura 2.3 (a), os fluxos de eletrólito e corrente elétrica apresentam a mesma direção (“flow-through electrodes”), ao contrário da configuração de fluxos perpendiculares (“flow-by electrode”), Figura 2.3 (b). Os

eletrodos de fluxos paralelos são mais utilizados em laboratório, uma vez que a distribuição irregular de corrente e potencial dificulta o aumento de escala. A configuração mais comumente utilizada é a de fluxos perpendiculares por apresentar um maior tempo de residência, possuir um perfil de potencial mais uniforme e uma maior taxa de reação por passo do eletrólito. Os reatores eletroquímicos utilizados neste trabalho que usavam eletrodos tridimensionais estavam configurados em *flow-by* (fluxos perpendiculares).

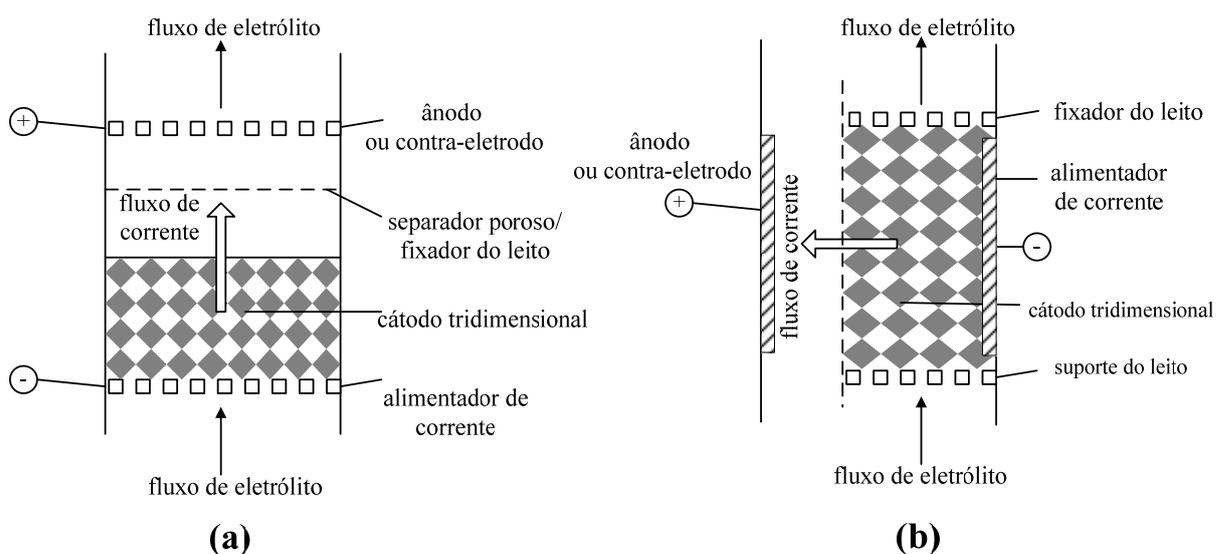


Figura 2.3. Diferentes configurações entre fluxos de corrente e eletrólito: a) eletrodo de fluxos paralelos; b) eletrodo de fluxos perpendiculares (*Pletcher e Walsh, 1990*).

Os reatores eletroquímicos podem ser operados de duas maneiras distintas: 1) galvanostaticamente, ou seja, a corrente aplicada é mantida constante durante o processo, ou então 2) potenciostaticamente, em que o processo opera a potencial constante. O modo galvanostático, muito utilizado na indústria de galvanoplastia, torna o processamento mais rápido; entretanto, quando são atingidos baixos valores de concentração, ocorre uma diminuição da eficiência de corrente e um conseqüente aumento do consumo energético devido principalmente ao desvio de uma parcela da corrente para reações paralelas, como a de desprendimento de hidrogênio. No modo potenciostático é aplicado um potencial constante ao eletrodo, implicando em maiores valores de eficiência de corrente instantânea ao longo do processo, o que faz diminuir o consumo energético instantâneo. Contudo, o tempo de processamento pode tornar-se demasiadamente longo nesse tipo de processo devido às bolhas que se acumulam na superfície do eletrodo (*Stankovic e Wragg, 1995*).

2.3. Eletrodo de Carbono Vítreo Reticulado (CVR)

A utilização de eletrodos metálicos é complicada, pelo motivo de possíveis adsorções de materiais orgânicos ou de filmes de hidrogênio, formação de óxidos na superfície do eletrodo e pela pequena faixa de potencial catódico. Por esse motivo, outros tipos de materiais de eletrodo foram desenvolvidos (*Despic e Pavlovic, 1982*).

O carbono vítreo reticulado, desenvolvido em 1976 pela Chemotronics International Ann-Arbor, foi utilizado pela primeira vez como eletrodo em 1977 e vem obtendo grande sucesso nessa área devido à sua estrutura especial e às suas características físicas, químicas e eletroquímicas (*Wang, 1981*).

2.4. Eletroquímica: aspectos gerais.

2.4.1. Cinética eletroquímica.

Quando se injeta uma carga elétrica em um eletrodo através de uma fonte externa podem ocorrer três situações (*Ticianelli e González, 1998*):

1. A carga é transferida na interface eletrodo/solução devido ao deslocamento do potencial de eletrodo do seu valor de equilíbrio através da passagem de uma corrente faradaica. Neste caso, a diferença de potencial através da interface depende da carga injetada, o que ilustra a forma de controlar externamente essa diferença. Neste caso, o eletrodo se diz polarizado.

2. A carga injetada escoar através da interface sendo transferida para alguma das espécies em solução. Assumindo que essa transferência seja infinitamente rápida, será observado que a diferença de potencial através da interface permanece inalterada. Neste caso, o eletrodo se diz *não-polarizado*. Um exemplo desta situação seria um eletrodo de prata em equilíbrio com uma solução que contém íons Ag^+ . Os sistemas comprovadamente estáveis e que mantêm o potencial inalterado durante o escoamento rápido de cargas injetadas são os mais indicados para serem usados como eletrodos de referência.

3. Quando é aplicada uma diferença de potencial dentro de um intervalo de valores que não induza a ocorrência de uma reação eletródica (corrente não-faradaica) diz-se que o eletrodo está *idealmente polarizado*. Nestas circunstâncias, os fenômenos estão apenas relacionados com a acomodação de íons e/ou dipolos na superfície do eletrodo.

No caso de processos eletroquímicos de interesse industrial, a situação 1 é a mais importante e, neste caso, a curva de polarização, ou seja, a curva de corrente elétrica em função do potencial de eletrodo pode ser representada esquematicamente, para os casos mais simples, pela curva da Figura 2.4.

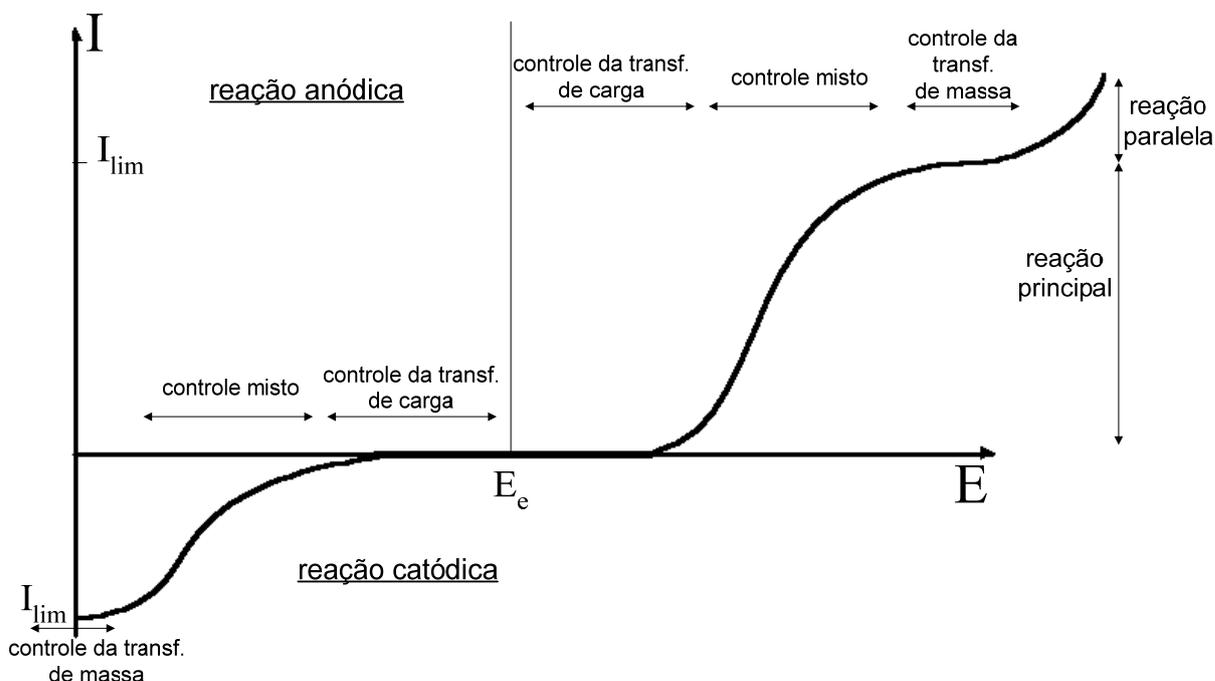
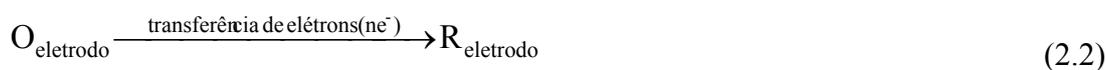


Figura 2.4. Curva de corrente em função do potencial.

Em uma reação eletródica simples do tipo $O + ze^- \rightleftharpoons R$, em que há a interconversão, sobre a superfície de um eletrodo inerte, de espécies reduzidas R e oxidadas O, é essencial disponibilizar o reagente na superfície do eletrodo e remover o produto formado com a finalidade de se manter uma corrente, ou seja, para garantir que ocorra a reação de transferência de elétrons (Pletcher e Walsh, 1990). Neste caso, é possível desmembrar o processo em uma seqüência de etapas básicas:



Uma vez que a taxa de redução e, conseqüentemente, a densidade de corrente catódica são determinadas pela velocidade total das três etapas, a etapa mais lenta será a determinante da taxa de reação. Portanto, para a compreensão das características das reações eletródicas é necessário conhecimento sobre transferência de massa e transferência de elétrons.

Considerando os dois mecanismos de transferência e a curva de polarização da Figura 2.4, em regiões de potencial próximos ao potencial de equilíbrio há um excesso de espécies eletroativas na superfície do eletrodo, não sendo então a concentração o fator limitante da reação; nestes casos, o potencial é o fator determinante da taxa de reação e diz-se que o controle é ativado ou por transferência de elétrons. À medida que se caminha para potenciais mais anódicos ou catódicos, o fluxo mássico das espécies eletroativas para a superfície do eletrodo começa a ter um efeito cada vez mais significativo sobre a cinética da reação. Esta região é denominada de controle cinético misto, pois, tanto a transferência de elétrons quanto a transferência de massa exercem influência sobre a cinética. Aumentando-se ainda mais o potencial, atingir-se-á uma condição em que o fluxo mássico se iguala à taxa de transferência de elétrons para a espécie eletroativa de interesse e, nesta condição, sua concentração na superfície do eletrodo é zero. Nesta situação, denominada de corrente limite, são observadas as melhores taxas de reação e eficiência de corrente e o processo é controlado exclusivamente pelo transporte de massa da espécie eletroativa do seio da solução para a superfície do eletrodo (*Goodridge e Scott, 1995*). O aumento do potencial para valores acima do potencial de corrente limite fará com que a parcela adicional de elétrons fornecida ao sistema seja desviada para reações paralelas, geralmente reações de decomposição do solvente.

No entanto, poucas das reações de interesse industrial são simples. Elas podem envolver transferências múltiplas de elétrons e, pelo menos, três tipos adicionais básicos de estágios podem também ocorrer: reações químicas, adsorção e formação de fases (*Ticianelli e González, 1998*). A seguir são descritos alguns desses fenômenos.

1. Reações químicas. As espécies formadas na reação de transferência de elétrons podem não ser estáveis no meio eletrolítico, elas podem ser intermediárias de uma reação química que formará os produtos observados.

2. Adsorção. A seqüência de reações 2.1 a 2.3 assume que a transferência de elétrons ocorre na superfície do eletrodo, mas sem a formação de uma ligação entre a superfície e O ou R. Nem sempre isto é verdade e para que a reação ocorra pode ser

necessário que reagentes, intermediários ou produtos sejam adsorvidos sobre a superfície do eletrodo.

3. Formação de fases. A reação eletródica pode envolver a formação de uma nova fase, como por exemplo, no caso de eletrodeposição de metais ou então na formação de produtos gasosos como o hidrogênio.

Uma vez que as reações eletródicas comumente envolvem a transferência de vários elétrons, as complicações 1 a 3 descritas acima ocorrem de maneira superposta, portanto, muitas situações complexas podem aparecer. Contudo, neste texto serão consideradas equações idealizadas, mas que geralmente são suficientes para o entendimento e reconhecimento das etapas fundamentais envolvidas nos processos eletrolíticos como um todo, presentes na maioria dos processos industriais de interesse prático.

2.4.2. Controle por transferência de elétrons

Quando uma reação é controlada pela transferência de elétrons (controle ativado) a taxa de reação não depende da concentração da espécie eletroativa na solução e, conseqüentemente, a variação da concentração em função do tempo será linear. Em um processo potencioestático, a corrente elétrica que circula pelo sistema é uma função do potencial de eletrodo e esta relação é expressa pela equação de Butler-Volmer (Equação 2.4). Uma dedução detalhada desta equação pode ser encontrada em Vetter (1967) e Rajeshwar e Ibanez (1997).

$$i = i_0 \left[\exp \left(\frac{\alpha_A \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot E \right) - \exp \left(- \frac{\alpha_C \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot E \right) \right] \quad (2.4)$$

Na Equação 2.4 o primeiro termo exponencial à esquerda corresponde à corrente parcial anódica e o segundo termo à corrente parcial catódica. A equação de Butler-Volmer é comumente escrita em função do sobrepotencial de eletrodo:

$$i = i_0 \left[\exp \left(\frac{\alpha_A \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta \right) - \exp \left(- \frac{\alpha_C \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta \right) \right] \quad (2.5)$$

Quando o sobrepotencial é muito negativo, ou seja, em um processo catódico, o primeiro termo exponencial da Equação 2.5 torna-se desprezível comparado ao segundo e, desta forma, pode-se escrever:

$$\log(-i) = \log(i_0) - \frac{\alpha_C \cdot Z \cdot F}{2,3 \cdot R \cdot T} \cdot \eta \quad (2.6)$$

De forma análoga, em um processo anódico o sobrepotencial é muito positivo e o segundo termo da exponencial torna-se negligível comparado ao primeiro.

$$\log(i) = \log(i_0) + \frac{\alpha_A \cdot Z \cdot F}{2,3 \cdot R \cdot T} \cdot \eta \quad (2.7)$$

As formas da equação de Butler-Volmer mostradas nas Equações 2.6 e 2.7 são conhecidas como equações de Tafel e são utilizadas para determinar experimentalmente os coeficientes de troca α_C e α_A e a densidade de corrente de troca i_0 .

2.4.3. Controle por transferência de massa

De maneira geral é necessário considerar três modos de transporte de massa em sistemas eletroquímicos (Equação 2.8): 1) difusão; 2) migração e 3) convecção (*Goodridge e Scott, 1995; Bard e Faulkner, 1980; Gubulin, 1998; Heitz e Kreysa, 1986*).

$$N_k = -D_k \cdot \nabla C_k - \frac{z_k \cdot F}{M_k} \cdot C_k \cdot \mu_k \cdot \nabla \phi_s + C_k \cdot \vec{v} \quad (2.8)$$

Enquanto o transporte de massa (TM) por difusão ocorre devido ao movimento das espécies em solução em função da existência de um gradiente de concentração, a migração ocorre devido a um gradiente de potencial elétrico. A migração é responsável pelo transporte de cargas na solução (corrente iônica) necessária para se fechar o circuito elétrico entre os eletrodos e os componentes externos. Em muitos casos de interesse prático, usa-se um grande excesso de um eletrólito inerte (também chamado de eletrólito suporte) de maneira que o efeito da migração sobre o transporte de massa total possa ser negligenciado. A terceira forma de transporte de massa ocorre devido a forças mecânicas e é induzida pela agitação do eletrólito na solução e, em alguns casos, o eletrodo é a parte móvel.

Com relação à fluidodinâmica, em experimentos eletroquímicos de laboratório o fluxo laminar é mais conveniente, enquanto que na maioria dos processos de interesse industrial o fluxo turbulento é mais adequado por promover elevadas taxas de reação. Experimentos de laboratório são úteis para a determinação de parâmetros eletroquímicos visando o projeto adequado de reatores e para o estabelecimento das condições operacionais

ótimas dos mesmos. Para que este objetivo seja atingido, sistemas práticos e que utilizem modelos matemáticos simples com soluções analíticas são desejáveis e, para se atingir este objetivo, o fluxo laminar é mais conveniente, pois se pode considerar que a transferência de massa ocorre apenas em uma direção. A Equação 2.9 representa um processo em fluxo laminar com convecção e difusão na direção x (“difusão convectiva”) (Goodridge e Scott, 1995):

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = D_k \left(\frac{\partial^2 C_k}{\partial x^2} \right) - v_x \left(\frac{\partial C_k}{\partial x} \right) \quad (2.9)$$

Na Equação 2.9 o termo de migração foi desprezado, o transporte de massa por difusão é expresso pela segunda lei de Fick e as mudanças de concentração devido à convecção dependem da velocidade da solução na direção perpendicular ao escoamento (direção x) e do gradiente de concentração na mesma direção. Geralmente adota-se a condição de estado estacionário e então a Equação 2.9 se reduz a:

$$D_k \left(\frac{\partial^2 C_k}{\partial x^2} \right) = v_x \left(\frac{\partial C_k}{\partial x} \right) \quad (2.10)$$

Como a solução desta equação depende de se conhecer a relação entre v_x e x , o fluxo laminar é mais adequado por se conhecer esta relação para muitos sistemas experimentais, como, por exemplo, o eletrodo de disco rotatório e o eletrodo de disco-anel.

Apesar da relativa simplicidade para se expressar matematicamente a relação entre velocidade e direção em sistemas de fluxo laminar, infelizmente, em sistemas de fluxo turbulento de líquidos a solução do problema é muito mais complexa, uma vez que a turbulência é caracterizada por flutuações rápidas e randômicas de pressão, velocidade e concentração em torno de um valor médio. Nestes casos, têm-se utilizado frequentemente um modelo simples, denominado *teoria de filme* ou *modelo de filme* (Treybal, 1980). Nesta teoria, a primeira hipótese assumida é que o transporte de massa devido à convecção no seio da solução é tão rápido, quando comparado à difusão molecular, que a última pode ser ignorada e uma concentração uniforme no seio da solução pode ser assumida. A segunda hipótese consiste em se atribuir toda a resistência ao transporte de massa à difusão molecular na subcamada laminar, à qual pode ser expressa quantitativamente por um gradiente completamente linear de concentração. O ponto em que o gradiente linear de concentração

atinge a concentração constante do seio da solução define o que foi denominada espessura da camada limite difusiva (δ). Desta forma, o fluxo mássico pode ser calculado derivando-se uma expressão para a difusão molecular da espécie eletroativa através da camada estagnada de espessura δ (Equação 2.11) (Goodridge e Scott, 1995).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (2.11)$$

Considerando-se estado estacionário e as condições de contorno $x = 0 \rightarrow C = C_s$ e $x = \delta \rightarrow C = C_b$, obtém-se então a Equação 2.12 para o fluxo difusivo na camada limite:

$$N_D = \frac{D}{\delta} (C_b - C_s) \quad (2.12)$$

O termo D/δ é conhecido como coeficiente de transporte de massa (k_m).

Considerando um processo controlado por transporte de massa, a taxa de reação, ou seja, a corrente elétrica que circulará pelo sistema, pode ser expressa pela Equação 2.13.

$$I = \frac{z \cdot F}{M} \cdot N_D \cdot A \quad (2.13)$$

Combinando-se as Equações 2.12 e 2.13, obtém-se:

$$I = \frac{z \cdot F}{M} \cdot k_m \cdot A (C_b - C_s) \quad (2.14)$$

Observa-se na Equação 2.14 que quando a concentração na superfície do eletrodo tende a zero, seja em função da lentidão do processo de transferência de massa ou da rapidez da cinética intrínseca na superfície, a densidade de corrente atinge um valor máximo, denominado corrente limite ou densidade de corrente limite (I_{lim}/A) (Gubulin, 1998).

$$i_{lim} = \frac{z \cdot F}{M} \cdot k_m \cdot C_b \quad (2.15)$$

2.4.4. Eletrodo de disco rotatório

Com o objetivo de se verificar se uma reação é influenciada ou determinada pelo transporte de massa, a relação existente entre a taxa de reação e a agitação deve ser determinada. Isto pode ser realizado através da variação da velocidade de agitação em uma célula eletroquímica, no entanto, a informação obtida será meramente qualitativa. Para se obter informações quantitativas, os aspectos hidrodinâmicos de um sistema específico devem ser bem conhecidos e a relação existente entre a corrente e o parâmetro que influencia a transferência de massa, bem estabelecida. Neste contexto, surgiram os eletrodos de disco rotatório (EDR), os quais têm sido muito utilizados na área eletroquímica, principalmente como ferramenta analítica, desde a década de 40. Dentre os motivos do sucesso desta técnica na determinação de parâmetros cinéticos de processos eletroquímicos, são enumeradas três vantagens: 1) fluxo laminar estável em uma grande faixa de condições operacionais; 2) corrente, potencial elétrico e características de escoamento de fluidos bem estabelecidas e 3) densidade de corrente limite uniforme (*Greef et al., 1985*).

O método consiste em se utilizar um disco inserido na base de um cilindro rotativo. O eletrodo de disco rotatório apresenta um sistema de rotação preciso e é acoplado a um potenciostato para que sejam realizadas as medidas de corrente em função do potencial (voltamogramas). Mantendo-se o fluxo laminar, este disco terá camada limite hidrodinâmica constante ao longo de toda a superfície e, conseqüentemente, a espessura da camada limite difusiva também será constante. O estudo da fluidodinâmica deste sistema levou à seguinte expressão para a velocidade da solução na direção perpendicular à superfície do disco (*Goodridge e Scott, 1995 e Greef et al., 1985*):

$$v_x = -0,51 \cdot \nu^{-\frac{1}{2}} \cdot \omega^{\frac{3}{2}} \cdot x^2 \quad (2.16)$$

Substituindo a Equação 2.16 na Equação 2.10 obtém-se então uma solução analítica para a espessura da camada difusiva que é independente do raio do disco (Equação 2.17).

$$\delta = \frac{1,61 \cdot \nu^{\frac{1}{6}} \cdot D^{\frac{1}{2}}}{\omega^{\frac{1}{2}}} \quad (2.17)$$

Combinando as Equações 2.15 e 2.17 obtém-se a Equação 2.18.

$$I_{lim} = 0,62 \cdot z \cdot F \cdot D^{\frac{2}{3}} \cdot \nu^{-\frac{1}{6}} \cdot c \cdot \omega^{\frac{1}{2}} \quad (2.18)$$

A Equação 2.18 é conhecida como equação de Levich e estabelece que a corrente limite é proporcional à raiz quadrada da velocidade angular de rotação. Conhecendo-se a concentração molar da espécie eletroativa e a viscosidade cinemática da solução, é possível determinar o coeficiente de difusão a partir de um gráfico de corrente limite em função de $\omega^{1/2}$.

2.4.4. Distribuição de Potencial em Eletrodo Tridimensional

Eletrodos tridimensionais geralmente apresentam maiores problemas com distribuição de potencial e corrente do que os eletrodos bidimensionais; isto se deve principalmente à anisotropia dos eletrodos porosos e de leitos particulados com relação à condutividade do eletrodo, fluxo de eletrólito e concentração das espécies eletroativas. Diante disto, o conhecimento da distribuição de potencial elétrico no interior de um eletrodo poroso é de fundamental importância para o entendimento dos fenômenos eletroquímicos que ocorrem neste tipo de eletrodo e, conseqüentemente, é importante para o projeto adequado do eletrodo poroso (*Rajeshwar e Ibanez, 1997*).

Existem diversos trabalhos que se dedicaram à modelagem e medição (*Gubulin, 1998; Doherty et al., 1996; Ponte et al., 1994*) do perfil de potencial em eletrodos porosos. Embora os modelos matemáticos sejam bastante completos (e muitas vezes complexos), sua utilização de maneira quantitativa é bastante restrita devido à necessidade do conhecimento de diversos parâmetros que muitas vezes não são de fácil obtenção. Parâmetros elétricos, tais como a condutividade efetiva da solução eletrolítica e do eletrodo, e parâmetros hidrodinâmicos como a tortuosidade do meio poroso, muitas vezes são de difícil determinação, fazendo com que os perfis de potencial obtidos através de modelos sejam utilizados principalmente para uma análise qualitativa dos processos que ocorrem no interior do eletrodo.

Os modelos existentes levam em consideração o perfil de potencial elétrico na fase líquida e na fase sólida conforme mostrado na Figura 2.5(a). O potencial de eletrodo (E) consiste na diferença entre o potencial da fase sólida (ϕ_m) e o potencial da fase líquida (ϕ_s). Como a taxa de reação é uma função do sobrepotencial (η), existem, portanto, zonas com diferentes atividades eletroquímicas no interior de um eletrodo poroso, ao longo da direção do campo elétrico. De maneira geral, o perfil típico obtido em eletrodos de leito fixo tem

comportamento similar ao mostrado na Figura 2.5(b), em que se observa uma maior atividade eletroquímica na região próxima ao contra-eletródo. Em alguns casos, pode ocorrer também a dissolução da matriz porosa (Newman, 1973).

Lanza e Bertazzoli (2000) obtiveram, de experimentos de eletrodeposição galvanostática de zinco em eletrodo de CVR, o perfil de potencial na direção da corrente elétrica para reatores em configuração perpendicular com relação ao fluxo de corrente elétrica e de eletrólito. Os experimentos foram realizados de maneira a se remover praticamente todo o metal ($< 0,1 \text{ mg L}^{-1}$), partindo de 50 ppm de zinco, sendo evidenciada a boa adequação a processos de tratamento de efluentes. Os autores concluíram que o eletrodo apresentou uma distribuição de potencial bastante expressiva, sendo as regiões mais próximas ao contra-eletródo, as que apresentaram maiores taxas de reação.

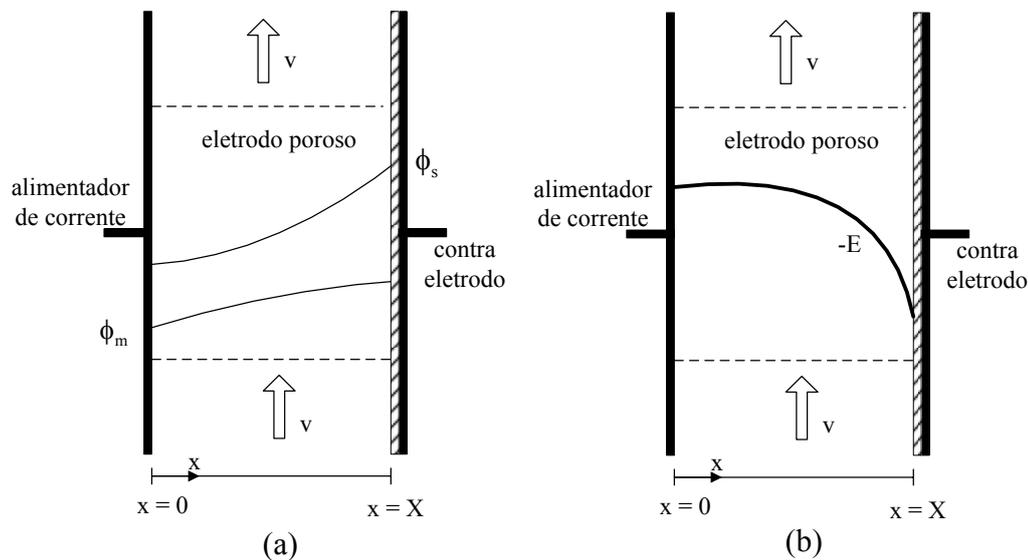


Figura 2.5. Perfil de potencial em eletrodo tridimensional.

2.4.5. Fenômenos de transporte

Neste item estão sumarizadas as equações básicas de transporte para eletrodos porosos, baseadas principalmente no trabalho de Gubulin (1998). Deduções mais detalhadas destas equações fogem do escopo deste texto, mas podem ser facilmente encontradas em Newman (1973).

As Equações 2.19 a 2.24 foram obtidas supondo as seguintes simplificações: 1) sistema isotérmico; 2) no seio do fluido, fora da camada limite, a difusão e a dispersão são desprezíveis frente à convecção; 3) a velocidade média da fase sólida é nula; 4) existe uma única reação com a transferência de z elétrons; 5) no sólido, apenas elétrons se movem e a massa do “íon” metálico por unidade de volume da fase sólida é idêntica à densidade do metal

ρ_m e 6) não há acumulo de outras espécies químicas na fase fluida. Essas simplificações são bastante razoáveis considerando-se uma das principais aplicações dos eletrodos porosos, a eletrodeposição de metais. Nestas equações, os sub-índices 1 e 2 indicam fase sólida e fase líquida, respectivamente.

$$\rho_m \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \varepsilon \cdot R_2 \quad (2.19)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon \cdot C_2] + \text{div}[\varepsilon \cdot C_2 \cdot \vec{v}_2] = \varepsilon \cdot R_2 \quad (2.20)$$

$$\text{div}[(1 - \varepsilon)\vec{i}_1] = -\varepsilon \cdot F \cdot \frac{z}{M} \cdot R_2 \quad (2.21)$$

$$\text{div}[\varepsilon \cdot \vec{i}_2] = \varepsilon \cdot F \cdot \frac{z_1}{M_1} \cdot R_2 \quad (2.22)$$

$$\vec{i}_2 = -\kappa \cdot \nabla \phi_2 \quad (2.23)$$

$$\vec{i}_1 = -\sigma \cdot \nabla \phi_1 \quad (2.24)$$

Enquanto a solução da Equação 2.19 fornece a variação da concentração em função do tempo e da posição no interior do reator eletroquímico, a solução das Equações 2.21 a 2.24 fornece a distribuição de corrente e potencial na direção do campo elétrico. Modelagens e simulações de casos particulares podem ser encontradas nos trabalhos de Kreysa *et al.* (1993) e Doherty *et al.* (1996).

- Modelagem matemática do comportamento concentração-tempo para o processo eletroquímico de redução de íons metálicos.

Neste item as equações apresentadas anteriormente foram resolvidas para o processo específico de eletrodeposição de metais em eletrodo poroso de leito fixo e são baseados no trabalho de Pickett (1973). As mesmas hipóteses simplificadoras foram adotadas e, adicionalmente, considerou-se a fase sólida como um meio contínuo cuja condutividade é infinita e, conseqüentemente, o potencial elétrico desta fase pode ser considerado constante.

Esta hipótese é verdadeira para materiais bastante condutores como é o caso dos metais e do carbono vítreo.

A Equação 2.25 representa o balanço de massa na fase líquida que pode ser aplicado a um sistema reator/tanque como o mostrado na Figura 2.6, com sistema de circulação do eletrólito em circuito fechado e reator de fluxo pistonado.

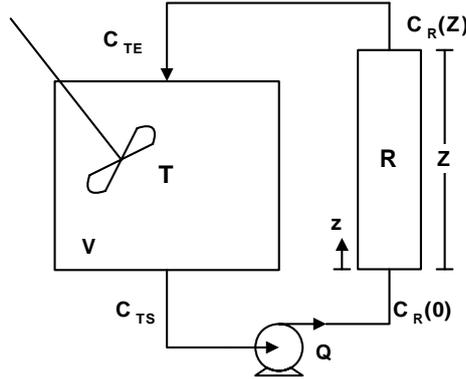


Figura 2.6. Representação esquemática do sistema com recirculação contínua e reator de escoamento pistonado.

$$\frac{\partial[\varepsilon \cdot C_k]}{\partial t} + \text{div}[\varepsilon \cdot C_k \cdot \vec{v}_k] = \varepsilon \cdot R_k \quad (2.25)$$

O modelo para o tanque (reservatório de eletrólito), Equação 2.26, consiste simplesmente num balanço de massa considerando-se o tanque perfeitamente agitado ($C_T \equiv C_{TS}$) e sem reação.

$$\frac{dC_T}{dt} = -\frac{1}{\tau} \cdot (C_T - C_{TE}) \quad (2.26)$$

Outras hipóteses simplificadoras adotadas foram ε , D_{ks} , σ_s , σ_m e v constantes ao longo do processo. Considerou-se também que apenas um cátion está presente na solução, que o regime é pseudo-permanente no conjunto tanque/reator e que a convecção é muito maior que a difusão e a dispersão, podendo então estas duas serem desprezadas. Do balanço de massa (Equação 2.25), considerando-se apenas variação de concentração na direção z e a cinética de corrente limite expressa pela Equação 2.15, obtém-se:

$$v \cdot \frac{dC}{dz} = -k_m \cdot a_e \cdot C \quad (2.27)$$

Aplicando-se a condição de contorno $z = 0 \rightarrow C = C_R(0)$ para a integração da Equação 2.27, substituindo a expressão resultante na Equação 2.26 e considerando as relações $C_R(0) = C_R(z=0) \equiv C_T$ e $C_R(Z) = C_R(z=Z) \equiv C_{TE}$, obtém-se então a Equação 2.28, cuja integração usando-se a condição inicial $t = 0 \rightarrow C_T = C_0$ fornece a Equação 2.29, a qual expressa a variação de concentração em função do tempo de processamento.

$$\frac{dC_T}{dt} = -\frac{C_T}{\tau} \left[1 - \exp\left(-\frac{k_m \cdot a_e}{v} \cdot Z\right) \right] \quad (2.28)$$

$$C = C_0 \cdot \exp\left\{-\frac{1}{\tau} \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{k_m \cdot a_e}{v} \cdot Z\right) \cdot t \right]\right\} \quad (2.29)$$

O modelo mostrado acima é aplicável principalmente quando o comprimento do reator no sentido do escoamento é muito grande ou então a taxa de reação é muito rápida, ocasionando desta maneira uma variação apreciável da concentração ao longo de z . No caso de um reator de comprimento suficientemente pequeno ou então de processo em que a taxa de reação é suficientemente lenta, pode-se então desprezar a variação da concentração ao longo do comprimento z . Nesta condição, o sistema reator/tanque pode ser considerado como reator de mistura perfeita (CSTR) e o comportamento da concentração em função do tempo pode ser expresso pela Equação 2.30, adotando-se novamente a cinética de corrente limite.

$$C = C_0 \cdot \exp\left(-\frac{k_m \cdot A}{V} \cdot t\right) \quad (2.30)$$

2.5. Correlação de Sh-Re-Sc

Geralmente são utilizadas correlações para se caracterizar um reator eletroquímico em termos de transporte de massa. A relação que é largamente utilizada nestes estudos é representada por $Sh = K \cdot Re^a \cdot Sc^b$, onde Sherwood, Reynolds e Schmidt são adimensionais definidos por:

$$Sh = \frac{k_m \cdot L}{D} \quad (2.31)$$

$$Re = \frac{v \cdot L \cdot \rho}{\mu} \quad (2.32)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D} \quad (2.33)$$

Para se obter a correlação Sh-Re-Sc para um determinado reator eletroquímico deve-se determinar as constantes K , a e b , sendo que diversos autores utilizam o valor de $1/3$ para a constante b (Carta et al., 1991; Ponce de Leon e Pletcher, 1996; Tentorio e Casolo-Ginelli, 1978). Esta consideração de $b = 1/3$, facilita a determinação das constantes K e a , uma vez que através do gráfico de $\log(Sh \cdot Sc^{-1/3})$ em função de $\log(Re)$, elas são facilmente determinadas.

Em se tratando de meios porosos, há uma dificuldade em se obter o comprimento característico, utilizado nos adimensionais Sh e Re. Apenas para fins de comparação, usou-se neste trabalho o diâmetro hidráulico como dimensão característica, uma vez que diversos autores utilizam a mesma relação (Pletcher e Walsh, 1990, Carta et al., 1991), entretanto, sabe-se que esta relação desconsidera a existência do meio poroso, não sendo a dimensão característica mais adequada para esses fins. Para o caso de eletrodos particulados, existem autores (Olive e Lacoste, 1979) que utilizam o diâmetro da partícula nos cálculos de Sh e Re que geralmente são corrigidos utilizando a esfericidade das partículas. Fazendo-se uma analogia ao caso dos eletrodos particulados, pode-se utilizar o diâmetro de poro como dimensão característica de eletrodos porosos como o CVR.

Muitos autores que estudaram reatores eletroquímicos (Carta et al., 1991; Ponce de Leon e Pletcher, 1996; Pletcher et al., 1991; Bertazzoli et al., 1998), utilizaram para o cálculo de Re e Sh em suas correlações o diâmetro hidráulico, sendo que para o caso de tubos de seção transversal retangular, de lados f e g , este parâmetro é definido por:

$$d_H = \frac{2 \cdot f \cdot g}{f + g} \quad (2.34)$$

2.6. Eletrodeposição em eletrodo poroso.

Olive e Lacoste (1979) estudaram o comportamento do coeficiente de transporte de massa (k_m) em função da velocidade de escoamento para a eletrodeposição potenciostática de

cobre em leito fixo de partículas de cobre, em um reator configurado em fluxos paralelos, em solução ácida a partir do sal CuSO_4 . Os resultados foram apresentados em termos da correlação Sh-Re-Sc , de forma que um aumento de Re acarretou em um aumento de Sh , conforme a equação obtida $\text{Sh} = 4,3\text{Re}^{0,35}\text{Sc}^{0,25}$, para valores de Reynolds entre 0,1 e 3. Analogamente aos estudos de Olive e Lacoste (1979), mencionados acima, Carta *et al.* (1991) estudaram o comportamento de k_m em função da velocidade de escoamento para a eletrodeposição potencioestática de cobre em eletrodo de feltro de carbono (EFC). Os autores utilizaram soluções de CuSO_4 $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte. Foi obtida a relação $\text{Sh} = 3,19\text{Re}^{0,69}$, que foi comparada com outros tipos de eletrodos porosos como esferas de níquel e CVR, confirmando a boa performance do EFC com relação à transferência de massa. Porém, estes resultados promissores foram apenas para soluções que apresentaram alta condutividade, minimizando a queda ôhmica do processo de eletrodeposição.

Experimentos de eletrodeposição de cobre em eletrodo particulado de leito fixo foram realizados para se estudar os efeitos da espessura do leito e da densidade de corrente sobre as eficiências de corrente e energética do processo. Foi constatado que a vazão e a concentração de cobre influenciaram de forma significativa a eficiência de corrente global (ECG) do processo. Também foi observado que altas eficiência de corrente e eficiência energética são atingidas em experimentos com pequena espessura de leito (menor que 1 cm), baixas densidades de corrente (menor ou igual a 477 A m^{-2}) e que a diminuição tanto da porosidade do eletrodo quanto da vazão, causados pela deposição do metal, não influenciaram a EC (Ruotolo, 1998; Ruotolo e Gubulin, 2002).

Stankovic e Wragg (1995) modelaram um processo galvanostático e um pseudo-potencioestático para a remoção eletroquímica de cobre em reator de membrana, de configuração flow-by, utilizando eletrodo tridimensional. Foram utilizadas partículas de cobre como eletrodo de leito fixo e soluções de sulfato de cobre acidificadas como eletrólito. Os autores compararam os modelos e concluíram que no pseudo-potencioestático o modelo proposto permitiu uma otimização do processo, utilizando as melhores condições de operação.

Doherty *et al.* (1996) modelaram a distribuição de corrente e potencial em eletrodo poroso em reator de fluxos paralelos. Os autores apresentaram um modelo empírico que engloba as regiões controladas por transferência de carga e de massa, sendo que nesta última, a reação foi considerada em corrente limite. Este modelo foi utilizado na determinação da relação entre a espessura ótima de eletrodo em função da condutividade deste material poroso,

sendo que no caso de um eletrodo de feltro de carbono, a espessura ótima determinada foi de 20 mm.

Tentorio e Casolo-Ginelli (1978) estudaram a eletrodeposição de cobre presente em baixas concentrações em eletrodo reticulado tridimensional feito de espuma de poliuretano, utilizando ácido sulfúrico 1 mol L^{-1} como eletrólito suporte. O reator, do tipo filtro-prensa, foi configurado em *flow-through* e operado potenciostaticamente, sendo que para $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ CuSO_4 e vazão de 14 cm s^{-1} , a densidade de corrente obtida foi 85 mA cm^{-2} . Os autores expressaram os resultados em termos da correlação Sh-Re-Sc, sendo para o eletrodo de 10 ppi $Sh = 0,99 \cdot Re^{0,53} \cdot Sc^{0,33}$ e para 20 ppi, $Sh = 0,95 \cdot Re^{0,49} \cdot Sc^{0,33}$.

Ponce de Leon *et al.* (2007 - a) estudaram 4 métodos para se determinar a corrente limite a partir de voltamogramas. As estratégias de medida foram: 1) medida visual direta de I_{lim} ; 2) estimativa do valor de $E_{lim} = (E_{máx} - E_{mín})/2$; 3) estimativa de dI/dE em função de E; e 4) do gráfico de E/I em função de I. Estes estudos foram realizados para duas reações: Cu(II)/Cu(0) e $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$, que apresentam um patamar bem definido de corrente limite. Os autores concluíram que para processos em que o patamar é bem definido, os três primeiros métodos apresentam valores muito próximos e para patamares pouco definidos, o melhor método seria o quarto.

2.7. Eletrodeposição de metais em CVR.

Pletcher *et al.* (1991 - I) estudaram o transporte de massa em reator eletroquímico de membrana para a eletrodeposição potencioestática de cobre em CVR de diferentes porosidades (10, 30, 60 e 100 ppi). Primeiramente os autores utilizaram um eletrodo de disco rotatório de carbono vítreo para determinar o valor do coeficiente de difusão (D) do cobre nas soluções estudadas e também o potencial de corrente limite. Os experimentos foram realizados variando-se a concentração de cobre e o eletrólito suporte, tendo sido utilizados H_2SO_4 e Na_2SO_4 . Foi verificado neste estudo que D apresentou pouca influência da concentração dos íons cobre presentes na solução e muita influência do eletrólito suporte, sendo que os valores obtidos estavam próximos a $5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. O valor obtido do potencial de corrente limite esteve próximo a 800 mV vs. ECS e foram utilizados para se realizar eletrodeposições potencioestáticas de cobre. A partir dos experimentos de eletrodeposição foi determinada a relação $Sh = 2,7Re^{0,48}Sc^{0,33}$ para o reator utilizado e os resultados foram comparados àqueles

obtidos com eletrodo plano, tendo sido constatada a vantagem em se utilizar CVR. Os melhores resultados obtidos foram para o CVR de maior número de poros por polegada.

Pletcher *et al.* (1991 - II), utilizando o mesmo sistema experimental descrito no parágrafo anterior, estudaram a influência da porosidade do CVR e da vazão de eletrólito na eletrodeposição potencioestática de cobre, contidos em efluentes industriais simulados. O eletrólito suporte utilizado foi sulfato de sódio com concentrações iniciais de cobre de até 52 mg L⁻¹ (pH 2), sendo eletrodepositado até se obter concentrações menores que 0,7 mg L⁻¹. Os autores notaram que as maiores taxas de reação foram obtidas utilizando o CVR de 100 ppi e a maior velocidade de escoamento. Concluiu-se que o processo é bastante eficaz na remoção de cobre, mesmo para concentrações muito baixas, uma vez que em alguns experimentos a concentração dos íons metálicos foram reduzidas para valores abaixo de 0,1 mg L⁻¹, apresentando uma eficiência de corrente global (ECG) de até 85% para a remoção de 90% do cobre presente inicialmente na solução.

Ponce de Leon e Pletcher (1996) estudaram a interferência da composição do eletrólito, todos com pH 2, na eletrodeposição de Pb(II) em eletrodo de CVR. Os diferentes ânions analisados foram perclorato, nitrato, tetrafluoroborato, cloreto e sulfato. Foram realizados experimentos de eletrodeposição e os dados foram analisados considerando a corrente limite do processo, determinada a partir de gráficos de corrente em função do potencial do eletrodo. Os autores verificaram que em todos os eletrólitos houve a deposição de chumbo e, com exceção da eletrodeposição em eletrólito contendo cloreto, todos estavam sob controle por transporte de massa. Os autores concluíram que o tamanho do ânion interfere no transporte iônico, sendo que ânions maiores retardam a cinética de deposição; dessa forma, quando foi adicionado cloreto a cinética foi acentuada. Os autores obtiveram a relação $Sh = 5,6 \cdot Re^{0,44} \cdot Sc^{0,33}$ para os experimentos de eletrodeposição de Pb(II) em CVR de 10, 60 e 100 ppi, em meio de 0,5 mol L⁻¹ NaCl₂ (pH 2,0) e a relação $Sh = 2,4 \cdot Re^{0,48} \cdot Sc^{0,33}$ para a eletrodeposição, em CVR de 10 ppi, de Pb(II), Cu(II) e Fe(CN)₆³⁻ nos meios 0,5 mol L⁻¹ NaCl₂, Na₂SO₄ e NaOH, respectivamente e todos em pH 2,0. Foi estudado também o perfil de potencial interno do eletrodo, sendo que nas proximidades do contra-eletrodo, o potencial do eletrodo era mais negativo.

Widner *et al* (1998) estudaram a eletrodeposição potencioestática de chumbo em reator eletroquímico de dois compartimentos separados por membrana, contendo um eletrodo de carbono vítreo reticulado. A cinética de eletrodeposição foi estudada em função da vazão do eletrólito e da porosidade do cátodo poroso. As melhores condições encontradas foram

para a maior vazão de eletrólito ($240 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$) e maior número de poros por polegada do eletrodo (80 ppi).

Bertazzoli *et al.* (1997) estudaram a eletrodeposição de metais (Pb, Zn, Cu) em CVR de diversas porosidades, utilizando reator eletroquímico com compartimentos anódico e catódico separados por membrana catiônica. Experimentos anteriores à eletrodeposição, utilizando eletrodo de disco rotatório, foram realizados para determinar o potencial de corrente limite do processo de eletrodeposição destes metais. Foram analisados aspectos hidrodinâmicos e econômicos e a influência da porosidade do eletrodo e da velocidade de escoamento na eletrodeposição dos metais. Os autores notaram que o aumento da vazão aumenta a taxa de reação uma vez que o processo é controlado pela transferência de massa e concluíram que o reator é eficiente e adequado ao tratamento de efluentes industriais por reduzir a concentração do metal de 48 ppm a valores menores que 0,1 ppm em cerca de 30 minutos de reação.

Um estudo sobre a transferência de massa em reator de fluxos perpendiculares para a eletrodeposição potencioestática de chumbo em CVR, foi realizado por Bertazzoli *et al.* (1998) e os resultados foram analisados em termos dos adimensionais Re , Sh e Sc . Foi utilizado um eletrodo de disco rotatório para se determinar o potencial de corrente limite ($-0,8 \text{ V vs. ECS}$) e analisada a influência da velocidade de escoamento e da porosidade do CVR na eletrodeposição de chumbo. Em alguns experimentos o tempo de remoção de 99% do chumbo (aproximadamente 45 mg L^{-1} de chumbo inicialmente na solução) foi menor que 20 min. Os autores concluíram que o processo apresentou um bom desempenho na remoção de chumbo de efluentes simulados e que os melhores resultados foram obtidos para os CVR's de maior número de poros por polegada e maiores valores de velocidade de escoamento.

Lanza e Bertazzoli (2000) estudaram a influência do pH, da porosidade do eletrodo de CVR e da velocidade de escoamento na eletrodeposição de zinco. O reator e o aparato utilizados, mesmos que os utilizados por Widner *et al.* em 1998, consistem em um reator eletroquímico de membrana, configurado em *flow-by* e com dois sistemas de circulação, sendo um para o católito e outro para o anólito. Para se estudar o efeito do pH, este foi mantido constante durante todo o experimento, tendo sido utilizados os valores 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0 e 5,5 de pH. Além disso, os autores realizaram testes com efluente real contendo 152 mg L^{-1} de zinco em pH 5,5. Foi verificado que, no meio que foi usado, o processo de eletrodeposição de zinco passou a independe do pH na faixa de pH entre 4,0 e 5,5, nas quais foram obtidas as maiores taxas de reação. Notou-se também que o CVR de 80 ppi apresentou

o maior valor de k_m , e que algumas regiões do eletrodo apresentaram um comportamento característico do controle misto.

Diante do que foi apresentado neste capítulo, fica evidente a importância dos aspectos de transferência de massa em reatores eletroquímicos destinados ao tratamento de soluções diluídas de metais tóxicos. A partir destes conhecimentos, foram utilizadas as técnicas juntamente com os respectivos equipamentos, que estão apresentados no capítulo seguinte.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e equipamentos que foram utilizados para a realização deste trabalho, os procedimentos experimentais empregados e o tratamento dos dados obtidos dos experimentos.

3.1. Materiais

3.1.1. Eletrodos

Neste trabalho, a medida de potencial de eletrodo foi feita utilizando-se como eletrodo de referência o Ag/AgCl/3,0 mol L⁻¹ KCl. A única exceção foi nos experimentos empregando eletrodo de disco rotatório, em que se utilizou o eletrodo padrão de hidrogênio (EPH). Para os experimentos que envolviam a medida de potencial de eletrodo em reatores de fluxo utilizou-se um capilar de Luggin preenchido com uma solução de KCl 3,0 mol L⁻¹ cuja viscosidade foi aumentada utilizando-se uma solução 10 g L⁻¹ de agar/agar.

Os eletrodos de carbono vítreo utilizados, tanto o plano (CVP) quanto o reticulado (CVR) foram fabricados pela ERG Aerospace (Oakland, EUA) e adquiridos da Electrosynthesis Company Inc. (Buffalo, EUA). O eletrodo de CVR utilizado em todos os experimentos era de 45 ppi (poros por polegada linear). As principais características deste eletrodo são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Propriedades do CVR (dados do fabricante).

Valores nominais para eletrodo de 45 ppi	
Densidade relativa	3%
Densidade	50 kg m ⁻³
Porosidade	≈ 98%
Nº de poros	40 – 50 ppi
Resistividade	50 x 10 ⁻⁴ ohm cm
Área específica	2852 m ² m ⁻³

Maiores detalhes sobre as características físicas, químicas e até mesmo eletroquímicas do carbono vítreo podem ser encontradas no artigo de Wang (1981).

Como contra-eletródo foi utilizado nos reatores eletroquímicos o DSA[®] de Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O₂ fornecidos pela DeNora (Sorocaba, Brasil). A única exceção foi nos experimentos empregando EDR, em que se utilizou um espiral de platina como contra-eletródo. Como alimentador de corrente utilizou-se aço inoxidável AISI 316 nos experimentos de eletrodeposição galvanostática e o próprio DSA[®] de Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O₂ nos experimentos de eletrodeposição voltamétrica do CVR. Maiores detalhes sobre o tipo de eletródo e suas dimensões serão fornecidos na seção em que são descritos os equipamentos.

3.1.2. Reagentes

Todos os reagentes utilizados neste trabalho eram de grau analítico e água deionizada foi usada para a preparação de todas as soluções. Como fonte de cobre e zinco utilizou-se, respectivamente, sulfato de cobre pentahidratado (CuSO₄·5H₂O) e sulfato de zinco heptahidratado (ZnSO₄·7H₂O). Para os experimentos usando agente complexante foi usado o ácido etilenodiamino tetraacético (mais conhecido por sua sigla em inglês EDTA) dissódico.

O eletrólito suporte usado em todos os experimentos foi o Na₂SO₄ 0,5mol L⁻¹. Para o acerto e controle do pH foram utilizadas soluções concentradas de H₂SO₄ e/ou NaOH.

O EDTA, que é bastante utilizado na indústria de tratamento de superfícies como agente que retarda o processo difusional do íon metálico à superfície do eletródo (Norkus, 2000), foi usado neste trabalho para se estudar o efeito que este causa no coeficiente de difusão do íon cobre e, conseqüentemente, no valor de k_m . A intenção da utilização do EDTA foi de verificar a possibilidade de se determinar o valor do coeficiente de transporte de massa a partir de uma simples medida do coeficiente de difusão do íon metálico, uma vez que o valor da espessura da camada limite pode ser considerado dependente apenas da velocidade de escoamento do eletrólito, visto que a viscosidade cinemática dos efluentes industriais que contém metais tóxicos, de uma maneira geral, varia muito pouco.

3.2. Equipamentos e procedimentos experimentais

Nesta seção são mostradas as células e reatores eletroquímicos e os sistemas de circulação do eletrólito. Foram realizados quatro tipos diferentes de experimentos, sendo que

se utilizou um equipamento específico para cada tipo. Os experimentos, na seqüência em que foram realizados, são os seguintes: 1) determinação do coeficiente de difusão (D); 2) determinação do potencial de corrente limite para os íons metálicos em carbono vítreo plano (CVP); 3) determinação, por voltametria linear, da corrente limite utilizando-se eletrodo de CVR e 4) eletrodeposição galvanostática de metais. Visando tornar o texto mais claro, optou-se por apresentar o procedimento experimental associado a cada equipamento logo após a descrição do mesmo.

3.2.1. Determinação do coeficiente de difusão

Para a determinação do coeficiente de difusão (D) dos íons metálicos na solução foram realizados experimentos de eletrodeposição voltamétrica, com o auxílio de um potenciostato PGSTAT30 (EcoChemie, Holanda) e um eletrodo de disco rotatório (EDR). A Figura 3.1 mostra uma representação esquemática da célula eletroquímica com o EDR semelhante à utilizada neste trabalho.

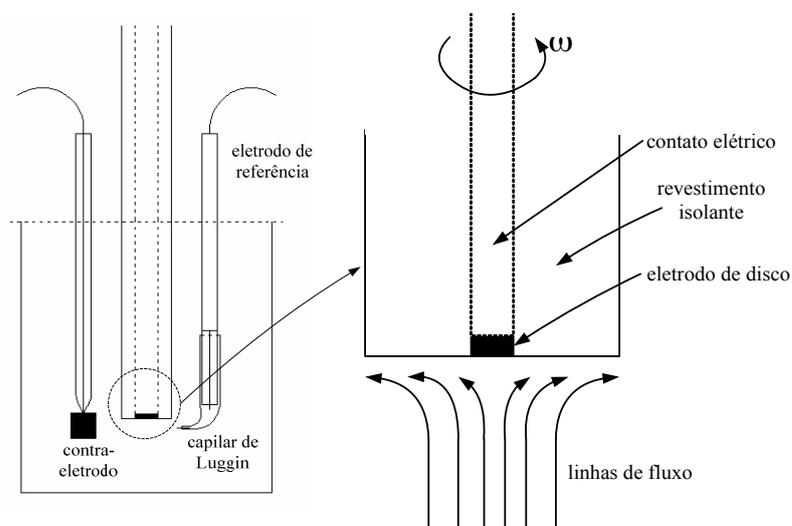


Figura 3.1. Representação esquemática de uma célula eletroquímica com eletrodo de disco rotatório (EDR).

Como eletrodo de trabalho foi utilizado um disco de platina com área geométrica de $0,624 \text{ cm}^2$. Como contra-eletrodo utilizou-se um fio espiral também de platina. Como eletrodo de referência usou-se o eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) preparado no momento das medidas.

O procedimento experimental consistia em se preparar o EPH em solução de ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, iniciava-se a limpeza eletroquímica do disco de platina realizando-se 500 ciclos de voltametria cíclica, com velocidade de varredura de $1,0 \text{ V s}^{-1}$, de

forma que a seqüência de oxidação seguida pela redução da platina removesse as possíveis impurezas presentes na superfície do disco. Para este tratamento utilizava-se 50 mL de solução de ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ desoxigenada por 20 minutos com borbulhamento de nitrogênio ultra seco. O procedimento de desoxigenação foi empregado em todos os experimentos. Após a limpeza do eletrodo, foram realizados os experimentos em que era determinado, através de uma voltametria cíclica o intervalo de potencial de interesse e, a partir desta informação, eram realizadas as voltametrias lineares variando-se a velocidade de rotação do eletrodo. Estes experimentos foram realizados para as soluções de cobre (100 mg L^{-1} ou $1,57 \text{ mmol L}^{-1} + 0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ nos pH's 4 e 2), de zinco (100 mg L^{-1} ou $1,53 \text{ mmol L}^{-1} + 0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, pH 5) e $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{EDTA}$ (100 mg L^{-1} ou $1,57 \text{ mmol L}^{-1} + 0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, pH 4).

3.2.2. Determinação do potencial de corrente limite (E_{cl})

Para a determinação do potencial de corrente limite em carbono vítreo foi utilizado o sistema experimental mostrado na Figura 3.2.

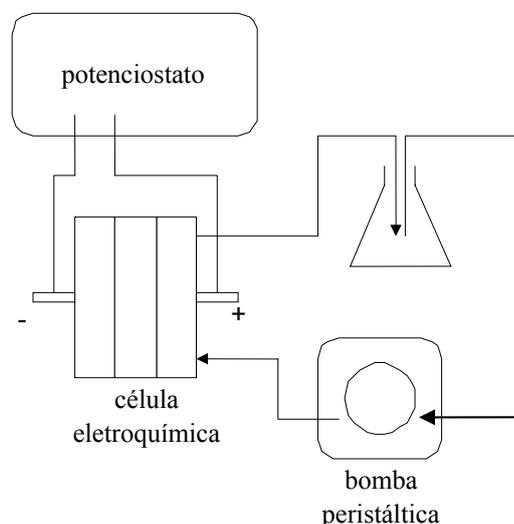


Figura 3.2. Sistema experimental utilizado para a determinação do E_{cl} .

Para a realização destes experimentos foram utilizados 200 mL de solução e uma bomba peristáltica que realizou a circulação do eletrólito pelo sistema e reator. Acoplado à célula eletroquímica havia um potenciostato, modelo PGSTAT30 (EcoChemie, Holanda). As medidas de potencial foram feitas utilizando-se o eletrodo de referência de $\text{Ag}/\text{AgCl}/3,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ inserido em um capilar de Luggin. A Figura 3.3 mostra uma representação esquemática do reator eletroquímico utilizado nestes experimentos.

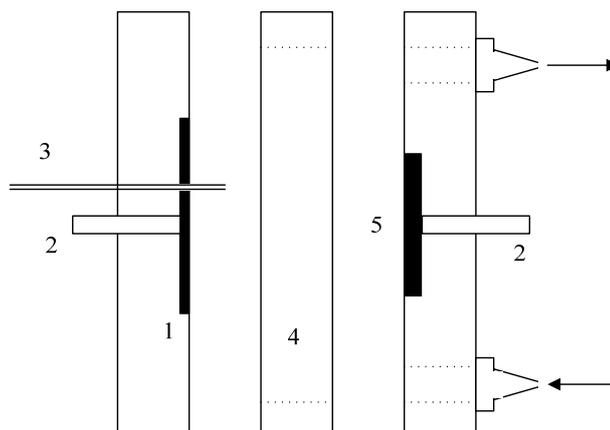


Figura 3.3. Reator utilizado nos experimentos para a determinação do E_{cl} . 1) contra-eletródo; 2) contatos elétricos; 3) capilar de Luggin; 4) placa para passagem do eletrólito e 5) eletrodo de CVP.

O eletrodo de trabalho de carbono vítreo (5), de dimensões 1,0 cm x 2,5 cm, estava inserido no reator eletroquímico que utilizava como contra-eletródo DSA[®] de $Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O_2$, de área útil 4,0 cm² (1,0 cm x 4,0 cm). O reator era montado por meio de porcas e parafusos e a vedação era feita por meio de *o’rings*. O fluxo de eletrólito ocorria da base para o topo do reator. O capilar de Luggin foi posicionado o mais próximo possível da superfície do cátodo.

Após preparar 200 mL de solução contendo o íon metálico e eletrólito suporte, o procedimento experimental para a determinação do potencial de corrente limite consistia em acoplar o reator ao sistema, fazer as conexões elétricas, acionar a bomba peristáltica e realizar as varreduras lineares de potencial para quatro diferentes velocidades de rotação da bomba. Este procedimento foi realizado para quatro soluções diferentes, sendo elas de cobre (100 mg L⁻¹ ou 1,57 mmol L⁻¹ para pH 2 e pH 4), de zinco (200 mg L⁻¹ ou 3,06 mmol L⁻¹ + 0,5 mol L⁻¹ Na₂SO₄, pH 5) e de cobre/EDTA (100 mg L⁻¹ ou 1,57 mmol L⁻¹ de Cu²⁺ + 590 mg L⁻¹ de EDTA + 0,5 mol L⁻¹ Na₂SO₄, pH 4). Foi utilizada, em todas as soluções contendo EDTA, a relação equimolar entre Cu²⁺ e EDTA (Juang e Lin, 2000).

3.2.3. Determinação da corrente limite em CVR

Conhecendo-se o potencial de corrente limite, foram realizados experimentos de eletrodeposição voltamétrica em CVR utilizando o sistema experimental mostrado na Figura 3.4.

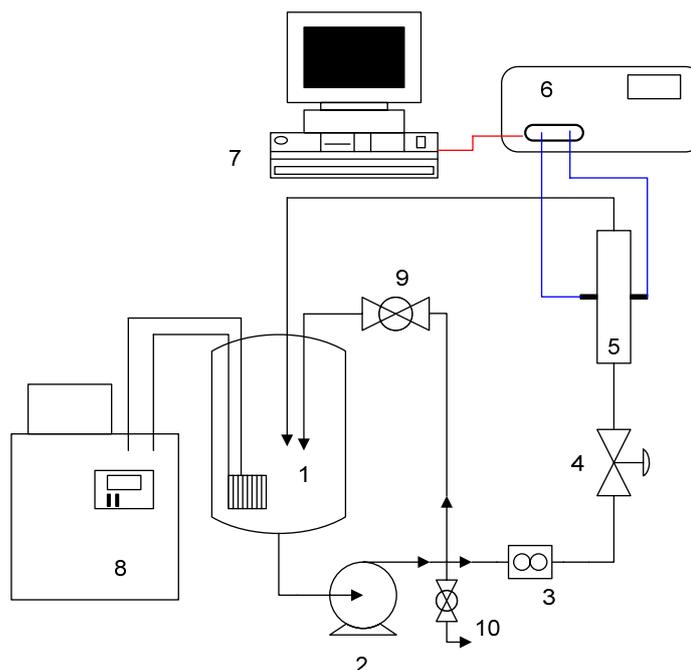


Figura 3.4. Representação esquemática do sistema utilizado para a determinação da corrente limite em CVR.

A unidade experimental representada na Figura 3.4 é composta pelos seguintes componentes principais:

- 1) tanque de eletrólito em acrílico com capacidade de 5 L;
- 2) bomba centrífuga para circulação do eletrólito (Bomax, PX-NH40);
- 3) rotâmetro (Kobold – 50 L h⁻¹ a 500 L h⁻¹);
- 4) válvula do tipo diafragma para controle e regulagem da vazão ao reator (George Fischer, ½”);
- 5) reator eletroquímico para os experimentos de eletrodeposição voltamétrica;
- 6) potenciostato (EcoChemie, modelo PGSTAT30) para medida de potenciais elétricos;
- 7) computador para gerenciamento do potenciostato;
- 8) banho termostático (Quimis – modelo Q214D2);
- 9) válvula do tipo esfera (Tigre, ¾”), em PVC, para regulagem da vazão do “bypass”;
- 10) válvula do tipo esfera (Tigre, ½”), em PVC, para esgotamento do sistema.

O reator eletroquímico (5) foi projetado e construído visando minimizar os efeitos de entrada e saída, de acordo com Heitz e Kreysa (1986). O contato elétrico entre o CVR e o alimentador de corrente era feito pela pressão entre ambos no momento de se fechar o reator,

cujas peças eram vedadas usando *o'ring* e unidas por porcas e parafusos. A Figura 3.5 mostra um esquema e uma foto deste reator, que foi construído em acrílico para que proporcionasse o acompanhamento visual do processo.

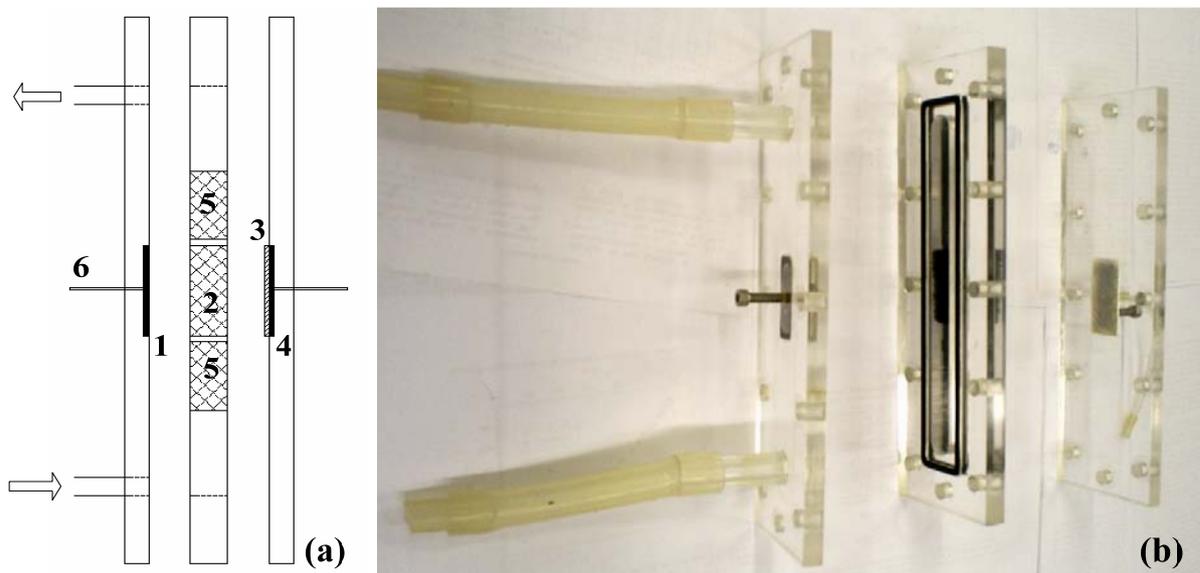


Figura 3.5. Vista lateral do reator usado nos experimentos de eletrodeposição voltamétrica do CVR. (a) Representação esquemática: 1) e 4) alimentador de corrente e contra-eletrodo, respectivamente, ambos de $\text{Ti/Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$; 2) eletrodo de CVR; 3) tela de separação; 5) Distribuidor de fluxo; (6) capilar de Luggin. (b) Foto do reator.

O eletrólito entrava no reator pela parte inferior e saía pela parte superior, retornando ao reservatório, como indicam as setas na Figura 3.5. Para a realização das medidas de varredura linear de potencial foi utilizado o eletrodo de referência de $\text{Ag/AgCl}/3,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ acoplado a um capilar de Luggin. O procedimento experimental consistia em se preparar o eletrólito, montar o reator e acoplá-lo ao sistema. Após realizadas as conexões elétricas ajustava-se então a vazão de eletrólito e realizava-se a varredura linear de potencial utilizando o potenciostato. Esse procedimento foi repetido para diversas velocidades de escoamento e para três soluções diferentes, sendo elas contendo íons cobre (200 mg L^{-1} ou $3,15 \text{ mmol L}^{-1} + 0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, pH 4,0), íons zinco (200 mg L^{-1} ou $3,06 \text{ mmol L}^{-1} + 0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, pH 5) e íons cobre/EDTA (200 mg L^{-1} de Cu^{2+} ou $3,15 \text{ mmol L}^{-1} + 1,17 \text{ g L}^{-1}$ de EDTA + $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, pH 4,0). Foi utilizado um volume de 3 L de solução para garantir que não houvesse variações significativas da concentração de íons metálicos durante a realização dos experimentos de eletrodeposição voltamétrica.

3.2.4. Eletrodeposição galvanostática de metais

A Figura 3.6 mostra uma representação esquemática e uma foto do sistema experimental utilizado na eletrodeposição de íons metálicos.

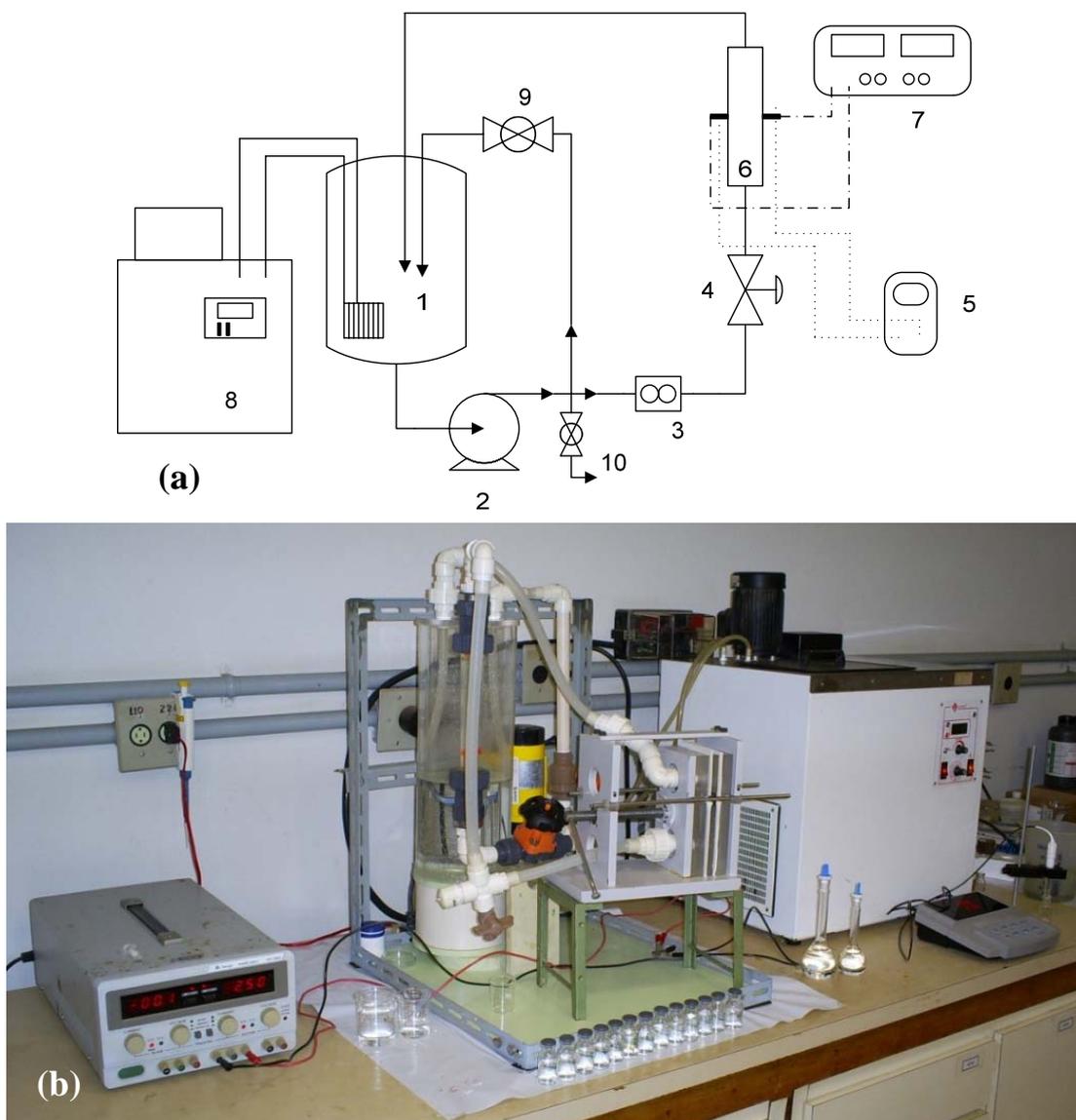


Figura 3.6. Sistema experimental utilizado para os experimentos de eletrodeposição de metais. (a) representação esquemática e (b) foto.

A unidade experimental representada na Figura 3.6 é composta pelos mesmos componentes do sistema experimental da Figura 3.4, com exceção dos seguintes itens:

- 5) voltímetro (Minipa, modelo ET-2050);
- 6) reator eletroquímico para eletrodeposição;
- 7) fonte de corrente constante (Minipa, modelo 3003D);

A Figura 3.7(a) e (b) mostra, respectivamente, um esquema e uma foto do reator eletroquímico utilizado para os experimentos de eletrodeposição de metais. Este reator foi construído aproveitando aspectos construtivos de um filtro-prensa que proporcionaram ao reator facilidade de operação e manutenção. As placas do reator foram feitas em acrílico para proporcionar o acompanhamento visual do processo. O reator pode operar com um ou dois eletrodos, bastando para isso inserir ou remover placas centrais de acordo com as variáveis do projeto estudadas, tais como volume de eletrólito, tempo de operação ou ainda a concentração do metal na solução.

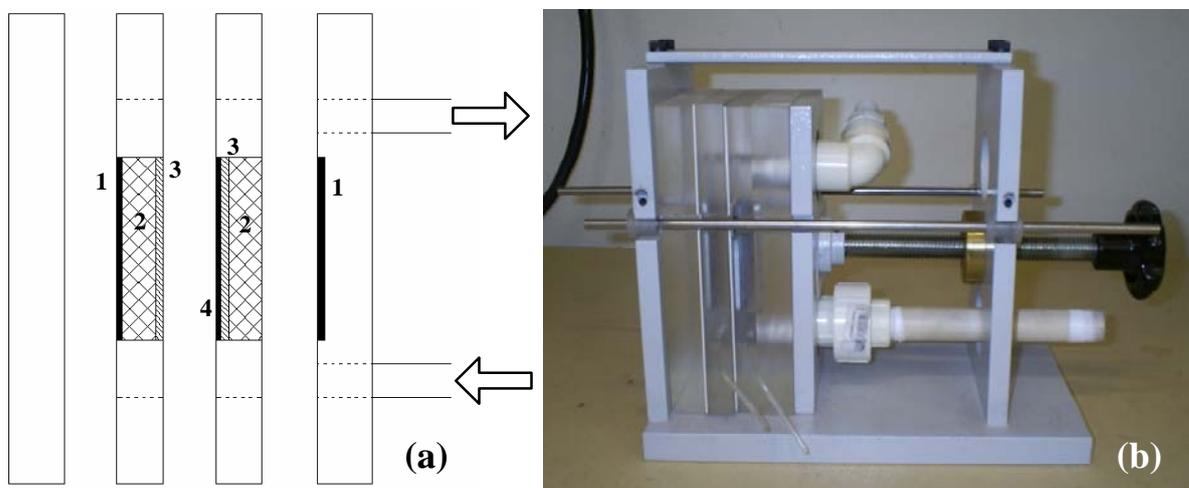


Figura 3.7. Vista lateral do reator eletroquímico utilizado nos experimentos de eletrodeposição de metais. (a) representação esquemática; (b) foto. 1) alimentadores de corrente de aço inox; 2) eletrodos de CVR; 3) telas de separação; 4) contra-eletródo de $Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O_2$.

Da mesma forma que o reator da Figura 3.5, o eletrólito entrava no reator pela parte inferior e retornava ao reservatório, deixando-o pela parte superior. O alimentador de corrente e contra-eletródo possuíam as dimensões de 4,0 cm x 7,0 cm. Cada eletrodo de CVR utilizado neste reator era de 45 ppi e possuía dimensões de 4,0 cm x 7,0 cm x 1,27 cm, com uma área superficial de aproximadamente 1014 cm², calculada utilizando-se as informações fornecidas pelo fabricante. O reator era montado por meio de um sistema de eixo móvel, muito semelhante ao de filtro-prensa e a vedação era feita por meio de mantas de silicone inseridas entre as placas de acrílico adjacentes. O contato elétrico se deu por meio de barras de aço inox que tocavam as extremidades dos alimentadores de corrente e do contra-eletródo, que se prolongavam para o exterior das placas.

O procedimento experimental empregando este equipamento consistia em se preparar o eletrólito, montar e acoplar o reator eletroquímico ao sistema experimental, ajustar a vazão e

a corrente elétrica a ser aplicada ao processo e realizar o contato elétrico. O experimento iniciava-se no instante em que se acionava a fonte de corrente e o cronômetro, simultaneamente. A temperatura era mantida constante em aproximadamente 25°C com o auxílio do banho termostático e amostras eram coletadas em intervalos periódicos de tempo para posterior análise da concentração de íons metálicos por meio de espectrofotometria de absorção atômica, utilizando o equipamento da Varian Inc., modelo SpectrAA200 na mistura ar/acetileno nas condições de comprimento de onda em 324,7 nm, 0,5 nm de abertura de fenda, que correspondem à faixa de medida entre 0,03 a 10 mg L⁻¹ a cobre. Foram realizados experimentos com 1 ou 2 eletrodos de CVR e 3 L ou 5 L de eletrólito, respectivamente. Inicialmente foram realizados experimentos de eletrodeposição de cobre para o estudo da influência do pH no processo de eletrodeposição, tendo sido utilizadas duas soluções contendo cobre (apresentando pH 4 ou 2). O procedimento experimental descrito foi aplicado para as soluções contendo íons cobre e zinco com concentração inicial de aproximadamente 200 mg L⁻¹ (respectivamente 3,15 mmol L⁻¹ e 3,06 mmol L⁻¹ para cobre e zinco) e como suporte foi utilizado 0,5 mol L⁻¹ de Na₂SO₄. No caso do eletrólito contendo cobre e EDTA utilizou-se uma concentração inicial de aproximadamente 200 mg L⁻¹ de Cu^{II} (3,15 mmol L⁻¹) + 1173 mg L⁻¹ de EDTA + 0,5 mol L⁻¹ Na₂SO₄ em pH 4,0.

3.3. Estudo cinético

Neste estudo foram utilizados o sistema e o reator mostrados nas Figuras 3.6 e 3.7, respectivamente. A velocidade de escoamento desses experimentos foi mantida em 0,219 m s⁻¹, condição esta cujo coeficiente de transporte de massa era conhecido, proveniente dos resultados das etapas anteriores. A concentração inicial aproximada utilizada nestes experimentos foi de 200 mg L⁻¹ de cada íon metálico (respectivamente 3,15 mmol L⁻¹ e 3,06 mmol L⁻¹ para cobre e zinco) e como suporte foi utilizado 0,5 mol L⁻¹ de Na₂SO₄. A corrente limite foi calculada a partir dos dados de k_m obtidos da etapa anterior, sendo que no caso do cobre, por não haver um experimento para a exata velocidade de escoamento, foi utilizado o k_m obtido da eletrodeposição voltamétrica e nos casos do zinco e do cobre complexado com EDTA, usaram-se os resultados dos experimentos de eletrodeposição galvanostática. Todas as I_{lim} utilizadas nesta etapa foram calculadas a partir da equação de I_{lim} em função de k_m , mostrada mais adiante (Equação 3.1). O procedimento experimental desta etapa consistia na mesma seqüência de ações descritas na seção 3.2.4, porém desta vez manteve-se a velocidade

de escoamento constante e variou-se a corrente elétrica aplicada utilizando um parâmetro, denominado de parâmetro α , que relaciona a corrente elétrica aplicada à corrente limite do sistema, assim $\alpha = I/I_{lim}$. Os valores de corrente limite foram previamente calculados e os valores de α estipulados em 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8, com exceção dos experimentos de cobre. Desta forma, foram realizados ao todo 11 experimentos, sendo que para as soluções de íons cobre e zinco foram realizados quatro experimentos de eletrodeposição para cada metal e, para a solução de $Cu^{II}/EDTA$ foram realizados três experimentos.

3.4. Tratamento dos Dados

Com o intuito de facilitar a leitura e o entendimento do texto, a seção tratamento de dados, assim como os resultados mostrados no capítulo seguinte, são apresentados na mesma seqüência em que foram descritos os procedimentos experimentais.

No caso dos experimentos para a determinação do potencial de corrente limite em eletrodo de CVP não foi necessário utilizar nenhum tratamento de dados, pois o valor de E_{cl} foi determinado diretamente dos voltamogramas. Sendo assim, os tópicos desta seção são: 1) eletrodo de disco rotatório; 2) eletrodeposição voltamétrica em carbono vítreo reticulado e 3) eletrodeposição galvanostática e estudo cinético.

3.4.1. Tratamento dos dados obtidos em EDR

O objetivo de se realizar as voltametrias lineares no EDR foi determinar o coeficiente de difusão (D) dos íons cobre e zinco em solução, sendo que no caso do cobre foi estudada ainda a interferência do EDTA neste coeficiente. Para isso, a partir dos patamares de corrente constante para a reação $M_{(aq)}^{z+} + ze^{-} \rightarrow M_{(s)}$ para cada velocidade de rotação, foram determinados os valores de corrente limite. Com estes valores foi construído o gráfico de I_{lim} em função da raiz quadrada da velocidade de rotação (*Pletcher et al., 1991*). A Equação 2.18, conhecida como equação de Levich, foi utilizada para a determinação do coeficiente de difusão uma vez que a concentração dos íons de cobre na solução não variou.

$$I_{lim} = 0,62 \cdot z \cdot F \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot c \cdot \omega^{1/2} \quad (2.18)$$

Utilizando-se a inclinação da reta obtida no gráfico de Levich e a Equação 2.18 determinaram-se então os coeficientes de difusão dos íons na solução.

3.4.2. Tratamento dos dados obtidos dos experimentos de eletrodeposição voltamétrica em CVR

Conhecendo-se o potencial de corrente limite (E_{cl}), determinado pelos experimentos de eletrodeposição voltamétrica em CVP, foram determinados os valores de I_{lim} nos voltamogramas de CVR para cada valor de velocidade de escoamento estudada. Utilizando-se esses valores foram calculados o coeficiente de transporte de massa (k_m) e a espessura da camada limite (δ) utilizando-se as Equações 3.1 e 3.2, respectivamente. A Equação 3.1 considera que o processo está totalmente controlado por transporte de massa.

$$I_{lim} = z \cdot F \cdot A \cdot k_m \cdot c \quad (3.1)$$

$$k_m = \frac{D}{\delta} \quad (3.2)$$

3.4.3. Tratamento dos dados de eletrodeposição galvanostática

Em um primeiro momento, os experimentos de eletrodeposição galvanostática de metais tiveram como foco a região controlada pelo transporte de massa para se determinar o valor de k_m . Posteriormente, foi feito um estudo cinético da eletrodeposição de íons metálicos utilizando-se o parâmetro α . Nestes experimentos cinéticos foram abrangidas também as regiões de controle por transferência de elétrons, de massa e também de controle misto.

A curva de concentração em função do tempo da Figura 3.8 (a) representa o comportamento típico da concentração de íons metálicos na solução em função do tempo de reação. Na primeira etapa, momento anterior ao tempo t^* e à concentração C^* , o controle do processo é regido pela transferência de carga, visto que a taxa de reação é constante (decaimento linear da concentração em função do tempo) e, sendo assim, a eficiência de corrente instantânea (ECI), de acordo com a Figura 3.8 (b), atinge um patamar de eficiência de corrente constante, denominado neste trabalho de EC^{cin} . Nesta região, a concentração em função do tempo é dada pela Equação 3.3, mostrada a seguir. No trecho entre t^* e t^{**} , dentro dos limites de concentração C^* e C^{**} , o controle do processo é misto, já que tanto a transferência de carga quanto o transporte de massa influem de forma significativa no sistema. A função desconhecida $f(C,\eta)$ para esta região depende da concentração e do sobrepotencial

aplicado. Para valores de tempo maiores que t^{**} e de concentração maiores que C^{**} , o transporte de massa dos íons do seio da solução para a superfície do eletrodo controla o processo. Neste trecho, tanto a concentração, quanto a ECI decaem exponencialmente em função do tempo, conforme ilustram as Figuras 3.8 (a) e 3.8 (b). A Equação 3.5 representa a concentração em função do tempo para este domínio.

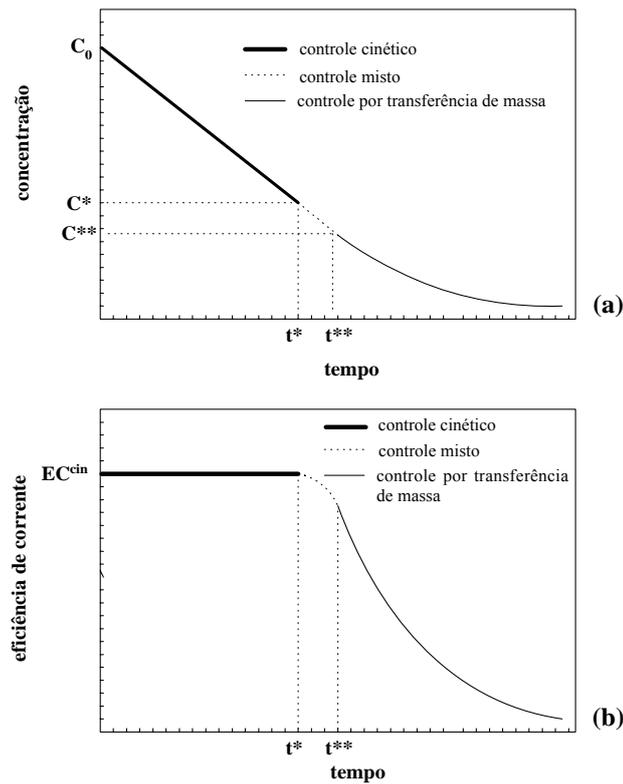


Figura 3.8. a) concentração em função do tempo; b) eficiência de corrente em função do tempo.

$$C = C_0 - \frac{EC^{cin} \cdot I \cdot M}{100 \cdot V \cdot z \cdot F} \cdot t, \quad t \leq t^* \quad (3.3)$$

$$C = f(C, n), \quad t^* < t \leq t^{**} \quad (3.4)$$

$$C = C^{**} \cdot \exp\left(-\frac{k_m \cdot A}{V} \cdot t\right), \quad t > t^{**} \quad (3.5)$$

O coeficiente de transporte de massa obtido nos experimentos de eletrodeposição galvanostática foi obtido aplicando-se a Equação 3.5 à região exponencial da curva experimental de concentração em função do tempo. Esta equação representa o modelo deduzido (Equação 2.30) a partir das considerações feitas no item de modelagem do processo eletroquímico de redução dos íons metálicos, na seção 2.4.5. Para tanto, nos experimentos em

que se desejava simplesmente determinar o k_m , aplicou-se uma corrente elétrica bastante superior à corrente limite para garantir que o processo estivesse controlado pelo transporte de massa, uma vez que em eletrodos porosos existe a distribuição desigual de potencial. Os valores de k_m foram obtidos pelo ajuste exponencial da Equação 3.5 às curvas experimentais utilizando-se o *software Statistica 6.0*. Foi utilizado o método dos mínimos quadrados, com um grau de significância de 95% ($\alpha = 0,05$) e o algoritmo de Levenberg-Marquardt.

No estudo da cinética de eletrodeposição o processo de remoção do íon metálico foi avaliado em função do parâmetro α . A eficácia do processo foi avaliada em termos da eficiência de corrente instantânea (ECI) e do consumo energético instantâneo (CEI), os quais são dois dos mais importantes parâmetros quantitativos para se avaliar o desempenho de um reator eletroquímico.

A ECI foi calculada usando-se a Equação 3.6, que expressa a razão entre a corrente elétrica destinada à reação de interesse, dada pela lei de Faraday, e a corrente total aplicada.

$$ECI = \frac{z \cdot F \cdot V}{M \cdot I} \cdot \frac{dC}{dt} \quad (3.6)$$

O consumo energético (CE) corresponde à energia utilizada para se eletrodepositar uma unidade de massa de metal. A Equação 3.7 mostra a relação entre o consumo energético instantâneo e a taxa de remoção do metal (dC/dt).

$$CEI = \frac{2,78 \cdot 10^{-4} \cdot I \cdot \Delta U}{V \cdot \frac{dC}{dt}} \quad (3.7)$$

O CEI pode ser obtido diretamente a partir do valor de ECI, visto que os dois parâmetros são dependentes da taxa de reação. Combinando-se então as Equações 3.6 e 3.7, obtém-se:

$$CEI = \frac{2,78 \cdot 10^{-2} \cdot z \cdot F \cdot \Delta U}{EC \cdot M} \quad (3.8)$$

As constantes $2,78 \times 10^{-2}$ e $2,78 \times 10^{-4}$ possuem unidades h s^{-1} e foram utilizadas para que os valores de CE sejam expressos em kWh kg^{-1} .

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Conforme mencionado no capítulo anterior, foi estudada neste trabalho a eletrodeposição de íons cobre e zinco, sendo que para o primeiro metal utilizou-se eletrólito na presença e na ausência do complexante EDTA. Neste capítulo são apresentados os resultados, os quais foram divididos em duas seções: transporte de massa e cinética de eletrodeposição. No estudo de transporte de massa foram determinados os coeficientes de difusão utilizando EDR, realizados experimentos de eletrodeposição voltamétrica para CVP e CVR, além de experimentos de eletrodeposição galvanostática focando a região controlada por transporte de massa. Nos estudos cinéticos, o processo de eletrodeposição foi analisado com base na eficiência de corrente e no consumo energético instantâneos e globais (ECI, CEI, ECG e CEG) considerando-se diferentes valores de corrente elétrica aplicada.

4.1. Transporte de massa

São abordados neste tópico os resultados obtidos nos experimentos para determinação dos coeficientes de difusão e de transporte de massa pelos métodos descritos no capítulo anterior. Ao final, são realizadas duas comparações, sendo a primeira relacionada às diferentes técnicas escolhidas para a determinação do coeficiente de transporte de massa e a segunda, com relação aos trabalhos apresentados na literatura, em termos das correlações de Sh-Re-Sc.

4.1.1. Eletrodeposição de Cobre

Com a finalidade de se estudar o efeito da composição do eletrólito sobre o processo de eletrodeposição de íons cobre, foram realizados experimentos de eletrodeposição galvanostática variando-se o pH do eletrólito. Com o objetivo de se verificar a adequabilidade da utilização do k_m obtido pela técnica de eletrodeposição voltamétrica (EV) na previsão da cinética de eletrodeposição galvanostática (EG) de cobre, foram realizados três experimentos variando-se a concentração inicial de cobre e a corrente elétrica aplicada e estes dados foram comparados com as curvas obtidas a partir da Equação 3.5.

4.1.1.1. Determinação do coeficiente de difusão

Utilizando um sistema semelhante ao mostrado na Figura 3.1, foram obtidas as curvas mostradas na Figura 4.1. Esta figura apresenta varreduras de potencial obtidas utilizando-se um EDR de platina para diversas velocidades de rotação (ω) em uma solução contendo íons cobre.

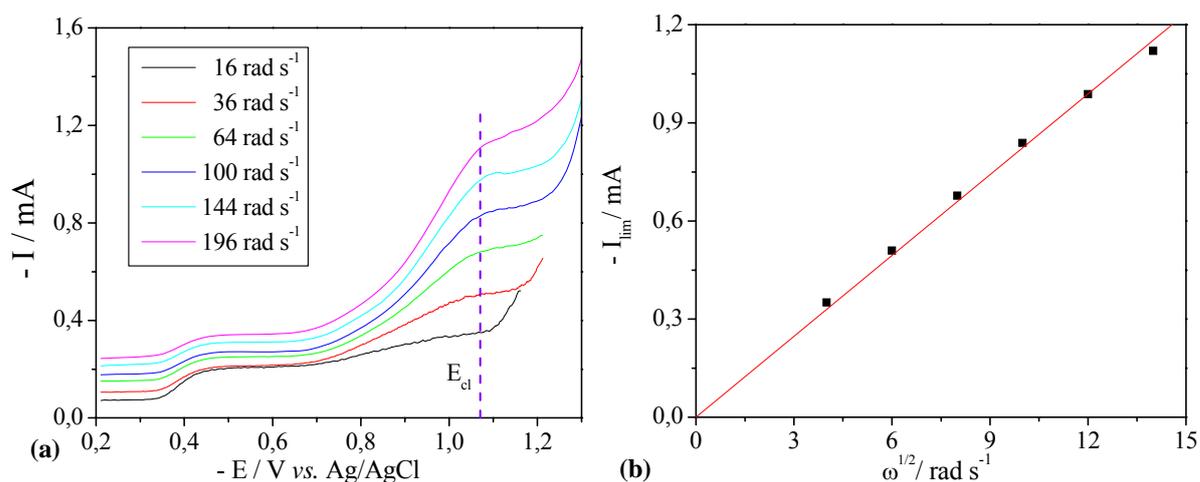


Figura 4.1. (a) Voltamogramas obtidos em EDR de platina tendo como parâmetro a rotação do eletrodo. Eletrólito: $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$; (b) gráfico de Levich: corrente limite em função de $\omega^{1/2}$.

Observa-se nestes voltamogramas a existência de dois patamares de corrente limite, sendo o primeiro, em potenciais menos negativos, envolvendo a reação de redução de Cu^{2+} a Cu^+ e no segundo patamar, de Cu^+ a Cu^0 (Ponce-de-Leon *et al.*, 2007 - a). Embora de acordo com a literatura (Ponce-de-Leon *et al.*, 2007 - a) o coeficiente de difusão dos íons Cu^{2+} e Cu^+ sejam iguais, decidiu-se neste trabalho utilizar o segundo patamar, que trata da deposição do metal, por apresentar maiores valores de corrente limite.

Utilizando-se a Figura 4.1(a) foram determinados os valores de corrente limite no potencial de corrente limite $E_{cl} = -1,07 \text{ V vs. Ag/AgCl}$; a partir destes valores foi construído o gráfico de Levich, Figura 4.1(b). Verifica-se neste gráfico uma linearidade entre os valores de I_{lim} e $\omega^{1/2}$, comprovando que o processo está controlado pelo transporte de massa e, conseqüentemente, a Equação 2.18 se aplica. Através desta equação, foi obtido o valor de $D = 6,79 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, o que é coerente com os valores encontrados na literatura (Pletcher *et al.*, 1991).

4.1.1.2. Determinação de k_m pela técnica de eletrodeposição voltamétrica em CVR

Devido à dificuldade de se determinar o patamar de corrente limite em voltamogramas de eletrodos porosos (Ponce-de-León et al., 2007 - a), inicialmente foi necessário realizar voltametrias usando um eletrodo plano (CVP) para se determinar o potencial de corrente limite (E_{cl}). O sistema e o reator eletroquímico utilizados nesta etapa são aqueles mostrados nas Figuras 3.2 e 3.3, respectivamente. A Figura 4.2 mostra os voltamogramas para os íons cobre obtidos de diferentes rotações da bomba peristáltica. Verifica-se, mais uma vez, a existência de dois patamares de corrente limite, sendo o primeiro, em potenciais menos negativos, referente à reação $Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$ e o segundo, à reação $Cu^+ + e^- \rightarrow Cu^0$ (Ponce-de-Leon et al., 2007 - a). Como o processo aqui estudado refere-se à eletrodeposição, o potencial de corrente limite de interesse é $E_{cl} = -1,09$ V vs. Ag/AgCl. A obtenção destes resultados foi necessária anteriormente à realização das voltametrias em CVR para que se conhecesse também o intervalo de varredura de potencial.

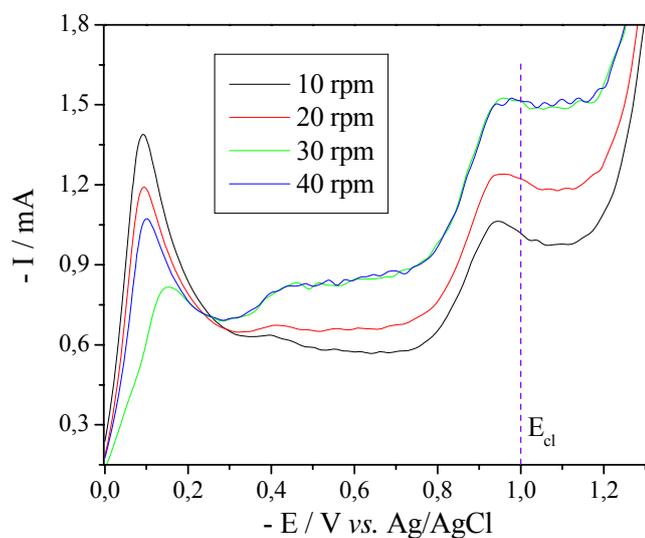


Figura 4.2. Voltamogramas obtidos em CVP tendo como parâmetro a rotação da bomba peristáltica. Eletrólito: $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Utilizando o reator eletroquímico da Figura 3.5, inserido no sistema experimental da Figura 3.4, foram realizadas as varreduras de potencial mostradas na Figura 4.3 para o eletrodo de CVR.

Como se pode observar, não há a existência de um patamar nítido de corrente limite, no entanto, utilizando-se o E_{cl} obtido dos voltamogramas em CVP, foi possível determinar os valores de corrente limite para cada velocidade de escoamento no eletrodo de CVR,

diretamente dos voltamogramas da Figura 4.3. Verifica-se, no patamar de E_{cl} , que o valor de I_{lim} aumenta com o aumento da vazão, indicando que o processo de eletrodeposição do cobre está sofrendo influência da velocidade de escoamento.

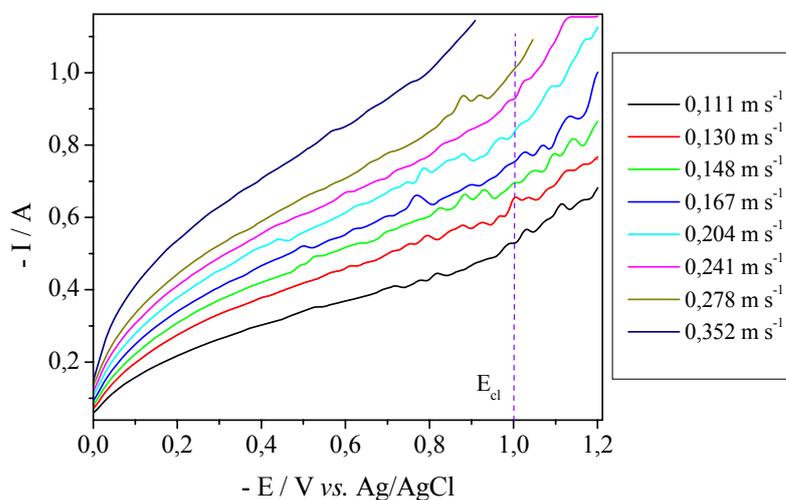


Figura 4.3. Voltamogramas obtidos em CVR tendo como parâmetro a velocidade de escoamento. Eletrólito: $200 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

4.1.1.3. Eletrodeposição galvanostática de cobre

Primeiramente foram realizados experimentos de eletrodeposição galvanostática de cobre utilizando o reator e o sistema experimental das Figuras 3.7 e 3.6, com o intuito de se estudar a influência do pH no processo de eletrodeposição de cobre. Nestes experimentos foi utilizado um volume de 5 L de eletrólito e dois eletrodos de CVR, ou seja, foram usadas 2 placas de CVR de $1,27 \text{ cm} \times 4,0 \text{ cm} \times 7,0 \text{ cm}$.

A Figura 4.4 mostra os resultados dos experimentos de eletrodeposição galvanostática utilizando esses eletrólitos e diferentes velocidades de escoamento. A linha teórica mostrada nas Figuras seguintes corresponde ao processo com EC de 100%, ou seja, à Lei de Faraday. Os experimentos ocorridos em pH 4 se aproximaram mais dessa linha evidenciando que uma maior parcela, comparando-se com a Figura 4.4 a, da corrente elétrica aplicada foi destinada ao processo de interesse.

Nota-se em um primeiro momento que as curvas mostradas na Figura 4.4 apresentaram um caráter exponencial, com exceção dos pontos iniciais que aparentam ser lineares. Uma possível explicação para o fato é a predominância do controle misto no início do processo. Desta forma, alguns pontos iniciais foram descartados para o ajuste das curvas exponenciais, cujos valores dos coeficientes de correlação ao quadrado (R^2) foram bastante elevados (maiores que 98%).

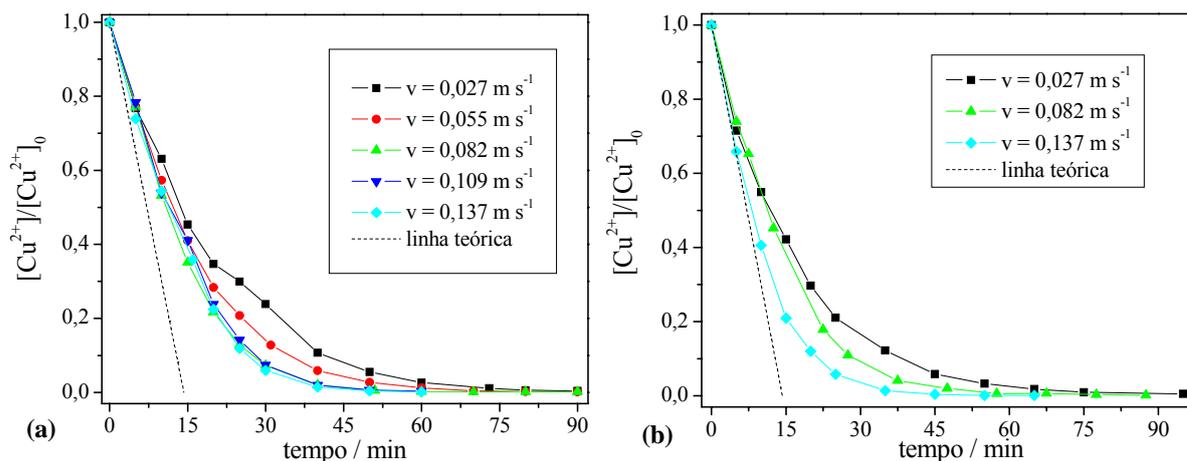


Figura 4.4. Concentração normalizada de cobre em função do tempo tendo como parâmetro a velocidade de escoamento para soluções de a) pH 2,0 e b) pH 4,0. $I = 3,0$ A; Eletrólito: $[Cu^{2+}]_0 = 163$ mg L⁻¹ + Na_2SO_4 0,5 mol L⁻¹.

Observa-se a eficácia do processo de eletrodeposição de cobre usando eletrodo de CVR, uma vez que após cerca de 50 min. de experimento, mais de 99% do cobre havia sido removido da solução nos experimentos utilizando-se a maior velocidade de escoamento. Na região controlada por transporte de massa, o aumento da velocidade de escoamento fez aumentar a taxa de reação, de forma que os melhores resultados foram obtidos para as maiores velocidades.

Com o intuito de se verificar uma possível influência na taxa de reação com o aumento do pH, foram construídos os gráficos da Figura 4.5, em que foram utilizadas as velocidades de escoamento 0,027 m s⁻¹, 0,082 m s⁻¹ e 0,137 m s⁻¹.

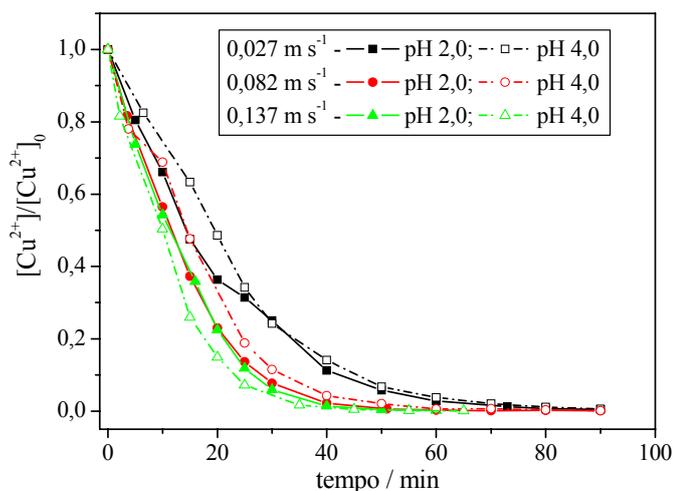


Figura 4.5. Concentração normalizada de cobre em função do tempo, tendo como parâmetros o pH do eletrólito e a velocidade de escoamento. $I = 3,0$ A; Eletrólito: $[Cu^{2+}]_0 = 163$ mg L⁻¹, Na_2SO_4 0,5 mol L⁻¹.

Nota-se na Figura 4.5 que o pH, quando variado de 2,0 a 4,0, exerceu influência na região controlada pela transferência de carga do processo de eletrodeposição de cobre, porém exerceu pouca influência na região controlada pelo transporte de massa. A maior taxa de reação foi obtida para o experimento realizado em pH 4,0 e velocidade de escoamento de $0,137 \text{ m s}^{-1}$, uma vez que após 35 min de eletrodeposição 98% do cobre havia sido removido da solução.

4.1.1.4. Comparação entre os valores de k_m obtidos pelas diferentes técnicas

A Equação 3.1 relaciona I_{lim} com k_m de forma que, conhecendo-se os valores de corrente limite e concentração foi possível aplicar essa equação e determinar os coeficientes de transporte de massa para cada valor de velocidade de escoamento estudada. A Figura 4.6 mostra o comportamento do coeficiente de transporte de massa, obtido através da técnica de eletrodeposição voltamétrica do eletrodo de CVR, e da espessura da camada limite hidrodinâmica (δ), calculada pela Equação 3.2, em função da velocidade de escoamento. Como esperado, maiores velocidades de escoamento proporcionam menores valores de δ , ocasionando num incremento do coeficiente de transporte de massa.

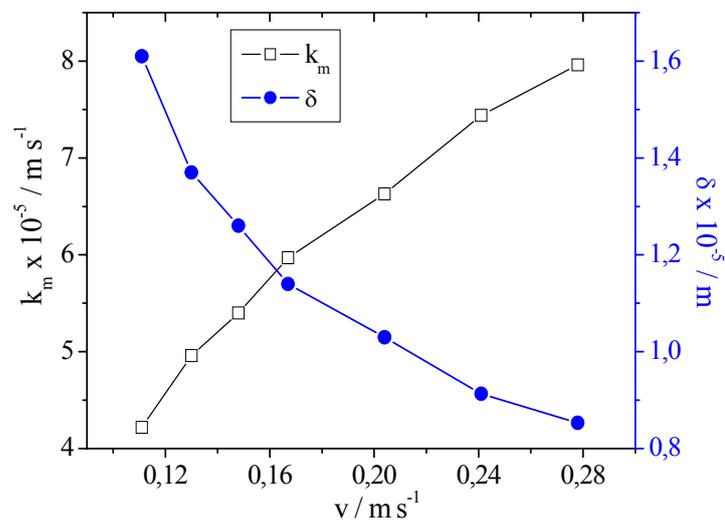


Figura 4.6. k_m e espessura da camada limite hidrodinâmica obtidos pela técnica de eletrodeposição voltamétrica do eletrodo de CVR em função da velocidade de escoamento.

A Figura 4.7 apresenta os valores de k_m calculados a partir das Figuras 4.3 e 4.4 utilizando-se as Equações 3.1 e 3.5, respectivamente. Fica evidente, analisando-se a Figura 4.7, que os dois métodos propostos apresentaram valores de k_m bastante próximos e um comportamento linear em função da velocidade de escoamento. Nota-se que na faixa utilizada, a variação de pH exerceu pouca ou nenhuma influência no valor de k_m .

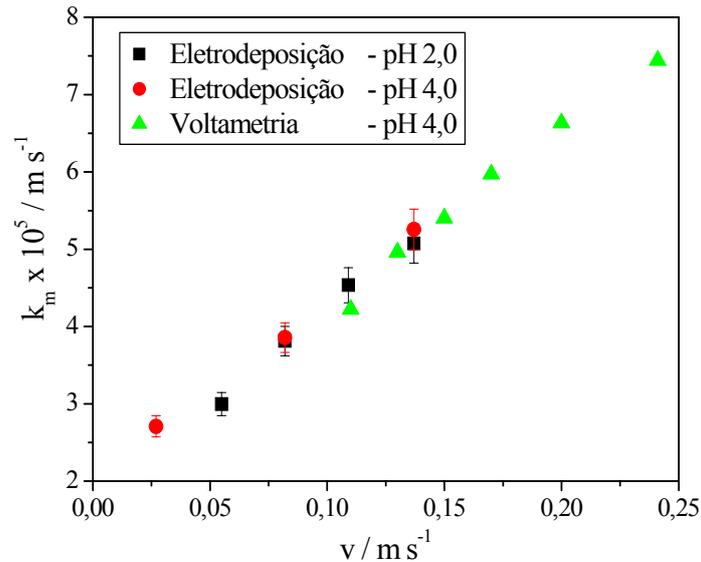


Figura 4.7. k_m determinado por diferentes técnicas em função da velocidade de escoamento tendo como parâmetro o pH.

4.1.1.5. Comparação entre o modelo e os dados experimentais

Diante dos resultados do item anterior e com o objetivo de verificar se o valor de k_m obtido pela técnica simples de eletrodeposição voltamétrica poderia ser utilizado para prever o comportamento da curva de concentração em função do tempo, foram realizados alguns experimentos utilizando diferentes valores de concentração inicial de Cu^{2+} e de corrente elétrica aplicada. Estes resultados são mostrados na Figura 4.8. Nesta figura, as linhas pontilhadas representam o modelo empregado, neste caso, a Equação 2.30 usando o valor de $k_m = 5,2 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$, obtido no gráfico da Figura 4.6, para a velocidade de escoamento de $0,137 \text{ m s}^{-1}$. Nestes experimentos, os valores de corrente foram suficientemente elevados, ou seja, bem maiores do que aqueles calculados para a corrente limite, para garantir que o processo estivesse totalmente sob o controle por transferência de massa, devido à distribuição desigual de potencial em eletrodos porosos.

De maneira geral, o modelo representa muito bem os dados experimentais, mostrando que os valores de k_m obtidos pela técnica de eletrodeposição voltamétrica podem ser usados em conjunto com a Equação 3.1 para se estabelecer o valor de corrente elétrica a ser utilizado em determinado processo de tratamento. Nota-se também que a adequação dos dados não sofreu nenhuma influência aparente com a concentração inicial de cobre ou ainda com a corrente elétrica aplicada. Para o caso do cobre, considerando que não haja grandes alterações nas propriedades físicas da solução, a técnica de eletrodeposição voltamétrica juntamente com o modelo proposto são satisfatórios para prever o comportamento do processo de eletrodeposição, desde que este esteja controlado por transporte de massa.

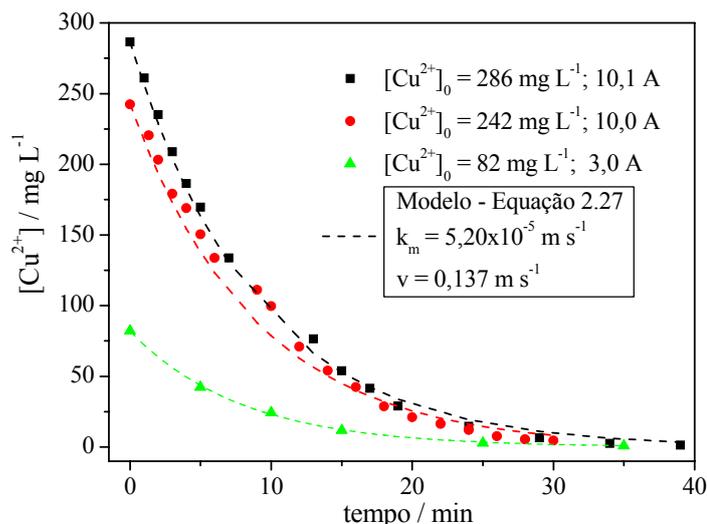


Figura 4.8. Concentração de Cu^{2+} em função do tempo tendo como parâmetro a concentração inicial e a corrente elétrica. Eletrólito suporte: Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4.

4.1.2. Eletrodeposição de cobre a partir de complexos Cu(II)/EDTA

Com intuito de se estudar o efeito do coeficiente de difusão no processo de eletrodeposição de cobre, utilizou-se o complexante EDTA, que retarda o processo difusional do íon à superfície do eletrodo (Norkus, 2000; Modiba e Crouch, 2008). Neste item, estão mostrados os resultados de eletrodeposição voltamétrica e eletrodeposição galvanostática de cobre complexados com EDTA.

4.1.2.1. *Determinação de k_m pela técnica de eletrodeposição voltamétrica em CVR*

Da mesma forma que anteriormente, inicialmente foram realizadas voltametrias para a solução $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{EDTA}$ usando eletrodo de CVP com a finalidade de se determinar o potencial de corrente limite. A Figura 4.9 apresenta os resultados das varreduras de potencial em CVP para os íons cobre em presença de EDTA.

Comparando-se a Figura 4.9 com a Figura 4.2, fica evidente que o EDTA causa uma alteração no processo de deposição do cobre, dificultando a visualização e determinação dos patamares de corrente limite e deslocando o potencial de corrente limite em aproximadamente 0,1 V para valores menos negativos.

A Figura 4.10 mostra os experimentos de EV realizados em CVR para os íons cobre em presença de EDTA. Nota-se nesta figura a dificuldade de se determinar o patamar de corrente limite, da mesma forma como ocorreu com a solução de íons cobre na ausência de EDTA, portanto os valores de corrente limite foram determinados novamente utilizando-se o potencial de corrente limite de -0,91 V obtido das curvas da Figura 4.9. Como esperado, as

varreduras submetidas às maiores velocidades de escoamento apresentaram os maiores valores de corrente limite. Aplicando-se a Equação 3.1 calcularam-se então os valores de k_m mostrados mais adiante. A adição de um complexante ao eletrólito causou uma diminuição da corrente limite, como pode ser constatado comparando-se as curvas das Figuras 4.3 e 4.10. Isto ocorreu possivelmente pelo tamanho do complexante, que dificulta a difusão dos íons cobre à superfície do eletrodo, diminuindo assim os valores de corrente limite (Norkus, 2000; Modiba e Crouch, 2008).

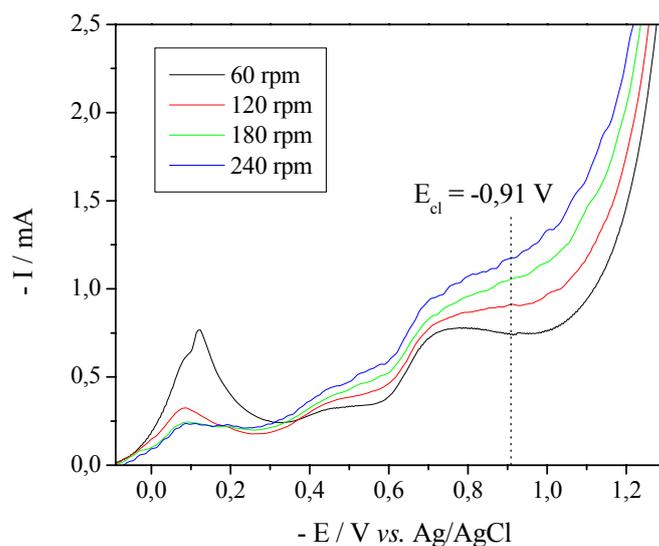


Figura 4.9. Voltamogramas obtidos em CVP tendo como parâmetro a rotação da bomba peristáltica. Eletrólito: $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, EDTA $1,17 \text{ g L}^{-1}$, pH 4, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

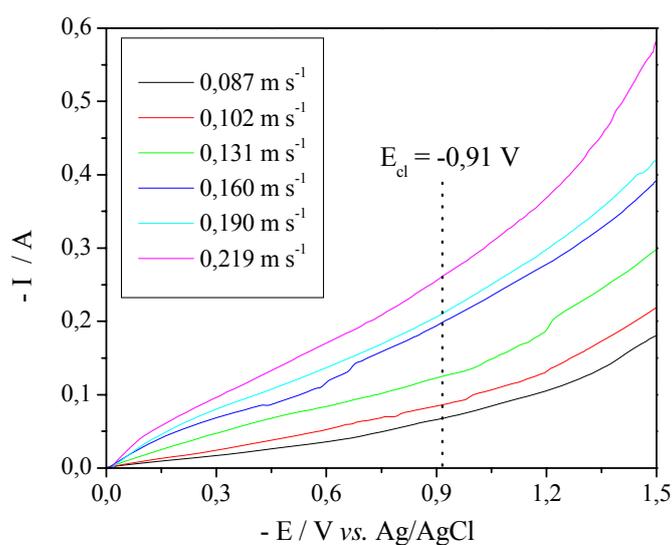


Figura 4.10. Voltamogramas obtidos em CVR para o sistema $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{EDTA}$ tendo como parâmetro a velocidade de escoamento. Eletrólito: $200 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{\text{II}}$, Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, EDTA $1,17 \text{ g L}^{-1}$, pH 4, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

4.1.2.2. Eletrodeposição galvanostática de cobre a partir de $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{EDTA}$

Foram realizados cinco experimentos de eletrodeposição galvanostática de cobre em presença de EDTA variando-se a velocidade de escoamento entre $0,055 \text{ m s}^{-1}$ e $0,273 \text{ m s}^{-1}$. Foram utilizados 3 L de solução pH 4,0 e apenas um eletrodo de CVR, inserido no reator da Figura 3.7. A relação entre a corrente elétrica aplicada ao processo e o número de eletrodos utilizados foi idêntica àquela utilizada no processo de eletrodeposição galvanostática de cobre, ou seja, 1,5A por eletrodo. A Figura 4.11 mostra as curvas de concentração de cobre em função do tempo obtidas dos experimentos de eletrodeposição galvanostática. Observa-se que as curvas apresentaram um comportamento oposto àquele observado quando na eletrodeposição galvanostática de cobre na ausência de EDTA, isto é, observa-se que, surpreendentemente, o aumento da velocidade de escoamento causa, além de um afastamento da linha teórica, uma diminuição da cinética de eletrodeposição, indicando que não só o transporte de massa controla a cinética do processo, mas também outros fenômenos, tais como adsorção ou reação química, estariam influenciando de maneira preponderante na cinética de eletrodeposição. Desta forma fica evidente que a presença de aditivos e complexantes como o EDTA podem alterar significativamente o processo de eletrodeposição.

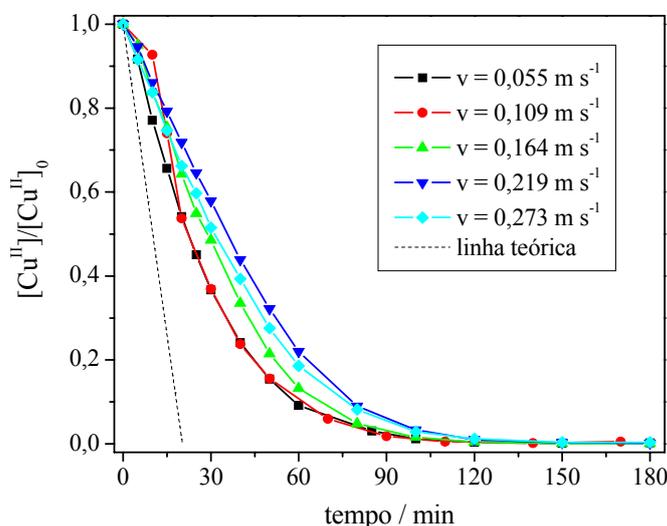


Figura 4.11. Concentração normalizada de cobre em função do tempo tendo como parâmetro a velocidade de escoamento. $I = 1,5 \text{ A}$; Eletrólito: $[\text{Cu}^{\text{II}}]_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{EDTA}] = 1,17 \text{ g L}^{-1}$.

4.1.2.3. Comparação entre os valores de k_m obtidos pelas diferentes técnicas

Utilizando os dados das Figuras 4.10 e 4.11, juntamente com as Equações 3.1 e 3.5, respectivamente, foram calculados os valores de k_m pelos métodos estudados. A Figura 4.12 mostra os resultados de k_m , obtidos pelos dois métodos, em função da velocidade de escoamento.

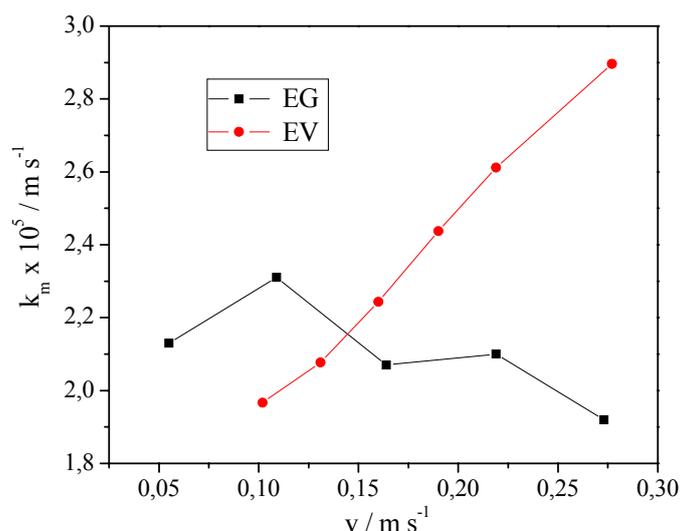


Figura 4.12. k_m determinado por diferentes técnicas em função da velocidade de escoamento. Eletrólito contendo Cu^{II} /EDTA.

Nota-se na Figura 4.12 uma grande diferença entre os valores de k_m obtidos pelos dois métodos. Enquanto os valores obtidos por eletrodeposição voltamétrica foram bastante condizentes com o esperado para processos controlados por transporte de massa, ou seja, houve um aumento de k_m em função do aumento da velocidade de escoamento, os valores obtidos através das curvas de eletrodeposição galvanostática, considerando apenas a região exponencial das curvas da Figura 4.11, sugerem que a velocidade de escoamento não exerce efeito significativo sobre o valor de k_m , que neste caso possuiria um valor médio de $2,1 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ com desvio padrão de $\pm 9,5\%$. Uma vez que o desvio padrão em torno da média é relativamente pequeno, pode-se interpretar então que fenômenos que não o transporte de massa controlam a cinética do processo de eletrodeposição em sistemas em que complexantes estão presentes no eletrólito.

No caso dos valores de k_m obtidos por eletrodeposição voltamétrica, como se trata de uma medida bastante rápida ($\sim 2 \text{ min}$), possivelmente fenômenos de adsorção ou reações químicas, por exemplo, não tivessem tempo de se manifestar e, neste caso, o efeito do transporte de massa tenha preponderado. Outra possibilidade seria a ocorrência destes fenômenos adsorptivos e reacionais sobre o eletrodepósito e a não ocorrência destes mesmos fenômenos sobre o substrato de carbono. Cabe ressaltar também que a variação do valor de k_m em função da velocidade de escoamento em meio contendo EDTA foi menor que o observado na sua ausência; assim, um aumento expressivo da velocidade de escoamento de $0,10 \text{ m s}^{-1}$ para $0,22 \text{ m s}^{-1}$ causou um aumento do valor de k_m de 32% em presença de EDTA, enquanto que em sua ausência o valor de k_m aumentou 67%.

4.1.3. Eletrodeposição de zinco

Com o objetivo de se verificar se as diferentes técnicas utilizadas para a determinação de k_m para os íons cobre poderiam ser aplicadas satisfatoriamente para outro metal, decidiu-se estudar a eletrodeposição de zinco. O zinco foi escolhido por possuir um sobrepotencial de eletrodeposição maior do que o do íon cobre, já na região da reação de desprendimento de hidrogênio (RDH), além de sua grande importância na indústria.

4.1.3.1. Determinação de k_m pela técnica de eletrodeposição voltamétrica

A Figura 4.13 mostra os voltamogramas dos íons zinco em CVP. Observa-se na figura um patamar de corrente limite em $E_{CL} = -1,39 \text{ V vs Ag/AgCl}$. Este valor de potencial de corrente limite é bastante próximo àquele obtido por outros autores (*Bertazzoli et al., 1997; Lanza e Bertazzoli, 2000*).

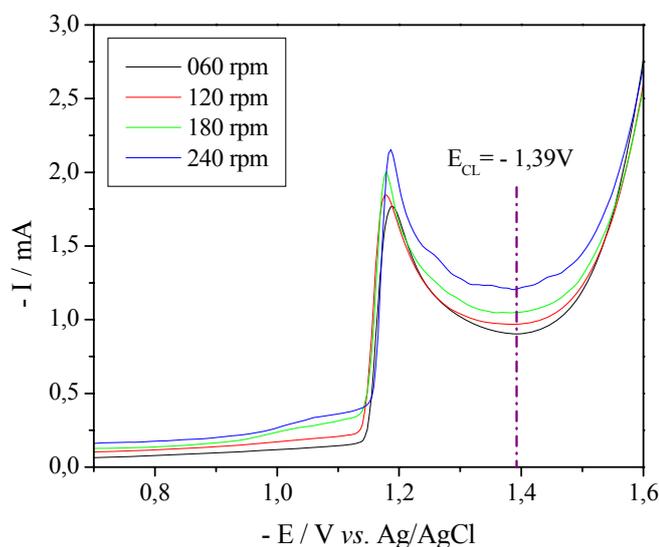


Figura 4.13. Voltamogramas obtidos em CVP tendo como parâmetro a rotação da bomba peristáltica. Eletrólito: $200 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 5,0, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Nota-se na Figura 4.13 um comportamento diferente daquele obtido nos experimentos de eletrodeposição voltamétrica para os íons cobre; no caso da eletrodeposição de zinco, o patamar referente à sua deposição não é tão claro como o referente à reação $\text{Cu}^+ + e^- \rightarrow \text{Cu}^0$. Conhecendo-se o potencial de corrente limite para os íons zinco em CVP ($E_{CL} = -1,39\text{V}$), foram realizadas então as varreduras de potencial em CVR, como mostrado na Figura 4.14 para velocidades de escoamento variando entre $0,09 \text{ m s}^{-1}$ e $0,28 \text{ m s}^{-1}$.

As curvas da Figura 4.14 apresentaram um comportamento surpreendente, não apresentando praticamente nenhuma influência da velocidade de escoamento. Foram realizadas repetições destes experimentos e todas apresentaram o mesmo comportamento.

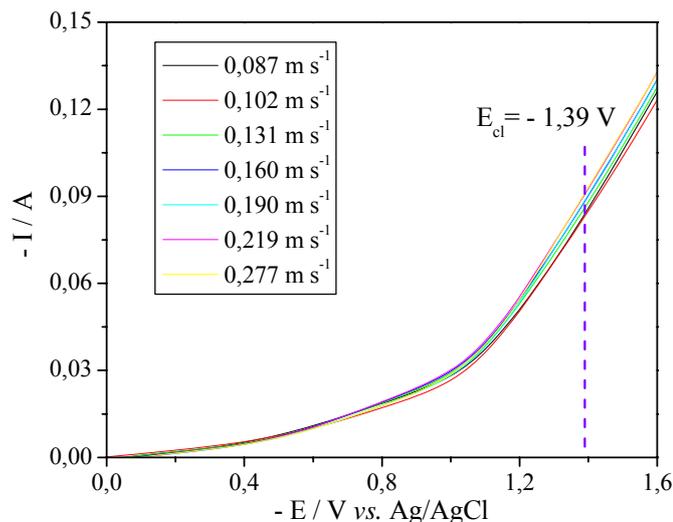


Figura 4.14. Voltamogramas obtidos em CVR para a eletrodeposição de Zn^{2+} tendo como parâmetro a velocidade de escoamento. Eletrólito: $200 \text{ mg L}^{-1} Zn^{2+}$, Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4,5, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Este fato pode ser explicado por uma possível passivação ocorrida por diferentes compostos que coexistem na superfície do eletrodo, sofrendo influência do pH e do potencial de eletrodo locais. Estes compostos podem ser encontrados no diagrama de Pourbaix, mostrado no anexo.

4.1.3.2. Eletrodeposição galvanostática de Zn^{2+}

Segundo Lanza e Bertazzoli (2000), para valores de pH menores que 4,5 a eletrodeposição de zinco depende fortemente do pH, sendo que estes valores são facilmente atingidos nos primeiros momentos do experimento sem controle do pH, se forem iniciados em pH 5,0. A Figura 4.15 ilustra três experimentos de eletrodeposição galvanostática de zinco realizados utilizando o mesmo eletrólito, porém em diferentes condições operacionais. Notou-se também que o depósito de zinco, ao final dos experimentos em que o pH não foi controlado, eram gelatinosos e muito pouco aderentes. Todos os experimentos iniciaram-se em pH 5,0.

Para os estudos de transferência de massa, foram realizados seis experimentos de eletrodeposição galvanostática de zinco em CVR variando-se a velocidade de escoamento entre $0,087 \text{ m s}^{-1}$ e $0,273 \text{ m s}^{-1}$, sendo que o pH foi controlado e mantido em uma faixa de valores de 4,5 a 5,0, ideais para a eletrodeposição de zinco (Lanza e Bertazzoli, 2000). A Figura 4.16 apresenta as curvas de concentração normalizada de zinco em função do tempo, obtidas dos experimentos de eletrodeposição galvanostática em CVR.

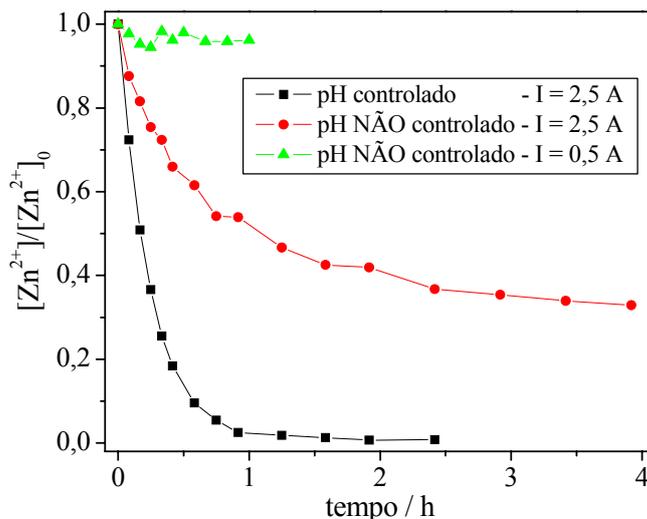


Figura 4.15. Concentração normalizada de zinco em função do tempo, tendo o pH como parâmetro. $v = 0,273 \text{ m s}^{-1}$; Eletrólito: $[Zn^{2+}]_0 = 220 \text{ mg L}^{-1}$, $Na_2SO_4 \text{ } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

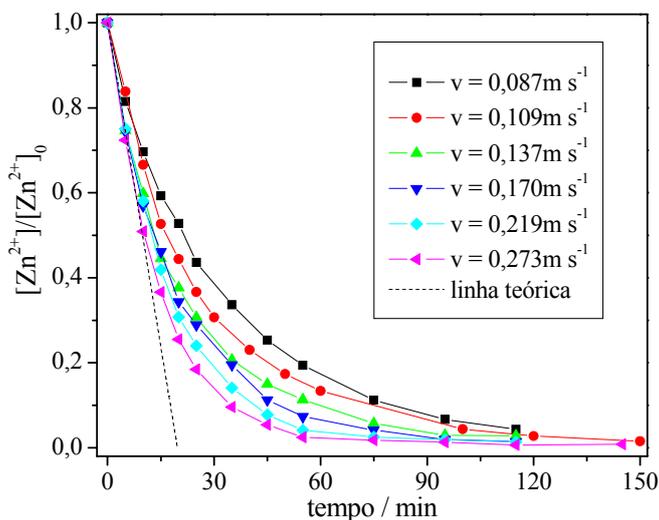


Figura 4.16. Concentração normalizada de zinco em função do tempo tendo como parâmetro a velocidade de escoamento. $I = 1,5 \text{ A}$; Eletrólito: $[Zn^{2+}]_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $Na_2SO_4 \text{ } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Nota-se que o aumento da velocidade de escoamento favoreceu a cinética da reação e o comportamento exponencial evidenciou que o processo era controlado pelo transporte de massa. Observa-se também a eficácia do processo para a remoção do zinco da solução, uma vez que após 60 minutos, 99 % do zinco já havia sido removido da solução considerando-se o experimento em que se utilizou a maior velocidade de escoamento.

4.1.3.3. Comparação entre os valores de k_m obtidos pelas diferentes técnicas

Utilizando as Figuras 4.14 e 4.16 foram calculados os valores de k_m para o zinco com o auxílio das Equações 3.1 e 3.5. A Figura 4.17 mostra esses valores de k_m em função da velocidade de escoamento para os dois métodos utilizados.

A Figura 4.17 mostra que os valores de k_m determinados a partir do ajuste das curvas de eletrodeposição galvanostática apresentam um comportamento típico dos processos controlados por transporte de massa, em que o aumento da velocidade de escoamento causa um aumento no coeficiente de transporte de massa. Porém, no caso do processo de eletrodeposição galvanostática de Zn^{2+} , os valores de k_m foram bastante inferiores àqueles observados para a eletrodeposição de íons cobre na ausência de EDTA. No caso dos valores de k_m obtido pela técnica de eletrodeposição voltamétrica nota-se claramente que o valor de k_m é bastante subestimado e que a técnica não foi capaz de prever satisfatoriamente os valores dos coeficientes de transporte de massa.

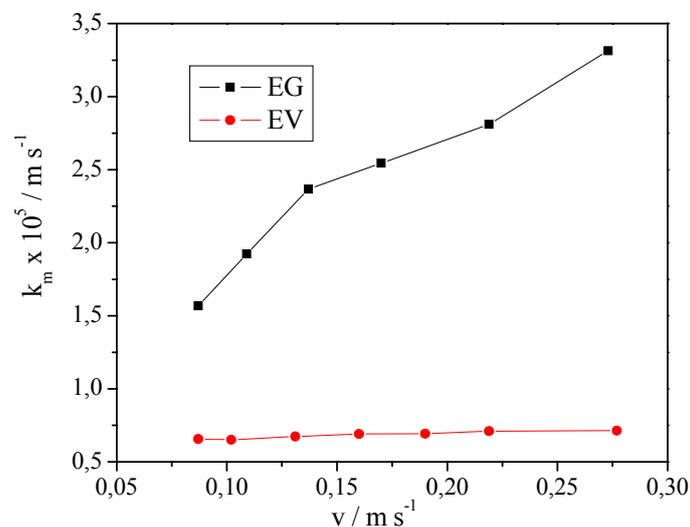


Figura 4.17. k_m para o zinco em função da velocidade de escoamento, tendo como parâmetro o tipo de experimento.

4.1.4. Correlação dos adimensionais Sh-Re-Sc

A correlação de Sh-Re-Sc é muitas vezes utilizada para se caracterizar um reator eletroquímico em termos da TM, sendo que para isso geralmente são realizados diversos experimentos de eletrodeposição de metais ou mesmo eletrorredução de espécies químicas utilizando eletrodos de diferentes porosidades.

A correlação para o reator eletroquímico estudado neste trabalho está sendo comparada com outras cinco correlações de transporte de massa de diferentes reatores eletroquímicos descritos na literatura. A Figura 4.18 mostra os pontos experimentais de eletrodeposição de cobre obtidos neste trabalho, a correlação para este reator e ainda as correlações obtidas para os reatores estudados por outros autores, cujas características estão mostradas na Tabela 4.1. Na Figura 4.18 (a), as correlações adotam o diâmetro hidráulico como dimensão característica, utilizada no cálculo dos adimensionais Sh e Re. Apesar deste

parâmetro não ser adequado ao caso por ignorar a existência do meio poroso, ele foi utilizado neste trabalho para viabilizar a comparação de diferentes tipos de reatores eletroquímicos. Já a Figura 4.18 (b) utiliza o diâmetro de poro como dimensão característica, considerado neste estudo o mais adequado uma vez que, neste caso, o meio poroso está sendo considerado e uma variação da porosidade do eletrodo acarreta em mudança nos valores de Re e Sh , o que não ocorre quando se utiliza o diâmetro hidráulico. Analogamente, muitos autores utilizam o diâmetro da partícula como sendo a dimensão característica nos reatores de leito particulado (*Olive e Lacoste, 1979*) nos quais o valor do expoente de Sc na correlação é usualmente $\frac{1}{4}$, o mesmo valor adotado neste trabalho. Verifica-se também que os dados de EG e EV mostrados na Figura 4.18 a ($R = 0,92$), referentes a este trabalho, apresentaram um desvio maior que os dados referentes aos mesmos reatores mostrados na Figura 4.18 b ($R = 0,99$). Isto se deve à diferença entre as dimensões características utilizadas em cada correlação, sendo que a primeira (Figura 4.18 a) considera apenas a área de escoamento do compartimento e a segunda (Figura 4.18 b) considera o meio poroso.

Nota-se na Figura 4.18 (a) que o reator de membrana utilizado por Pletcher *et al.* (1991) na eletrodeposição de cobre e Ponce-de-León e Pletcher (1996) na eletrodeposição de chumbo apresentaram performances em termos de transporte de massa melhores do que a obtida para o reator proposto neste trabalho, uma vez que se mantendo um mesmo valor de Re são obtidos maiores valores de Sh . Entretanto, quando se comparam os resultados deste trabalho com aqueles obtidos com o reator FM01-LC, por exemplo, que é um reator eletroquímico do tipo fitro-prensa de placas paralelas com promotores de turbulência inseridos, nota-se uma grande vantagem em se utilizar o reator proposto para a eletrodeposição de metais.

Os resultados da Figura 4.18 mostram que a existência do meio poroso aumenta significativamente a transferência de massa em reatores eletroquímicos. No entanto, outro ponto importante a ser observado em equipamentos industriais é o seu desempenho com relação à perda de pressão ou perda de carga, que está diretamente relacionado ao custo de energia com bombeamento. Apesar do reator utilizado neste trabalho ter apresentado um desempenho um pouco inferior ao dos demais autores, acredita-se que devido a seus aspectos construtivos, sua perda de carga será menor, pois nos outros reatores citados, a distribuição do fluido no compartimento reacional é feita através de pequenos canais o que levaria então a uma elevada perda de carga. Infelizmente, nenhum dos trabalhos analisados apresenta resultados quanto ao desempenho do reator em termos da perda de carga e como sugestão para continuidade deste trabalho fica então a proposta de sua caracterização nestes termos.

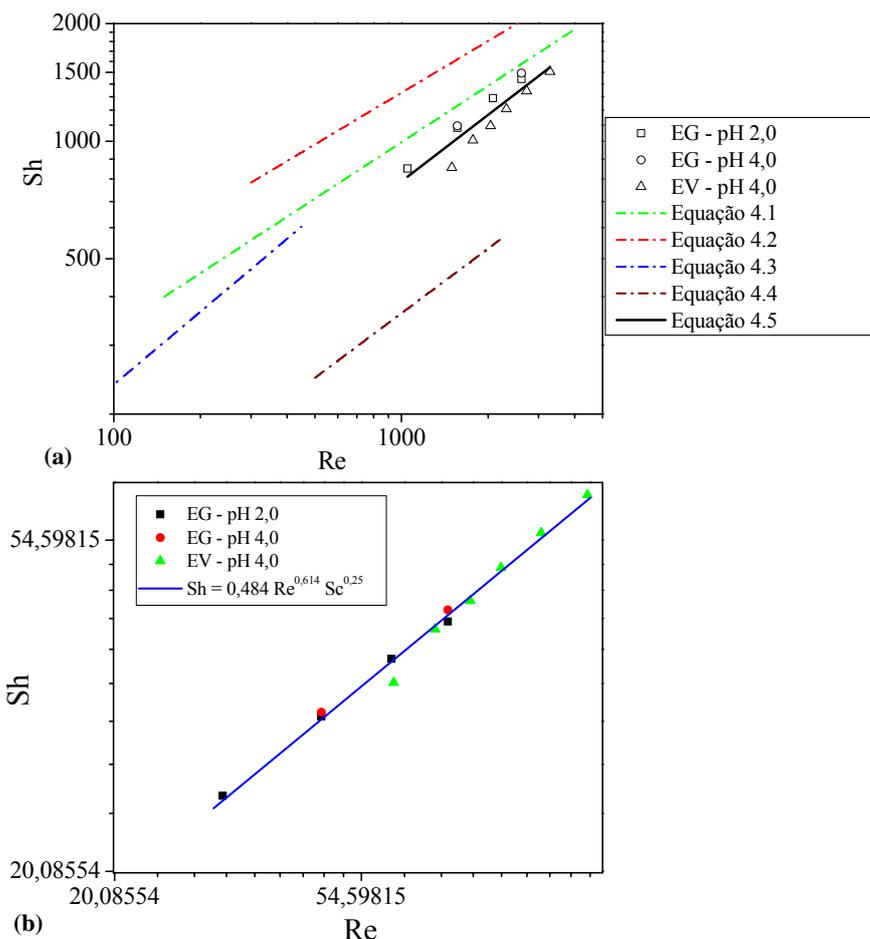


Figura 4.18. Correlações de Sh-Re-Sc para reatores eletroquímicos calculadas utilizando (a) o diâmetro hidráulico e (b) o diâmetro médio de poro.

Tabela 4.1. Correlações de transporte de massa para os reatores selecionados e mostrados na Figura 4.18.

Reator	$Sh = a Re^b Sc^c$			Condições	Referência
	a	b	c		
[1]	2,7	0,48	1/3	Reator de membrana com CVR de porosidades 10-100 ppi. 150<Re<4000. $d_H = 0,0193$ m. $Sc = 2388$.	Pletcher <i>et al.</i> , 1991.
[2]	2,4	0,48	1/3	Reator de membrana com CVR de porosidade 10-100 ppi. 150<Re<4000. $d_H = 0,0193$ m. $Sc = 1472$.	Ponce-de-León e Pletcher, 1996.
[3]	1,18	0,62	1/3	FM21-SP placa plana + promotor de turbulência. 65<Re<450. $A = 0,23$ m ² . $d_H = 0,02$ m. $Sc = 1562$.	Hammond <i>et al.</i> , 1990.*
[4]	0,71	0,55	1/3	FM01-LC filtro-prensa + promotor de turbulência. 500<Re<2200. $d_H = 0,0097$. $A = 0,0064$ m ² . $Sc = 1494$	Griffiths <i>et al.</i> , 2005.
[5]	1,39	0,57	1/3	Reatores utilizados na EG e EV com CVR 45 ppi. 1000<Re<3300. $d_H(EG) = 0,0193$ m e $d_H(EV) = 0,014$ m. $A(EG) = 0,203$ m ² e $A(EV) = 0,022$ m ² . $Sc = 1487$.	Presente trabalho.

* *apud* Ponce-de León *et al.*, 2007 b.

Com o intuito de se verificar a validade da correlação de transporte de massa obtida, procurou-se em outra etapa medir o coeficiente de difusão para o Cu^{2+} em pH 2, para o $Cu^{II}/EDTA$ e para o Zn^{2+} utilizando-se a técnica experimental simples de EDR. A partir dos

valores de coeficiente de difusão determinar-se-iam os valores de k_m pela Equação 3.2, que seriam então comparados com aqueles calculados pela correlação proposta. Porém, infelizmente, não foi possível se determinar os coeficientes de difusão devido aos elevados valores de corrente limite medidos. Acredita-se que esses valores foram mascarados pela RDH nos eletrólitos contendo Cu^{2+} em pH 2 e Zn^{2+} . No caso de $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{EDTA}$, os patamares de corrente limite não foram suficientemente nítidos para permitir a construção dos gráficos de Levich. Portanto, a validação da correlação com os dados experimentais de coeficiente de difusão não pode ser feita, porém é possível concluir, mesmo sem esses dados, que no caso do resultado para a eletrodeposição de Cu^{II} , a correlação não poderia ser utilizada para o cálculo de k_m , tendo em vista que o processo de eletrodeposição, neste caso, apresenta um comportamento totalmente atípico de processos controlados exclusivamente por transporte de massa, como foi verificado na Figura 4.11. Diante disto, um ponto importante que deve ser considerado quando na utilização destas correlações para o projeto de reatores eletroquímicos e para o cálculo dos parâmetros operacionais é quanto à composição do efluente. Como já foi mencionado, muitos autores utilizam estas correlações para caracterizar um reator eletroquímico em termos do transporte de massa, porém isto deve ser utilizado com cautela, uma vez que em presença de aditivos ou outras substâncias orgânicas, outros fenômenos tais como adsorção e reações químicas podem ocorrer de forma preponderante e mascarar o efeito da transferência de massa. Sendo assim, a correlação de Sh-Re-Sc só é válida para processos que certamente não envolvem esses fenômenos, pois caso contrário, grandes erros poderão estar associados ao projeto do reator e do processo eletroquímico.

4.2. Estudo cinético

Na primeira etapa deste trabalho foi feito um estudo sobre o transporte de massa, avaliando-se diferentes formas de obtenção do valor do coeficiente de transporte de massa. Como já foi dito, este parâmetro é de fundamental importância para a caracterização de reatores eletroquímicos destinados a aplicações em tratamento de efluentes, uma vez que as baixas concentrações são determinantes da eficiência do processo. Neste sentido, o valor de k_m pode ser utilizado para a determinação da corrente elétrica a ser aplicada no processo de tratamento de determinado efluente.

Utilizando-se o valor de k_m , calcula-se o valor da corrente limite, ou seja, a corrente que permitiria maximizar o processo em termos de taxa de reação e eficiência de corrente.

Porém, em processos industriais, comumente é aplicada a técnica galvanostática na qual a diminuição da concentração no decorrer do processo faz com que a eficiência de corrente diminua continuamente. Assim sendo, em processos galvanostáticos, o emprego de correntes menores que a limite poderia implicar em processos mais eficientes e com menor consumo energético, uma vez que o processo seria operado sob controle da TC (ECI alta) por um período maior. Por outro lado, o processo de eletrodeposição se tornaria mais lento ou então demandaria reatores maiores para efetuar a mesma tarefa, o que poderia justificar então o uso de correntes maiores que a I_{lim} . Diante disto, nesta seção investigou-se o efeito da corrente elétrica aplicada utilizando-se como parâmetro a razão entre a corrente aplicada I e a corrente limite do sistema ($\alpha = I/I_{lim}$). Nestes experimentos foi utilizada a velocidade de escoamento de $0,219 \text{ m s}^{-1}$ para todos os valores de α , com exceção do estudo sobre o zinco. Os resultados utilizando os valores de α maiores que 1, presentes no estudo sobre o zinco, são provenientes dos experimentos realizados na seção 4.1.3.2.

Os valores de k_m utilizados no cálculo de I_{lim} foram determinados usando os resultados da seção anterior, ou seja, $7,0 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ para a solução de Cu^{2+} , $2,1 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ para a solução de $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{EDTA}$ e $2,8 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ para a solução de Zn^{2+} . Os valores de I_{lim} calculados pela Equação 3.1 foram de 4,3 A, 1,2 A e 1,7 A, respectivamente. A avaliação do processo foi feita analisando-se a eficiência de corrente instantânea (ECI) e global (ECG) e o consumo energético instantâneo (CEI) e global (CEG).

4.2.1. Cobre

A Figura 4.19 apresenta os quatro experimentos de eletrodeposição galvanostática de cobre realizados variando-se o valor de α entre 0,11 e 0,45 para soluções contendo inicialmente 200 mg L^{-1} de cobre.

Nota-se nitidamente na Figura 4.19 a existência de uma região exponencial e outra linear em cada curva, indicando controle por transferência de massa e carga (ou misto). O aumento de α propiciou maiores taxas de reação ao processo, evidenciando que a corrente elétrica aplicada exerceu influência no processo de eletrodeposição de cobre, diminuindo o tempo do experimento. Verifica-se também uma pequena variação entre os experimentos de $\alpha = 0,34$ e $\alpha = 0,45$. Estes dados foram utilizados para se calcular ECI e CEI, com o auxílio das Equações 3.6 e 3.8, cujos resultados estão mostrados nas Figuras 4.20 e 4.22, respectivamente.

Analisando-se a Figura 4.20 (a), nota-se a existência de patamares de eficiência de corrente constante, denominados aqui de EC^{cin} , em que o processo é controlado pela

transferência de carga. Observa-se nesta figura que, para a eletrodeposição de cobre em pH 4,0 e em meio de Na₂SO₄ não ocorrem eficiências de corrente de 100%, como é observado quando se trabalha com a eletrodeposição de cobre em meio de ácido sulfúrico com pH's menores que 2,0 (Ruotolo e Gubulin, 2002).

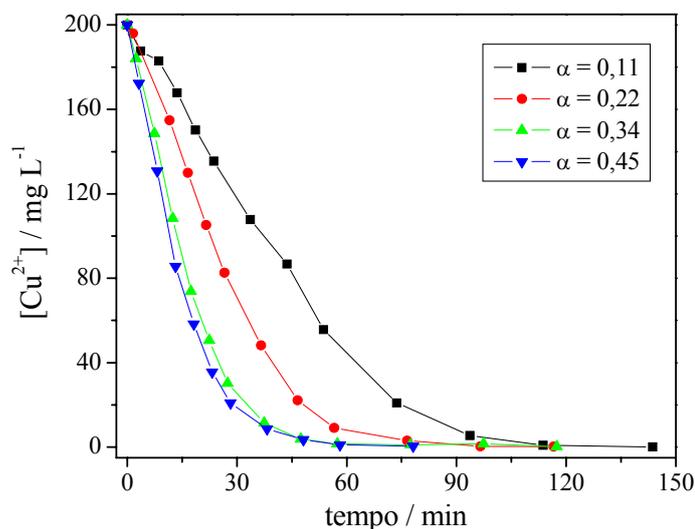


Figura 4.19. Concentração normalizada de cobre em função do tempo tendo α como parâmetro. Eletrólito: $[Cu^{2+}]_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, pH 4.

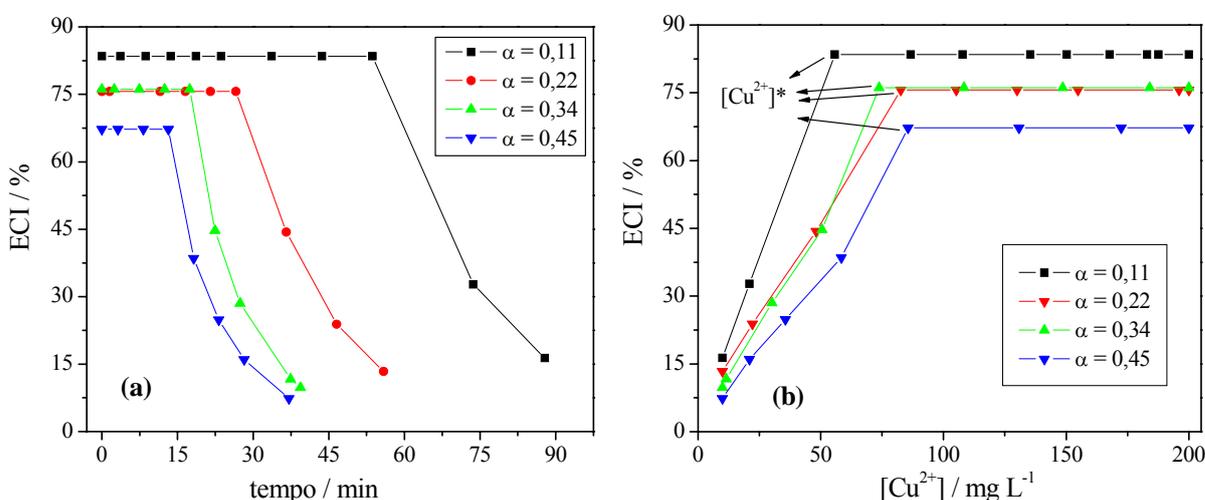


Figura 4.20. (a) ECI em função do tempo e (b) ECI em função da concentração de Cu²⁺, tendo α como parâmetro. Eletrólito: $[Cu^{2+}]_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, pH 4.

Em uma análise simplista, esperar-se-ia que para valores de corrente inferiores ao valor limite, a eficiência de corrente não sofresse influência significativa de α e que o valor de EC^{cin} fosse próximo para todas as condições de corrente aplicadas. No entanto, quando se trata de eletrodos porosos, a distribuição de potencial e corrente no eletrodo são bastante irregulares, como mostrado na Figura 2.5. Existem, portanto, regiões com diferentes

atividades eletroquímicas. De fato, foi possível constatar visualmente que há um depósito mais intenso de metal em regiões do eletrodo de CVR mais próximas ao contra-eletrodo. Acredita-se que, à medida que se aumenta o valor de α , regiões do CVR próximas ao alimentador de corrente podem se tornar mais ativas eletroquimicamente enquanto que na região próxima do contra-eletrodo, sobrepotenciais muito catódicos favoreceriam cada vez mais a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH), causando a diminuição da EC^{cin} observada em valores maiores de α . Portanto, de maneira geral, o aumento do valor de α causa uma diminuição do valor de EC^{cin} .

É importante salientar na Figura 4.20 (b) que a concentração em que ocorre a transição ($[Cu^{2+}]^*$ - vide Figura 3.8) do controle cinético para o controle por transferência de massa depende fortemente do valor de α , isto é, aumentando-se o valor de α ocorre um aumento da concentração de transição, o que na prática significa que o tempo com o qual o processo opera em condições de EC^{cin} diminui, podendo então ter impacto significativo sobre a eficiência de corrente e o consumo energético globais do processo.

Tendo em vista o que foi discutido no parágrafo anterior, foram então calculados ECG e CEG utilizando-se as Equações 4.6 e 4.7, respectivamente, a partir dos dados da Figura 4.20.

$$ECG = \frac{\int_0^{t_{95\%}} EC \cdot dt}{\int_0^{t_{95\%}} dt} \quad (4.6)$$

$$CEG = \frac{\int_0^{t_{95\%}} CE \cdot dt}{\int_0^{t_{95\%}} dt} \quad (4.7)$$

Para facilitar a comparação dos resultados, adotaram-se para os cálculos os dados entre o instante inicial e o tempo em que 95% do metal havia sido removido da solução, tempo este denominado de $t_{95\%}$. Este parâmetro é bastante utilizado em estudos científicos (Bertazzoli *et al.*, 1998). A Figura 4.21 mostra os valores de ECG e $t_{95\%}$ em função de α para os experimentos do estudo cinético. Esta mostra que se aumentando o valor de α ocorre uma diminuição da ECG do processo e do $t_{95\%}$. Verifica-se uma tendência aparentemente linear da ECG com relação a α , de modo que com a diminuição deste parâmetro, maiores valores de eficiência foram obtidos. Isto implica dizer que o aumento de α expandiu a região controlada pelo transporte de massa, como era esperado. O $t_{95\%}$ também sofreu grande influência do

valor de α , diminuindo com o aumento deste parâmetro. De acordo com a Figura 4.21, existe uma faixa de valores de α próximos a 0,3 em que são obtidos altos valores de ECG (maiores que 50%) e ainda baixos valores de $t_{95\%}$ (menores que 40 min.). Esta faixa de valores de α pode ser considerada a melhor região para se operar um processo de eletrodeposição de cobre, ou seja, dentre os valores de α propostos, o valor próximo a 0,3 apresenta os melhores resultados em termos de ECG e $t_{95\%}$. Porém, para uma análise mais detalhada, é necessário também se verificar os dados de CEG.

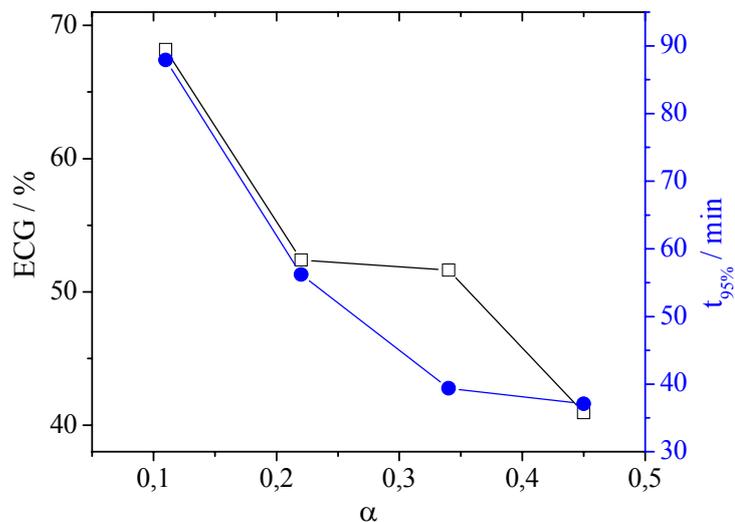


Figura 4.21. ECG e $t_{95\%}$ em função de α para a eletrodeposição galvanostática de Cu^{2+} .
 $v = 0,219 \text{ m s}^{-1}$.

Utilizando os dados da Figura 4.20 e a Equação 3.8, foram calculados os valores de CEI que estão mostrados nas Figura 4.22 (a) e (b) em função do tempo e da concentração de cobre, respectivamente. Observa-se na Figura 4.22 (a) que um aumento de α causa um aumento no consumo energético resultante principalmente da perda de eficiência de corrente apresentada na Figura 4.20 e em menor grau devido ao aumento do potencial de célula. De maneira inversa à eficiência de corrente, o consumo energético instantâneo, mostrado na Figura 4.22 (b) mantém-se em valores baixos até que seja atingida a concentração de transição e a partir daí aumenta rapidamente devido à perda de eficiência causada pelas reações paralelas. Existem estudos acerca da otimização de processos de eletrodeposição galvanostática de metais em que varia-se a corrente elétrica aplicada na tentativa de se manter todo o processo sob a corrente limite, em que a eficiência de corrente é mantida em altos valores, diminuindo o consumo energético, além de se reduzir consideravelmente o tempo de

eletrodeposição. Este processo também é conhecido como pseudo-potenciostático (Stankovic e Wragg, 1995; Britto-Costa e Ruotolo, 2007).

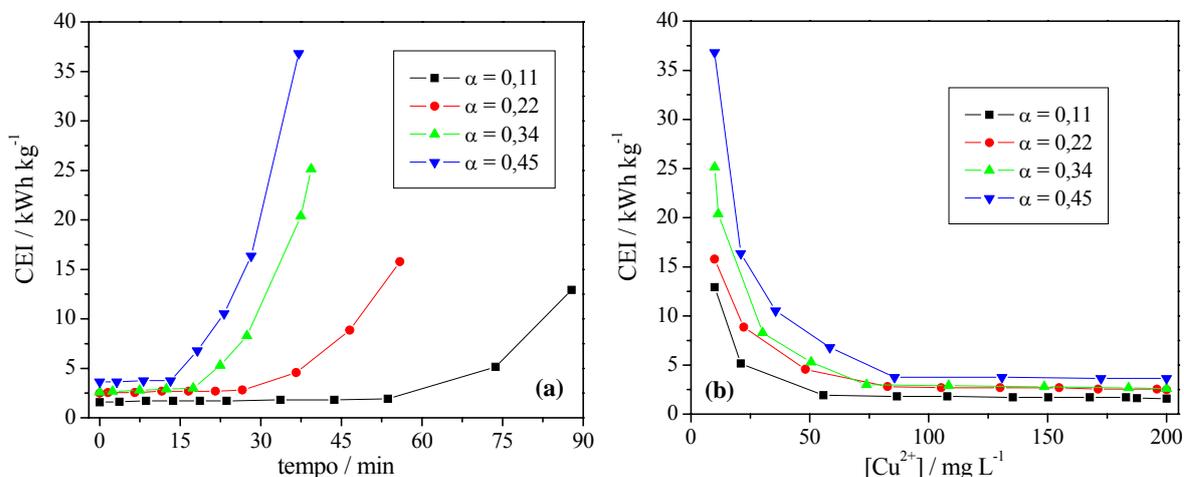


Figura 4.22. (a) CEI em função do tempo e (b) CEI em função da concentração de Cu^{2+} , tendo α como parâmetro. Eletrólito: $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4.

Como mostra a Figura 4.21, a ECG diminuiu com o aumento de α , o que provocou um aumento do CEG, como ilustra a Figura 4.23. Nota-se que este aumento no consumo energético do processo é contrabalanceado com uma diminuição do tempo de processamento. Diferentemente da Figura 4.21, a Figura 4.23 mostra um cruzamento entre as curvas de CEG e $t_{95\%}$, facilitando a determinação da melhor condição operacional, sendo a região de α próximo a 0,25 a melhor região para se operar um processo de eletrodeposição de cobre, que apresenta um valor de CEG inferior a 6 kWh kg^{-1} , que é considerado baixo para um processo que levou pouco mais de 52 min para remover 95% do metal na solução. Entretanto, nos processos industriais, a decisão da melhor condição de operação não depende apenas do consumo energético do processo de eletrodeposição em si; existem outras variáveis como o tempo de operação ou ainda os gastos com operações de bombeamento, que podem ser bastante elevados quando comparados aos gastos do processo eletroquímico. Porém, como este não é o foco deste trabalho, estão sendo contabilizados aqui apenas os gastos do processo de eletrodeposição.

A Figura 4.23 apresenta os valores de CEG (calculados pela Equação 4.7) e $t_{95\%}$ em função de α .

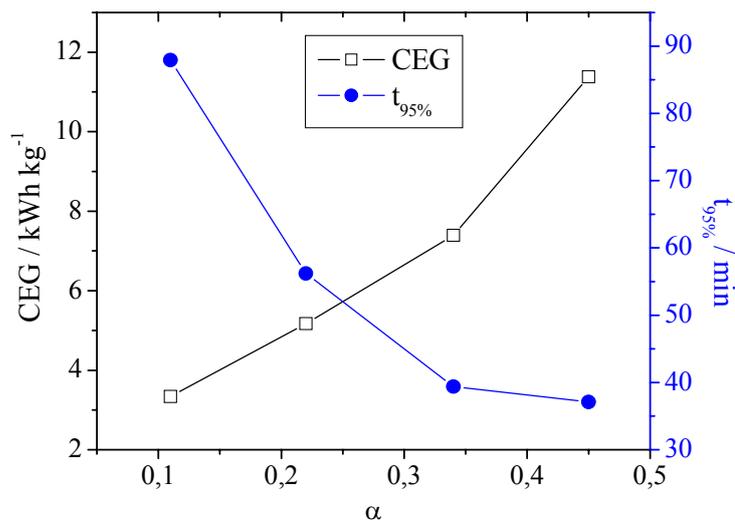


Figura 4.23. CEG e $t_{95\%}$ em função de α para a eletrodeposição galvanostática de Cu^{2+} . $v = 0,219 \text{ m s}^{-1}$.

4.2.2. Cobre/EDTA

Da mesma forma que para o cobre, foram realizados alguns experimentos de eletrodeposição galvanostática de cobre a partir de $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{EDTA}$, em que se variou o valor de α . A Figura 4.24 (a) mostra esses experimentos, apresentando-os em termos de concentração normalizada de cobre em função do tempo e a Figura 4.24 (b) mostra os respectivos tempos de remoção de 90% de Cu^{II} , uma vez que o experimento de α igual a 0,4 não atingiu o valor de $t_{95\%}$.

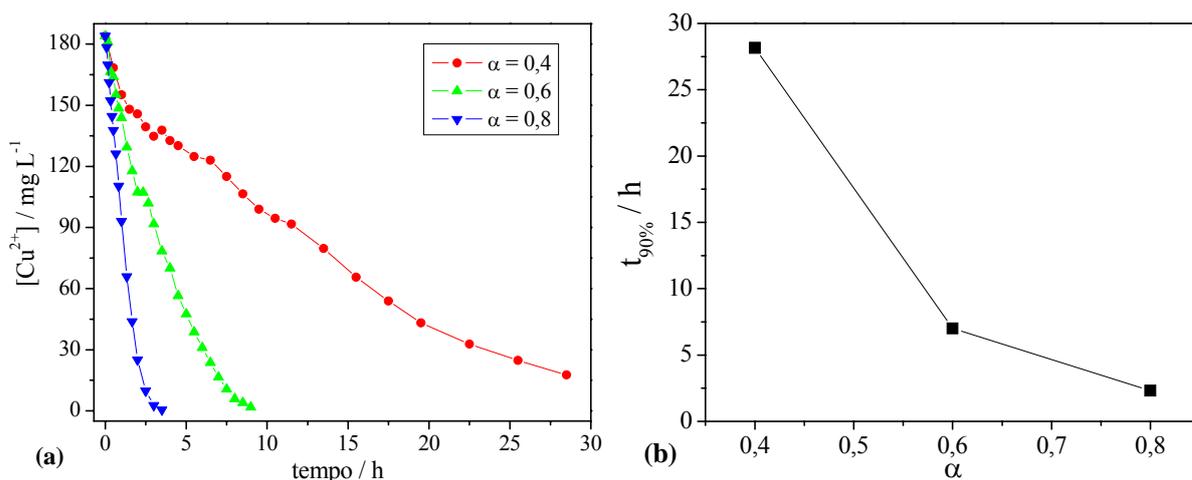


Figura 4.24. (a) Concentração de cobre em função do tempo, tendo α como parâmetro; (b) tempo de remoção de 90% do cobre em função de α . $[\text{Cu}^{\text{II}}]_0 = 184 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{EDTA}]_0 = 1,17 \text{ g L}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4.

A Figura 4.24 (a) nos permite inferir que o α exerceu forte influência na taxa de reação, sendo que seu aumento fez aumentar muito a cinética de eletrodeposição.

Curiosamente, verifica-se na Figura 4.24 (b) que o tempo de remoção de 90% do cobre em solução aumentou ($t_{90\%}$) significativamente com a diminuição de α , evidenciando que o EDTA alterou bastante o processo de eletrodeposição de cobre. Nota-se na curva do experimento de $\alpha = 0,4$ uma mudança no comportamento da cinética de eletrodeposição. Logo após 1 h de experimento, existe uma mudança na inclinação da curva, mostrando que podem ter ocorrido fenômenos que não a TC ou a TM, como já foi mencionado anteriormente, que dificultaram o processo de eletrodeposição de cobre a partir de $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{EDTA}$ nos momentos posteriores à primeira hora do experimento. Um possível fenômeno seria a adsorção de EDTA no eletrodepósito que dificultou o acesso do íon Cu^{II} ao eletrodo.

A Figura 4.24 (a) também mostra que quanto maior a corrente elétrica aplicada (maior α), mais rápida é a cinética do processo. Uma possível explicação para isso seria a degradação do EDTA em maiores potenciais anódicos, quando aplicados maiores valores de I , o que acarretaria na liberação do íon cobre do complexo, facilitando, então, a sua eletrodeposição. De fato, medidas de DQO realizadas na solução inicial e após os experimentos mostraram que houve uma redução da DQO entre 8% e 31%. Desta forma, a reação anódica do reator eletroquímico também poderia ser utilizada para a degradação de compostos orgânicos que eventualmente estejam presentes nos efluentes.

O experimento realizado nas condições de $\alpha = 0,2$ mostrou-se inviável, pois demandaria um tempo demasiadamente longo de experimento. Utilizando os dados da Figura 4.24 e a Equação 3.6, foram calculados os valores de ECI em função do tempo, como mostra a Figura 4.25.

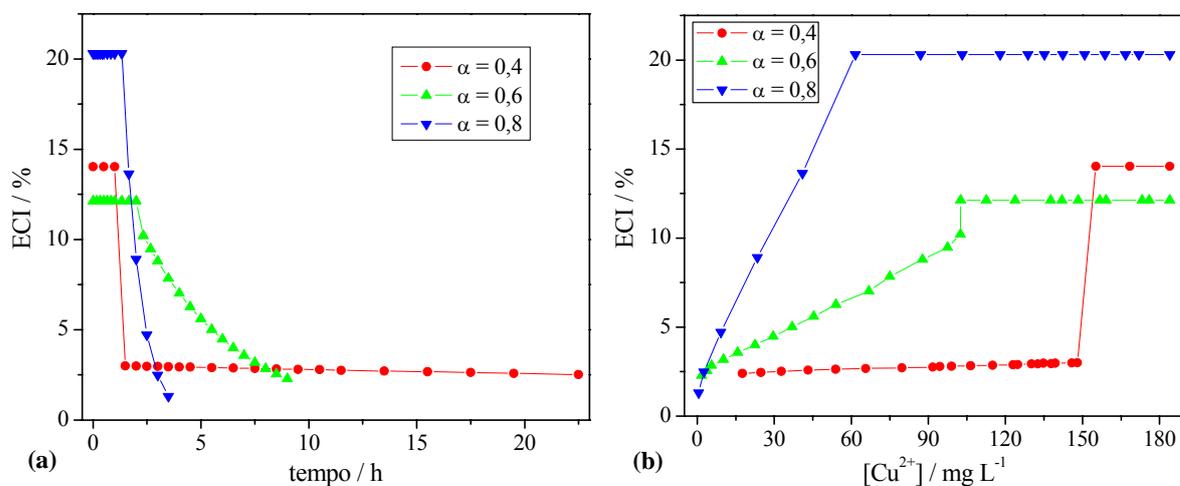


Figura 4.25. (a) ECI em função do tempo e (b) ECI em função da concentração de cobre, tendo α como parâmetro. $[\text{Cu}^{\text{II}}]_0 = 184 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{EDTA}]_0 = 1,17 \text{ g L}^{-1}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4.

Observa-se nas Figuras 4.25 (a) e (b) que o experimento conduzido utilizando-se α igual a 0,4 apresentou um comportamento diferente (aparentemente não-exponencial) do esperado na suposta região de controle por transporte de massa, evidenciando que outros fatores além do transporte de massa estavam influenciando o controle do processo de eletrodeposição de cobre a partir do complexo $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{EDTA}$. Nota-se na Figura 4.25 (b) que o α exerceu forte influência no valor da concentração de transição, porém no sentido oposto ao ocorrido com a solução de cobre em ausência de EDTA (vide Figura 4.20), em que o aumento de α fez aumentar a região controlada pelo transporte de massa. Os valores de EC^{cin} , mantiveram-se entre 12% e 20%, que são valores muito baixos quando comparados aos valores obtidos para o cobre (vide Figura 4.20).

Para se analisar a eficiência de corrente do processo como um todo, foram calculados os ECG's e o tempo de remoção de 90% de $\text{Cu}(\text{II})$ ($t_{90\%}$) da solução, que estão mostrados na Figura 4.26.

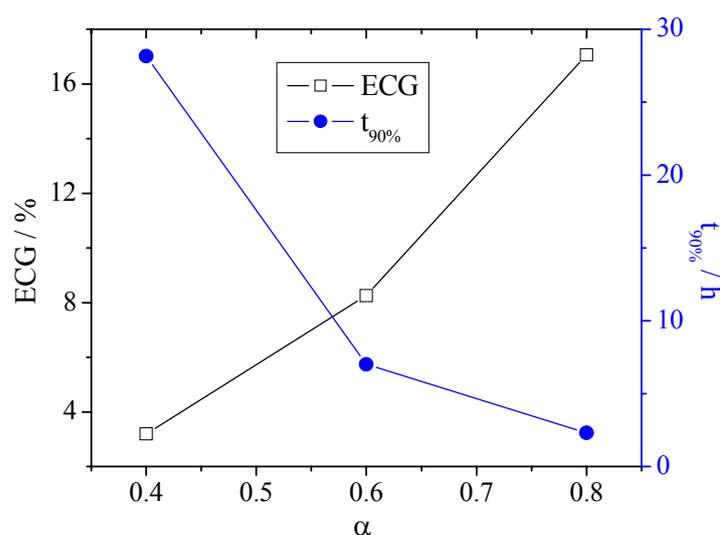


Figura 4.26. ECG e $t_{90\%}$ em função de α para eletrodeposição galvanostática de cobre a partir de $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{EDTA}$. $v = 0,219 \text{ m s}^{-1}$.

Comparando-se o gráfico de ECG em função de α da Figura 4.26, com aquele mostrado na Figura 4.21, do estudo cinético do cobre, verifica-se um comportamento inverso entre eles, uma vez que na Figura 4.26, a ECG está sendo favorecida pelo aumento de α , que é contrário ao esperado. Acrescido a isso, a ECG aumentou mais de 5 vezes com um aumento em α de apenas 2 vezes. Como o aumento de α fez diminuir abruptamente o tempo de eletrodeposição, a melhor condição para se operar a eletrodeposição galvanostática de cobre a partir de complexos $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{EDTA}$ é no valor de $\alpha = 0,8$. Cabe aqui ressaltar a influência

preponderante que aditivos e complexantes exercem na eficiência do processo e no tempo de eletrodeposição.

Utilizando os dados da Figura 4.25 e os respectivos valores de potencial de célula foram calculados os valores de CEI, com auxílio da Equação 3.8 e estão mostrados nas Figuras 4.27 (a) e (b) respectivamente em função do tempo e da concentração de Cu(II).

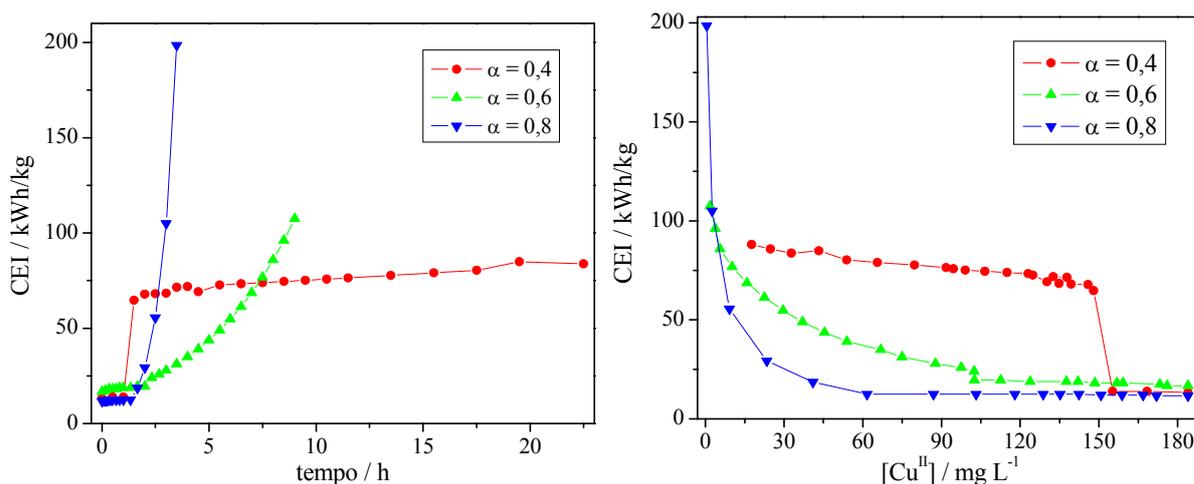


Figura 4.27. (a) CEI em função do tempo e (b) CEI em função da concentração de cobre, tendo α como parâmetro. $[\text{Cu}^{\text{II}}]_0 = 184 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{EDTA}]_0 = 1,17 \text{ g L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4.

Na Figura 4.27 (a) verifica-se uma semelhança entre os valores de CEI nas primeiras duas horas de experimento (região de controle cinético), porém os dados se dispersam nos momentos posteriores. Nota-se aqui que o experimento realizado usando-se $\alpha = 0,4$ não apresentou o mesmo comportamento dos experimentos anteriores e isso provavelmente pelos mesmos motivos, citados anteriormente, de outros fenômenos atuarem concomitantemente com o transporte de massa e de carga. Cabe aqui ressaltar que esse processo consumiu muita energia se comparado ao mesmo processo na ausência de EDTA, mostrados na Figura 4.22 e isto se explica pelos baixos valores de ECI obtidos, como mostra a Figura 4.25.

Utilizando esses valores de CEI e a Equação 4.7, porém utilizando $t_{90\%}$, foram calculados os valores de CEG que estão mostrados na Figura 4.28. Verifica-se em uma comparação entre a Figura 4.28 e a Figura 4.23, uma disparidade entre o comportamento dos dados de cobre e cobre/EDTA, sendo que os valores apresentados na Figura 4.28 são bastante elevados se comparados com os da Figura 4.23. Diferentemente do que aconteceu com o Cu^{2+} , as curvas de CEG e $t_{90\%}$ não formaram uma região de mínimo no cruzamento entre as duas curvas; neste caso, o CEG diminuiu bruscamente com o aumento de α , apresentando o mesmo comportamento do $t_{90\%}$. Desta forma, fica claro que o experimento de $\alpha = 0,8$

apresentou os melhores resultados de eletrodeposição galvanostática de cobre a partir de $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{EDTA}$.

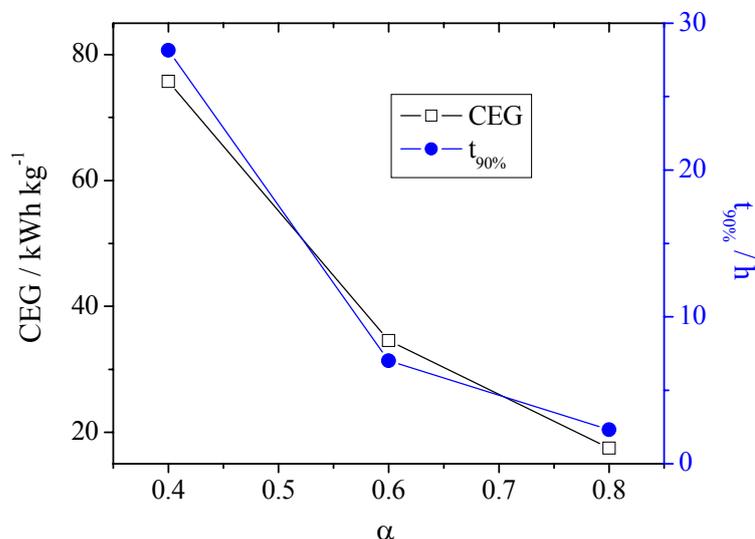


Figura 4.28. CEG e $t_{90\%}$ em função de α para eletrodeposição galvanostática de cobre a partir de $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{EDTA}$. $v = 0,219 \text{ m s}^{-1}$.

Comparando-se o valor de aproximadamente 75 kWh kg^{-1} obtido para o experimento de EG de $\text{Cu}(\text{II})$ de $\alpha = 0,4$, com aproximadamente 10 kWh kg^{-1} , obtido do estudo cinético para o cobre (vide Figura 4.23), verifica-se mais uma vez que o EDTA influenciou de forma significativa o processo de eletrodeposição de cobre.

4.2.3. Zinco

Foram realizados quatro experimentos de eletrodeposição galvanostática de zinco variando-se α . A Figura 4.29 ilustra esses experimentos em termos da concentração de zinco em função do tempo de experimento.

Nota-se na Figura 4.29 que, conforme o esperado, um aumento de α ocasiona um aumento da taxa de reação na região de controle por transferência de elétrons. Observa-se também a existência de duas regiões distintas em cada curva, sendo a primeira linear, correspondente ao processo controlado por TC e a segunda exponencial, correspondente ao processo controlado por TM, entretanto, para valores de α pequenos, a transição do controle por TC para o controle por TM foi mais sutil do que no estudo cinético para o cobre (vide Figura 4.19). Ainda assim, foram obtidos bons ajustes (R maior que 99%) destes dados para o cálculo da ECI e do CEI.

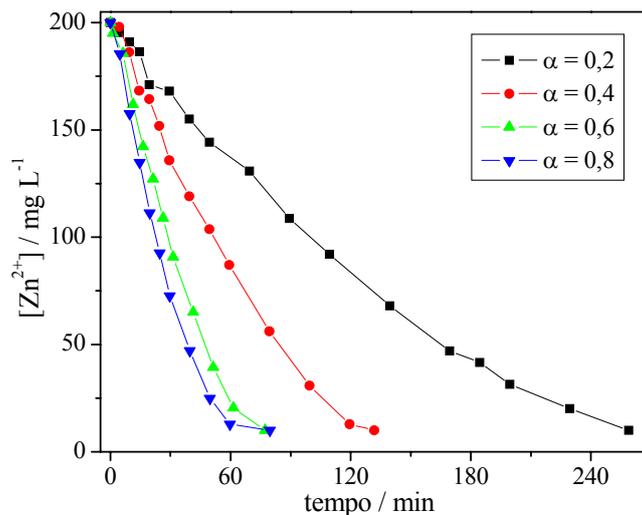


Figura 4.29. Concentração de zinco em função do tempo, tendo α como parâmetro. Eletrólito: $[Zn^{2+}]_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, pH entre 4,5 e 5,0.

Utilizando os dados da Figura 4.29 e a Equação 3.6, foram calculados os valores de ECI e estão mostrados, em função do tempo e da concentração de zinco, mostrados na Figura 4.30.

Observa-se na Figura 4.30 (a) que o aumento de α encurtou os patamares de EC^{cin} em função do tempo, diminuindo a região controlada por TC. Entretanto, verifica-se na Figura 4.30 (b) um comportamento inverso ao esperado, ou seja, uma diminuição da concentração de zinco de transição ($[Zn^{2+}]^*$) com o aumento de α . Esperar-se-ia que uma diminuição de α aumentaria a região controlada por TC e diminuiria a região controlada por TM, uma vez que a $[Zn^{2+}]^*$ seria menor. Com relação à EC^{cin} , nota-se que o valor de α exerceu pouca influência no valor de EC^{cin} , uma vez que esses apresentaram um valor médio de 54%, com uma variação de apenas 3%.

A Figura 4.31 mostra os valores de ECG e $t_{95\%}$ em função de α . Estão mostrados 6 experimentos nesta figura, sendo que os 4 pontos de menor valor de α foram obtidos no estudo cinético da Figura 4.29. Os dois experimentos realizados para α maior que 1 corresponderam aos experimentos mostrados na Figura 4.16, de eletrodeposição galvanostática de zinco e foram realizados nas velocidades de escoamento $0,273 \text{ m s}^{-1}$ ($\alpha = 1,26$) e $0,219 \text{ m s}^{-1}$ ($\alpha = 1,49$).

Para valores de α menores que 1, a ECG apresentou pouca influência de α , mantendo-se próxima a 36%. Entretanto, quando se opera sob controle por transporte de massa ($\alpha > 1$), a ECG passa a variar muito com α , de forma que o seu aumento ocasiona uma diminuição da ECG. Em contrapartida, o $t_{95\%}$ apresentou grande variação para valores de α menores do que 0,6, porém pouca influência no intervalo de valores de α entre 0,6 e 1,5.

Como a corrente limite é a máxima corrente elétrica destinada à reação de interesse, quando o processo está controlado por transporte de massa, espera-se que os parâmetros ECI e CEI sofram grande influência de α , porém, o $t_{95\%}$ permaneça constante.

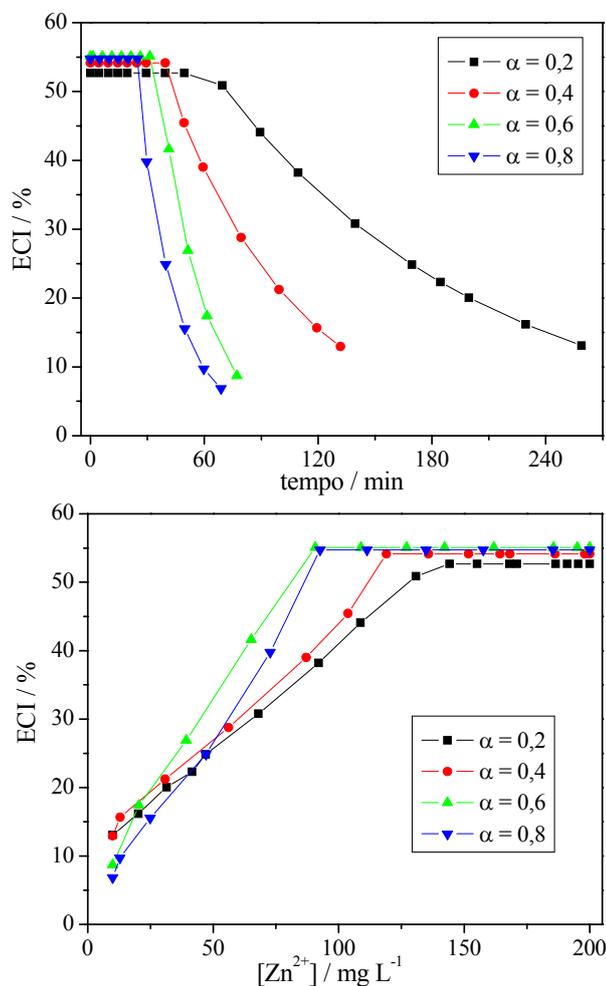


Figura 4.30. (a) ECI em função do tempo e (b) ECI em função da concentração de zinco, tendo α como parâmetro. Eletrólito: $[Zn^{2+}]_0 = 200 mg L^{-1}$, $0,5 mol L^{-1} Na_2SO_4$, pH entre 4,5 e 5,0.

Quando se trata de eletrodeposição galvanostática busca-se o aumento da ECG e, sobretudo, a diminuição do tempo de operação; sendo assim, a melhor região para se operar o processo de eletrodeposição galvanostática de zinco, considerando os resultados da Figura 4.31, está entre os valores de α de 0,6 e 0,9, onde altos valores de ECG aliados a baixos valores de $t_{95\%}$ são obtidos.

Utilizando os dados da Figura 4.30, os respectivos valores de potencial de célula e a Equação 3.8, foram calculados os dados de CEI que estão mostrados na Figura 4.32 (a) e (b) em função do tempo e da concentração de zinco, respectivamente.

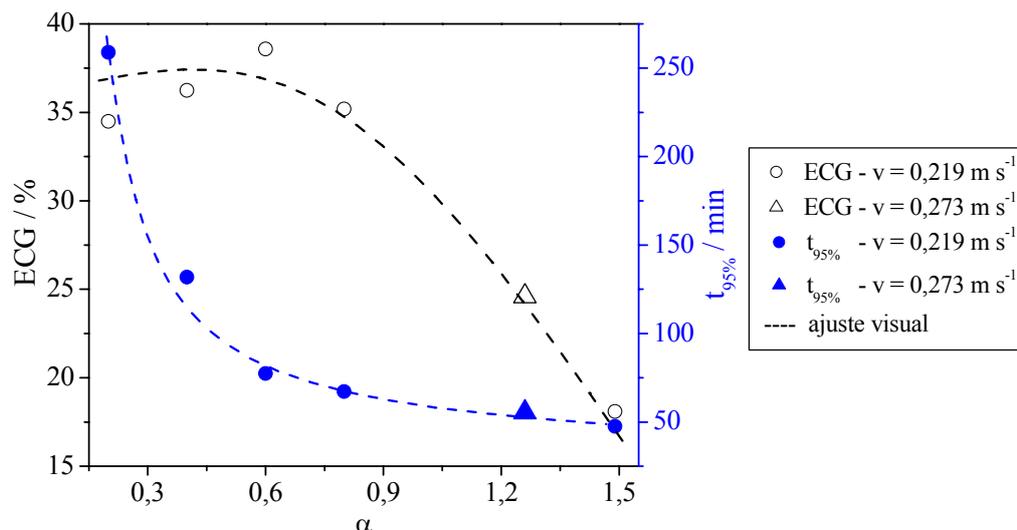


Figura 4.31. ECG e $t_{95\%}$ em função de α , tendo a velocidade de escoamento como parâmetro.

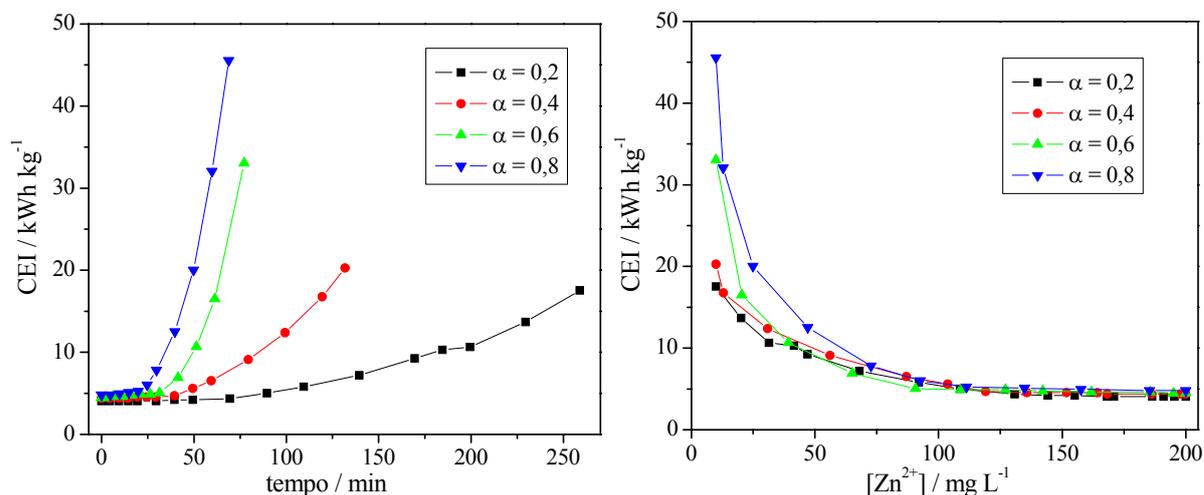


Figura 4.32. (a) CEI em função do tempo e (b) CEI em função da concentração de zinco, tendo α como parâmetro. Eletrólito: $[Zn^{2+}]_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, pH entre 4,5 e 5,0.

Nota-se nas Figuras 4.32 (a) e (b) a pequena influência que α exerce no CEI do processo de eletrodeposição de zinco, na região de controle cinético. Isto se deveu à pequena variação do potencial da célula durante o processo. Verifica-se na Figura 4.32 (a) que na região controlada pela TM o CEI sofre forte influência do valor de α , resultante principalmente da perda de ECI, apresentada na Figura 4.30 e em menor grau ao aumento de potencial de célula. Verifica-se nesta mesma figura que os valores de CEI mantiveram-se próximos a 5 kWh kg^{-1} durante toda a região de controle cinético, porém valores maiores que 30 kWh kg^{-1} foram atingidas quando em baixas concentrações de zinco. Analisando a Figura 4.32 (b), é verificado um comportamento muito parecido entre as curvas de CEI em função da

[Zn^{2+}], porém quando baixas concentrações são atingidas, os valores de CEI sofrem uma grande variação, atingindo 33 kWh kg^{-1} para $\alpha = 0,6$ e 46 kWh kg^{-1} para $\alpha = 0,8$.

A Figura 4.33 apresenta os dados de CEG e $t_{95\%}$ em função de α . Nesta figura, da mesma forma que na Figura 4.31, são mostrados dados referentes a seis experimentos, sendo quatro deles (α 's menores que 1) realizados nesta etapa e apresentados na Figura 4.29 e os dois restantes (α 's maiores que 1) realizados na etapa de eletrodeposição galvanostática de zinco e apresentados na Figura 4.16.

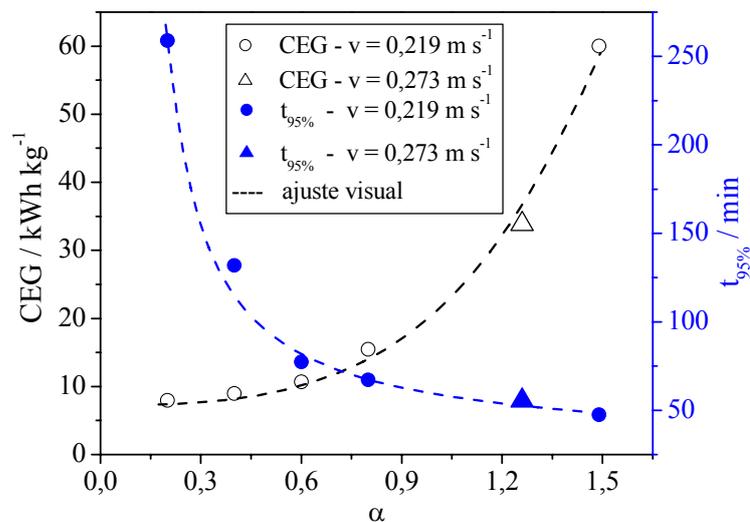


Figura 4.33. CEG e $t_{95\%}$ em função de α , tendo a velocidade de escoamento como parâmetro.

Analisando-se a Figura 4.33, verifica-se que da mesma forma que para o cobre, para valores de α menores que 1, houve pouca influência no CEG, porém o $t_{95\%}$ foi significativamente influenciado. Entretanto, quando o processo está sob controle do transporte de massa ($\alpha > 1$), o $t_{95\%}$ deixou de variar significativamente com α . Existe uma região, ao redor da intersecção das curvas de CEG e $t_{95\%}$ ($\alpha = 0,7$), em que o processo opera consumindo pouca energia (CEG entre 10 e 17 kWh kg^{-1}) e ainda remove o zinco num curto período de tempo ($t_{95\%}$ entre 70 e 80 min.). Esta região é considerada, dentro do intervalo estudado, a região que apresenta os melhores resultados, visto que é interessante do ponto de vista de otimização reduzir o consumo energético e ainda o tempo de operação.

Comparativamente, os valores de CEG obtidos da eletrodeposição galvanostática de zinco foram consideravelmente maiores que os obtidos da eletrodeposição galvanostática de cobre e isto se deve pelo motivo da redução de Zn^{2+} para Zn ocorrer em potenciais mais negativos, onde a RDH ocorre simultaneamente (vide Figuras 4.2 e 4.13).

Mediante os resultados apresentados neste capítulo e as discussões acerca dos mesmos, foram feitas algumas considerações e observações finais que estão mostradas no capítulo seguinte.

5. CONCLUSÕES

As principais conclusões acerca deste trabalho estão mostradas a seguir.

- Verificou-se neste trabalho que a velocidade de escoamento influenciou bastante o processo de eletrodeposição de metais.
- A determinação dos valores de k_m pelas técnicas de eletrodeposição voltamétrica e galvanostática de Cu^{2+} , apresentou valores muito próximos e que independeram do pH da solução na faixa estudada (pH entre 2 e 4).
- A presença de EDTA interferiu de forma negativa o processo de eletrodeposição de cobre, causando uma diminuição da cinética de reação. Verificou-se também que o valor de k_m sofreu pouca influência da velocidade de escoamento, indicando que outros fenômenos (adsorção e/ou reações químicas) que não o transporte de massa estão controlando o processo.
- Existe a necessidade de se controlar o pH em torno de 5 durante o processo de eletrodeposição galvanostática de zinco.
- Para o caso do zinco e do $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{EDTA}$, a técnica de eletrodeposição voltamétrica não se mostrou satisfatória para a determinação dos valores de k_m .
- A correlação $\text{Sh} = 1,39\text{Re}^{0,57}\text{Sc}^{0,33}$ representou muito bem os dados de eletrodeposição de cobre no reator utilizado neste trabalho e os valores de transferência de massa foram bastante próximos aos de outros reatores eletroquímicos de CVR estudados por outros autores.
- A correlação Sh-Re considera apenas o fenômeno da transferência de massa, porém, em casos em que há a presença de aditivos e outros compostos orgânicos no eletrólito, outros fenômenos, como a adsorção e/ou reações químicas, podem sobrepujar o efeito da transferência de massa.
- No estudo cinético da eletrodeposição galvanostática de cobre, o valor de $\alpha = 0,25$ otimiza o processo em termos de seu consumo energético e tempo de operação.
- No caso do $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{EDTA}$, a diminuição de α causou um grande aumento do $t_{90\%}$, de forma que os melhores resultados foram obtidos para o maior valor de α estudado neste trabalho, ou seja $\alpha = 0,8$.

- Para o caso da eletrodeposição do zinco, verificou-se não ser válido operar o reator eletroquímico para valores de α maiores que 1, sendo que a faixa que apresentou os melhores resultados, foi para α entre 0,6 e 0,9.
- Destaca-se, de uma maneira geral, a boa utilização de α como parâmetro do estudo cinético, uma vez que relaciona a corrente elétrica aplicada com a corrente limite e, desta forma, pode-se estimar, apenas pelo valor deste parâmetro, a parcela do processo que será controlada pela TC.

De uma maneira abrangente, o processo de eletrodeposição de metais utilizando o reator eletroquímico proposto foi bastante eficaz no tratamento de efluentes industriais simulados contendo metais tóxicos, visto que a concentração final dos metais ao final de muitos experimentos estavam abaixo daquela estabelecida pela legislação ambiental par descarte em rede de esgoto.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista este trabalho e as discussões acerca dos resultados aqui apresentados, são feitas as sugestões para trabalhos futuros mostradas a seguir.

- Utilizar uma nova técnica de determinação do coeficiente de transporte de massa e comparar com as apresentadas neste trabalho. A técnica sugerida consiste na determinação da espessura da camada limite hidrodinâmica a partir da solução de ferricianeto/ferrocianeto e, uma vez conhecida a relação entre a velocidade de escoamento e a espessura da camada limite, o valor de k_m é facilmente obtido a partir dos valores do coeficiente de difusão do íon metálico (cobre, zinco, níquel, etc.). Sugere-se também a caracterização do reator eletroquímico e comparação com a correlação aqui apresentada.

- Devido ao fato de muitas empresas misturarem, visando a um processo único de tratamento, soluções contendo diferentes metais, sugere-se como trabalho futuro o estudo sobre o processo de eletrodeposição de metais, em termos da determinação do coeficiente de transporte de massa e também um estudo cinético do processo, a partir de soluções contendo uma mistura dos mesmos.

- Tendo em vista os resultados da eletrodeposição de cobre a partir de $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{EDTA}$, faz-se clara a necessidade de se estudar a fundo a interferência do complexante no processo de eletrodeposição de cobre. Desta forma, sugere-se um estudo sobre a eletrodeposição de cobre em presença de EDTA, de forma que seja determinada a concentração de EDTA em função do tempo de experimento e comparada com a mesma curva para os íons cobre. Este estudo poderia ser realizado variando-se a velocidade de escoamento, o valor de α e também a relação entre as quantidades de cobre e EDTA.

- Seguindo a mesma linha da sugestão anterior e enfatizando o grande número de indústrias que utilizam aditivos e complexantes, sugere-se um estudo sobre a eletrodeposição de metais (cobre, zinco e níquel) em presença conjunta de aditivos e EDTA, simulando os efluentes industriais de muitas empresas em que não há um processo de segregação anterior ao de tratamento.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. – *Electrochemical Methods- Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, 1980, 718p.
- BERTAZZOLI, R.; RODRIGUES, C.A.; DALLAN, E.J.; FUKUNAGA, M.T.; LANZA, M.R.V.; LEME, R.R.; WIDNER, R.C. – Mass transport properties of a flow through electrolytic reactor using a porous electrode: performance and figures of merit for Pb(II) removal, 1998.
- BERTAZZOLI, R.; WIDNER, R.C.; LANZA, M.R.V.; DI IGLIA, R.A.; SOUSA, M.F.B. – Electrolytic removal of metals using a flow-through cell with a reticulated vitreous carbon cathode, *Journal of Brazilian Chemistry Society* – 1997.
- BRASIL Leis, decretos, etc. Meio Ambiente: alteração do decreto 8468 de 8/9/76. São Paulo, CETESB, s.d., 1997, 109 p.
- BREMNER, I – Manifestations of copper excess, *American Journal of Clinical Nutrition* – 1998, p. 1069 – 1073.
- BRITTO-COSTA, P. H.; RUOTOLO, L. A. M. – Otimização do processo de remoção de cobre de efluentes industriais utilizando tecnologia eletroquímica. Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados – ENEMP 2007.
- BRITTO-COSTA, P. H.; RUOTOLO, L. A. M. – Transferência de Massa em Eletrodos Porosos. In: José Teixeira Freire; Maria do Carmo Ferreira. (Org.). *Aplicações em Sistemas Particulados*. São Carlos - SP: Suprema, 2009, v. 1, p. 39-72.
- CARTA, R.; PALMAS, S.; POLCARO, A.M.; TOLA, G. – Behavior of a carbon felt flow by electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry* – 1991.
- DESPIC, A. R.; PAVLOVIC, M. G. – Deposition of zinc on foreign substrates, *Electrochimica Acta*, 1982.
- 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*, 1996.
- GLANZE, W. D. – *Mosby Medical Encyclopedia, Revised Edition*, C.V. Mosby, St. Louis, Missouri, USA (1996)
- GOODRIDGE, F.; SCOTT, K. – *Electrochemical Process Engineering*, Nova Iorque, Plenum Press, 1995, 312 p.

- GREEF, R.; PEAT, R.; PETER, L. M.; PLETCHER, D., ROBINSON, J. (1985) *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood Ltd., West Sussex, 443 p.
- GRIFFITHS, M.; PONCE-DE-LEÓN, C.; WALSH, F.C. Mass transport in the rectangular channel of a filter-press electrolyzer. *Aiche J.*, v. 51, p. 682-687, 2005.
- GUBULIN, J. C. – Transferência de Massa Em Sistemas Particulados: Aplicações A Sistemas Eletroquímicos. In: José Teixeira Freire. (Org.). Tópicos Especiais em Sistemas Particulados. São Carlos: Gráfica da UFSCar, 1998, v. 4, p. -.
- HEITZ, E.; KREYSA, G. – *Principles of Electrochemical Engineering*, VCH Publishers, New York, 1986, 294p.
- JUANG, R. S.; LIN, L. C. – Efficiencies of electrolytic treatment of complexed metal solutions in a stirred cell having a membrane separator, *Journal of Membrane Science* – 2000.
- KREYSA, G.; JUTTNER, K.; BISANG, J. M. (1993) – Cylindrical three-dimensional electrodes under limiting current conditions. *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 23 (7), p. 707-714.
- LANZA, M. R. V.; BERTAZZOLI, R. – Removal of Zn(II) from chloride medium using a porous electrode: current penetration within the cathode, *Journal of Applied Electrochemistry*, Netherlands – 2000.
- MODIBA, P; CROUCH, A. M. – Electrochemical study of cerium(IV) in the presence of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and diethylenetriaminepentaacetate (DTPA) ligands. *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 38, p. 1293-1299, 2008.
- NEWMAN, J. S. – *Electrochemical Systems*. Prentice-Hall, London, 1973, 432 p.
- NORKUS, E. – Diffusion Coefficients of Cu(II) complexes with ligands used in alkaline electroless copper plating solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 30, p. 1163-1168, 2000.
- OLIVE, H.; LACOSTE, G. – Application of volumetric electrodes to the recuperation of metals in industrial effluents PART I – Mass transfer in fixed beds of spherical conductive particles, *Electrochimica Acta*, 1979.
- OLIVIER, S.; SILVA, V. L.; SOBRINHO, M. A. M. – Resíduos industriais ricos em metais pesados e implicações ambientais associadas, *Revista Brasileira de Ciências Ambientais*, número 9 – abril, 2008 – USP.
- PICKETT, D.J. – The analysis of a batch electrochemical reactor with continuously recirculating electrolyte. *Electrochim. Acta* 18, 835-837, 1973.

- PLETCHER, D.; WHITE, I.; WALSH, F.C.; MILLINGTON, J.P. – Reticulated vitreous carbon cathodes for metal ion removal from process streams PART I – Mass transport studies, *Journal of Applied Electrochemistry* – 1991.
- PLETCHER, D.; WHITE, I.; WALSH, F.C.; MILLINGTON, J.P. – Reticulated vitreous carbon cathodes for metal ion removal from process streams PART II – Removal of copper(II) from acid sulphate media, *Journal of Applied Electrochemistry* – 1991.
- PLETCHER, D.K.; WALSH, F.C. – *Industrial Electrochemistry*, 3a edição, Cambridge, Chapman and Hall, 1990, 653 p.
- [a] PONCE DE LEON, C.; LOW, C. T. J.; KEAR, G.; WALSH, F. C. – Strategies for the determination of the convective-difusion limiting current from steady state linear sweep voltametry, *Journal of Applied Electrochemistry* – 2007.
- [b] PONCE-DE-LEÓN, C.; READE, G.W.; WHITE, I.; MALE, S.E.; WALSH, F.C. Characterization of the reaction environment in a filter-press redox flow reactor. *Electrochim. Acta*, v. 52, p.5815-5823, 2007.
- PONCE DE LEON, C.; PLETCHER, D. – The removal of pb(ii) from aqueous solutions using a reticulated vitreous carbon cathode cell-the influence of the electrolyte medium, *Electrochimica Acta* – 1996.
- PONTE, M. J. J.; PONTE, H. A.; GUBULIN, J. C. – Distribuição de sobrepotenciais em eletrodo de leito fluidizado. *Anais do XXI ENEMP*, vol. I, 103-113, Ouro Preto-MG, 1994.
- RAJESHVAR, K.; IBANEZ, J.G. – *Environmental Electrochemistry*. Londres, Harcourt Brace, 1997.
- RUOTOLO, L. A. M. – Estudo Cinético e Hidrodinâmico da Eletrodeposição de Íons Cobre em Eletrodos Tridimensionais de Leito Fixo. UFSCar, São Carlos – SP (dissertação de mestrado), 1998.
- RUOTOLO, L.A.M.; GUBULIN, J.C. Electrodeposition of copper ions on fixed bed electrodes: kinetic and hydrodynamic study. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 19, 1, 105-118, 2002.
- STANKOVIC V.D.; WRAGG A.A. Modelling of time-dependent performance criteria in a three-dimensional cell system during batch recirculation copper recovery. *Journal of Applied Electrochemistry*, 25, 565-573, 1995.
- TENTORIO, A.; CASOLO-GINELLI, U. – Characterization of reticulate, three-dimensional electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry* – 1978.

- TICIANELLI, E. A.; GONZÁLEZ, E. R. – *Eletroquímica*, EPUSP, São Paulo, 1998, 224 p.
- TREYBAL, R.E. – *Mass-transfer Operations*, McGraw-Hill, New York, 1980, 784p.
- VETTER, K. J. – *Electrochemical Kinetics*. Academic Press, London, 1967, 789 p.
- WANG, J. – Reticulated vitreous carbon – A new versatile electrode material, *Electrochimica Acta*, 1981.
- WIDNER, R.C.; SOUSA, M.F.B.; BERTAZZOLI, R. – Electrolytic removal of lead using a flow-through cell with a reticulated vitreous carbon cathode, *Journal of Applied Electrochemistry* – 1998.
- WIJESEKARA, N.; CHIMIANTI, F.; WHEELER, M. B. – Diabetes, Obesity and Metabolism, vol. 11 (Suppl. 4), 2009, p. 202–214.

APÊNDICE A
(Diagrama de Pourbaix)

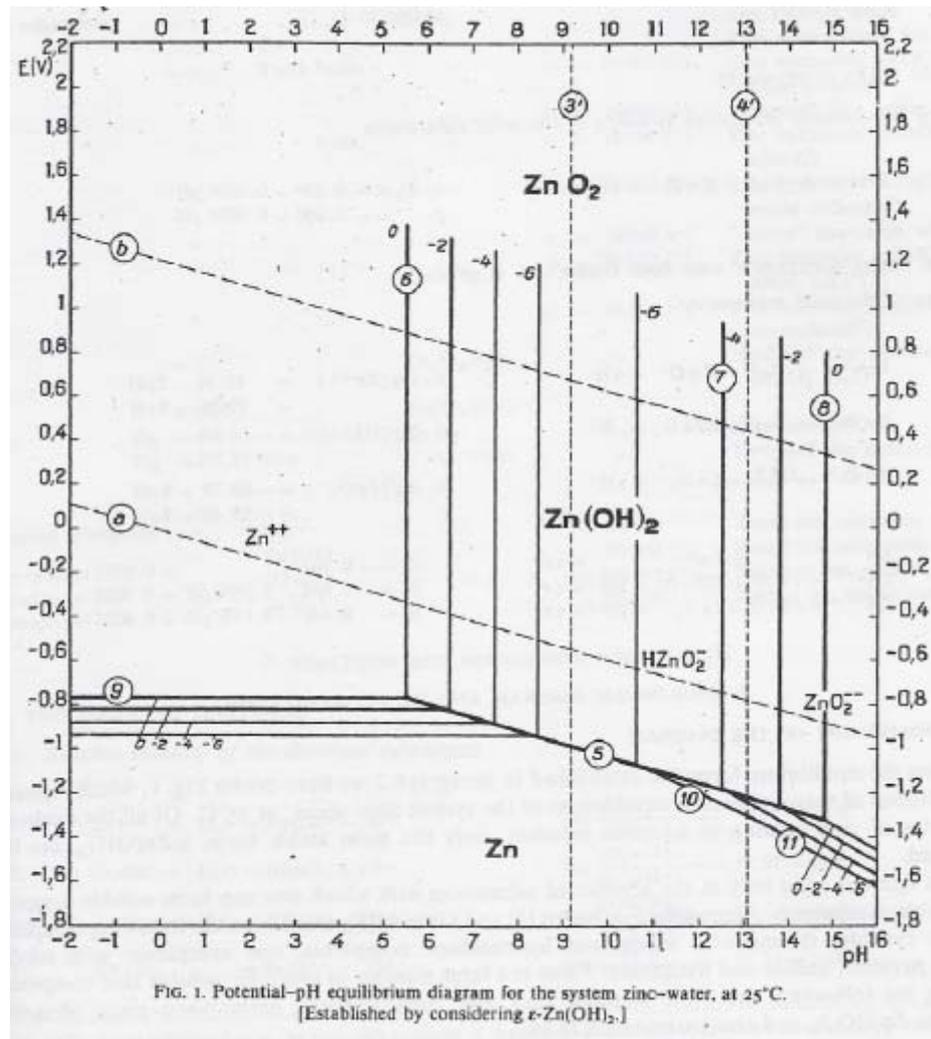


Figura A1. Diagrama de Pourbaix para o zinco.