

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**COMPARAÇÃO DOS PROCESSOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE  
ÍONS COBRE USANDO REATORES DE LEITO FLUIDIZADO E  
LEITO DE JORRO**

**ROSIMEIRE MARTINS**

**SÃO CARLOS -SP**

**2010**

# **UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

## **COMPARAÇÃO DOS PROCESSOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE ÍONS COBRE USANDO REATORES DE LEITO FLUIDIZADO E LEITO DE JORRO**

**ROSIMEIRE MARTINS**

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**

M386cp

Martins, Rosimeire.

Comparação dos processos de eletrodeposição de íons cobre usando reatores de leito fluidizado e leito de jorro / Rosimeire Martins. -- São Carlos : UFSCar, 2010.  
101 f.

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

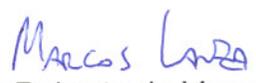
1. Engenharia química. 2. Eletrodeposição. 3. Metais. 4. Reatores. I. Título.

CDD: 660 (20<sup>a</sup>)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE  
**ROSIMEIRE MARTINS** APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM  
22 DE JUNHO DE 2010.

BANCA EXAMINADORA:

  
Luís Augusto Martins Ruotolo  
**Orientador, UFSCar**

  
Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza  
**USP**

  
Maria do Carmo Ferreira  
**UFSCar**

*Dedico com muito amor essa dissertação:  
Aos meus pais, Roberto e Imelda, aos  
meus irmãos, sobrinhos e ao Fabio, pelo  
incentivo, apoio e palavras de carinho.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus pela força espiritual concedida, em especial a toda a minha família, principalmente meus pais, irmãos e avó materna, que mais que amor, carinho e afeto sempre me incentivaram através do respeito à minha autonomia e independência quanto às minhas decisões e escolhas.

Agradeço ao prof. Luis Augusto pela amizade, pelo profissionalismo e seriedade de sua orientação e pela compreensão e espírito empreendedor diante de todos os fatos difíceis e desafiadores ocorridos durante a realização desta pesquisa. Agradeço ainda pela confiança em mim depositada no decorrer dos trabalhos e pelo respeito constante quanto à ser humano.

A todos os professores do DEQ/UFSCar que de uma forma direta ou indireta participaram de minha formação, durante o cumprimento das disciplinas e especialmente pelas palavras de apoio e amizade.

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

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

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

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

E muito especialmente, ao Fabio Estevam Farinos, pelo amor, carinho, companheirismo, estímulo e imensa paciência em todas as horas, sem os quais este trabalho não poderia ser executado, mesmo estando muito distante.

## RESUMO

Neste trabalho foi estudado o processo de remoção de íons cobre presentes em efluentes aquosos simulados utilizando reator eletroquímico de leito fluidizado (ELF) e de leito de jorro (ELJ) cujos cátodos porosos eram compostos por partículas condutoras de cobre. Aplicando-se um planejamento fatorial Box-Behnken foram estudados os efeitos da corrente elétrica, concentração de eletrólito suporte e expansão do leito para o eletrodo de leito fluidizado e os efeitos da corrente elétrica, espessura do reator, distância do canal central e a concentração de eletrólito suporte para o eletrodo de leito de jorro sobre a eficiência de corrente (EC), rendimento espaço-tempo (Y) e consumo energético (CE) do processo para ambos os reatores. Os resultados foram analisados estatisticamente e o efeito de cada variável sobre as respostas estudadas foi feito utilizando-se superfícies de resposta. Verificou-se que para o eletrodo de leito fluidizado todas as variáveis estudadas são influentes tanto em termos lineares, quadráticos e interativos. A concentração de eletrólito foi a variável mais significativa em todas as variáveis resposta, enquanto para ECC e YC, observou-se que a expansão não teve um efeito significativo quando foi aplicada uma corrente de 4,0 A, porém, houve um grande aumento do consumo energético neste caso. Para a maior corrente o aumento da expansão causou um grande aumento da ECC e do YC, devido principalmente à melhoria do transporte de massa; no caso do consumo energético, também houve uma redução de seu valor quase que pela metade. A condição de ótimo para o processo de eletrodeposição em ELF é de maior concentração de eletrólito suporte, maior corrente e maior expansão. Nestas condições ocorre simultaneamente um valor elevado de ECC e YC, com um valor de CEC ainda considerado baixo. No caso do ELJ, a variável independente distância do canal central, não influenciou no comportamento das variáveis resposta, indicando que a taxa de circulação de sólidos não teve influência sobre o processo. A espessura do eletrodo foi muito significativa, sendo que um aumento da ECC ocorre para menores espessuras e maiores correntes, que promove um aumento do rendimento do reator eletroquímico em termos da eletrodeposição. As melhores condições de processo que otimizam simultaneamente a ECC, YC e CEC para ELJ, são as de maior corrente, menor espessura de leito e maior concentração de eletrólito suporte.

**Palavras-Chave:** Eletrodeposição. Leito de jorro. Leito fluidizado. Tratamento de efluentes.

## ABSTRACT

In this work was studied the process of removal of ions has covered simulated effluent gifts in watery having used electrochemical reactor of fluidized stream bed and of stream bed of I gush out whose porous cathodes were composites for conducting copper particles. Applying an factorial planning Box-Behnken the effect of the electric chain had been studied, electrolyte concentration have supported and expansion of the stream bed for the electrode of fluidized stream bed and the effect of the electric chain, thickness of the reactor, distance of the central canal and the electrolyte concentration has supported for the electrode of stream bed of gushes out on the efficiency of chain (EC), income space-time (YC) and energy consumption (CE) of the process for both the reactors. The results had been analyzed statistical and the effect of each variable on the studied answers was made using reply surfaces. It was verified that for the electrode of fluidized stream bed all the studied variable are influential as much in linear terms, quadratic and interactive. The electrolyte concentration was the variable most significant in all the 0 variable reply, while for ECC and YC, was observed that the expansion did not have a significant effect when was applied a chain of 4,0A, however, case had a great increase of the energy consumption in this. For the current greater the increase of the expansion caused a great increase of the ECC and the YC, which had mainly to the improvement of the mass transport; in the case of the energy consumption, also it had a reduction of its value almost that for the half. The condition of excellent for the process of electroplating in ELF is of bigger electrolyte concentration has supported current greater and bigger expansion. In these conditions a high value of ECC and YC occurs simultaneously, with a low value of CEC still considered. In the case of the ELJ, the independent variable distance of the central canal, did not influence in the behavior of the variable reply, indicating that the tax of solid circulation did not have influence on the process. The thickness of the electrode was very significant, being that an increase of the ECC occurs for lesser thicknesses and current greater that an increase of the income of the electrochemical reactor in terms of the electroplating promotes. The best conditions of process that simultaneously optimize the ECC, YC and CEC for ELJ, are of current greater, lesser thickness of stream bed and greater electrolyte concentration has supported.

**Keywords:** Electrodeposition. Spouted bed. Fluidized bed. Effluent treatment.

## SUMÁRIO

	Pág.
AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO.....	ii
ABSTRACT.....	iii
SUMÁRIO.....	iv
ÍNDICE DE QUADROS E TABELAS.....	vi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	vii
NOMENCLATURA.....	x
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Metais tóxicos.....	4
2.2. Tratamento de efluentes industriais contendo metais pesados.....	5
2.3. Tratamento eletroquímico de efluentes industriais.....	5
2.3.1. Eletrodeposição.....	5
2.4. Principais fatores que afetam os processos eletroquímicos de tratamento de efluentes.....	8
2.4.1. Cinética eletroquímica.....	8
2.4.1.1. Transferência de elétrons.....	10
2.4.1.2. Transporte de massa.....	11
2.4.2. Cinética eletroquímica em eletrodos porosos.....	13
2.4.2.1. Curvas típicas de concentração em função do tempo.....	14
2.5. Reatores eletroquímicos.....	16
2.5.1. Reator de leito fixo.....	18
2.5.2. Reator de leito fluidizado.....	20
2.5.3. Reator de leito de jorro.....	21
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
3.1. Materiais.....	24
3.1.1. Eletrólitos e eletrodos particulados.....	24
3.1.2. Unidades experimentais.....	25
3.1.3. Reator de Leito Fluidizado (ELF).....	26
3.1.4. Reator de Leito de Jorro (ELJ).....	28
3.2. Procedimento experimental.....	31
3.3. Tratamento dos dados experimentais.....	31
3.3.1. Tratamento Estatístico dos Dados.....	31
3.3.1.1 Eletrodeposição em ELF.....	33
3.3.1.2 Eletrodeposição em ELJ.....	34

3.3.2. Determinação da eficiência de corrente, rendimento espaço-tempo e consumo energético.....	36
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS.....	38
4.1. Eletrodeposição em leito fluidizado.....	38
4.1.1. Eficiência de corrente - ECC .....	42
4.1.2. Rendimento espaço-tempo cinético - YC.....	57
4.1.3. Consumo energético cinético - CEC.....	51
4.2. Eletrodeposição em leito de jorro.....	56
4.2.1. Eficiência de corrente - ECC .....	61
4.2.2. Rendimento espaço-tempo cinético - YC.....	65
4.2.3. Consumo energético cinético - CEC.....	69
4.3. Comparação do processo de eletrodeposição usando ELF e ELJ.....	74
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES.....	79
CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	82
APÊNDICE A.....	87
APÊNDICE B.....	95
APÊNDICE C.....	99

## ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
3.1 – Massa de partículas de cobre usadas nos experimentos em ELJ.....	24
3.2 - Codificação do planejamento Box-Behnken para três variáveis.....	34
3.3 - Valores assumidos pelas variáveis no planejamento Box-Behnken.....	34
3.4 - Codificação do planejamento Box-Behnken para quatro variáveis.....	35
3.5 - Valores assumidos pelas variáveis no planejamento Box-Behnken.....	35
4.1 – Resultados experimentais de $\Delta U$ , ECC, YC e CEC para a eletrodeposição de íons cobre em ELF.....	41
4.2 – Resultados experimentais de $\Delta U$ , ECC, YC e CEC para a eletrodeposição de íons cobre em ELJ.....	60
4.3. Efeitos significativos das variáveis estudadas para os processos de eletrodeposição em ELF e ELJ.....	75
A.2.1 - Efeitos, valor p e coeficientes de regressão para ECC para eletrodeposição em ELF.....	95
A.2.2 - Resultados da ANOVA da análise estatística de ECC para eletrodeposição em ELF.....	95
A.2.3 - Efeitos, valor p e coeficientes de regressão para YC para eletrodeposição em ELF.....	95
A.2.4 - Resultados da ANOVA da análise estatística de YC para eletrodeposição em ELF.....	96
A.2.5 - Efeitos, valor p e coeficientes de regressão para CEC para eletrodeposição em ELF.....	96
A.2.6 - Resultados da ANOVA da análise estatística de CEC para eletrodeposição em ELF.....	96
A.2.7 - Efeitos, valor p e coeficientes de regressão para ECC para eletrodeposição em ELJ.....	97
A.2.8 - Resultados da ANOVA da análise estatística de ECC para eletrodeposição em ELJ.....	97
A.2.9 - Efeitos, valor p e coeficientes de regressão para YC para eletrodeposição em ELJ.....	97
A.2.10 - Resultados da ANOVA da análise estatística de YC para eletrodeposição em ELJ.....	98
A.2.11 - Efeitos, valor p e coeficientes de regressão para CEC para eletrodeposição em ELJ.....	98
A.2.12 - Resultados da ANOVA da análise estatística de ECC para eletrodeposição	98

em ELJ.....

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
2.1: Eletrodos a) bidimensional e b) tridimensional.....	7
2.2. Curva de corrente em função do potencial [ <i>Pletcher e Walsh (1990)</i> ].....	9
2.3. Perfil de potencial em eletrodo poroso.....	14
2.4. a) concentração em função do tempo; b) eficiência de corrente em função do tempo	16
2.5: Classificação de reatores eletroquímicos em função da geometria do eletrodo e da fluidodinâmica.....	17
2.6: Eletrodo tridimensional de configuração paralela (a) e perpendicular (b).....	18
2.7. Diagrama esquemático de um leito de jorro. a) sem canal central; b) com canal central.....	22
3.1. Representação esquemática do sistema experimental.....	26
3.2 – Reator eletroquímico de leito fluidizado.....	27
3.3 – Reator eletroquímico de leito jorro.....	29
3.4 – Foto do reator eletroquímico de leito jorro em operação.....	30
4.1. Concentração normalizada em função do tempo para a eletrodeposição em ELF.....	38
4.2. Eletrodeposição em ELF: (a) ECI em função do tempo; (b) ECI em função da concentração normalizada.....	39
4.3. Eletrodeposição em ELF: (a) CEI em função do tempo; (b) CEI em função da concentração normalizada.....	40
4.4. Diagrama de Pareto dos efeitos sobre a ECC para eletrodeposição em ELF....	42
4.5 - ECC em função de $C_s$ e $I$ para eletrodeposição em ELF. (a) $E = 25\%$ ; (b) $E = 40\%$ ; (c) $E = 55\%$ .....	44
4.6 - ECC em função de $I$ e $E$ em ELF. $C_s = 0,9 \text{ mol L}^{-1}$ .....	45
4.7 - ECC em função de $C_s$ e $E$ para eletrodeposição em ELF. (a) $I = 4,0 \text{ A}$ ; (b) $I = 6,0 \text{ A}$ ; (c) $I = 8,0 \text{ A}$ .....	46
4.8 - Diagrama de Pareto dos efeitos sobre $YC$ para eletrodeposição em ELF.....	48
4.9 - $YC$ em função de $I$ e $C_s$ para eletrodeposição em ELF. (a) $E = 25\%$ ; (b) $E = 40\%$ ; (c) $E = 55\%$ .....	50
4.10. $YC$ em função de $I$ e $E$ para eletrodeposição em ELF. $C_s = 0,9 \text{ mol L}$ .....	51
4.11 - $YC$ em função de $C_s$ e $E$ . $I = 8,0 \text{ A}$ .....	51

4.12 - Diagrama de Pareto dos efeitos sobre CEC para eletrodeposição em ELF....	52
4.13 - CEC em função de I e $C_s$ para eletrodeposição em ELF. (a) $E = 25\%$ ; (b) $E = 40\%$ e (c) $E = 55\%$ .....	54
4.14 - CEC em função de I e E para eletrodeposição em ELF. $C_s = 0,9 \text{ mol L}^{-1}$ .....	55
4.15 - Concentração normalizada em função do tempo para eletrodeposição em ELJ. $C_0 = 1000 \text{ mg L}^{-1}$ , $d = 1,5 \text{ cm}$ .....	56
4.16 – Eletrodeposição em ELJ: (a) ECI em função do tempo; (b) ECI em função da concentração normalizada. $C_0 = 1000 \text{ mg L}^{-1}$ , $d = 1,5 \text{ cm}$ .....	57
4.17 – Eletrodeposição em ELJ: (a) CEI em função do tempo; (b) CEI em função da concentração normalizada. $C_0 = 1000 \text{ mg L}^{-1}$ , $d = 1,5 \text{ cm}$ .....	58
4.18. Diagrama de Pareto dos efeitos sobre a ECC para eletrodeposição em ELJ..	61
4.19 - ECC em função de I e $C_s$ para eletrodeposição em ELJ. (a) $L = 1,3 \text{ cm}$ ; (b) $L = 1,9 \text{ cm}$ e (c) $L = 2,5 \text{ cm}$ .....	64
4.20 - ECC em função de I e L para eletrodeposição em ELJ. $C_s = 0,5M$ .....	65
4.21 - Diagrama de Pareto dos efeitos sobre YC para eletrodeposição em ELJ.....	66
4.22 – YC em função de I e $C_s$ para eletrodeposição em ELJ. (a) $L = 1,3 \text{ cm}$ ; (b) $L = 1,9 \text{ cm}$ e (c) $L = 2,5 \text{ cm}$ .....	68
4.23. – YC em função de I e L para eletrodeposição em ELJ. $C_s = 0,9 \text{ mol L}^{-1}$ .....	69
4.24 - Diagrama de Pareto dos efeitos sobre CEC para eletrodeposição em ELJ....	69
4.25 - CEC em função de I e $C_s$ para eletrodeposição em ELJ. (a) $L = 1,3\text{cm}$ ; (b) $L = 1,9\text{cm}$ e (c) $L = 2,5\text{cm}$ .....	71
4.26 - CEC em função de $C_s$ e L para eletrodeposição em ELJ. $I = 8 \text{ A}$ .....	72
4.27 - CEC em função de I e L para eletrodeposição em ELJ. (a) $C_s = 0,1M$ ; (b) $C_s = 0,5M$ e (c) $C_s = 0,9M$ .....	73
4.28 - Melhores condições de ECC (a), YC (b) e CEC (c) em função da concentração normalizada obtidos nos experimentos de eletrodeposição de cobre em ELF e ELJ.....	75
4.29 - ECC, YC e CEC em função da densidade de corrente. ELF: $55\%$ ; ELJ: $1,3 \text{ cm}$ . $C_s = 0,9 \text{ M}$ .....	77
4.30 – YC em função de i para ELF e ELJ supondo eficiência de corrente de $100\%$ .....	79
A.3.1 – (a) valores previstos em função dos observados e (b) resíduos em função dos valores preditos pela Equação (4.1) Para a ECC do processo de eletrodeposição em ELF.....	99
A.3.2 – (a) Valores observados em função dos valores preditos pela equação 4.2; (b) Resíduos em função dos valores preditos pela Equação 4.2. Para a YC do processo de eletrodeposição em ELF.....	99

A.3.3 – (a) Valores preditos pela Equação 4.3 em função dos valores observados; (b) Resíduos em função dos valores preditos pela equação (4.3). Para a CEC do processo de eletrodeposição em ELF	
A.3.4 – (a) Valores previstos em função dos observados; (b) Resíduos em função dos valores preditos pela Equação 4.4. Para a ECC do processo de eletrodeposição em ELJ.....	100
A.3.5- (a) Valores preditos pela Equação 4.5 em função dos valores observados; (b) Resíduos em função dos valores preditos. Para a YC do processo de eletrodeposição em ELJ.....	101
A.3.6 – (a) Valores preditos pela Equação 4.6 em função dos valores observados e (b) resíduos em função dos valores preditos. Para a CEC do processo de eletrodeposição em ELJ.....	101

## NOMENCLATURA

$a_e$	área superficial específica	$[L^{-1}]$
$A$	Área	$[L^2]$
$C, C_b$	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	$[ML^{-3}]$
$C_R(Z)$	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	$[L^2T^{-2}M^{-1}]$
$D$	coeficiente de difusão	$[L^2T^{-1}]$
$d$	distância do canal central	$[L]$
$E$	expansão do leito	$[-]$
$E$	potencial de eletrodo	$[L^2MT^{-3}I^{-1}]$
$E_{cl}$	potencial de corrente limite	$[L^2MT^{-3}I^{-1}]$
$EC$	eficiência de corrente	$[-]$
$F$	constante de Faraday	$[ITN^{-1}]$
$i$	densidade de corrente	$[IL^{-2}]$
$i_0$	densidade de corrente de troca	$[IL^{-2}]$
$i_L$	densidade de corrente limite	$[IL^{-2}]$
$I$	corrente elétrica	$[I]$

$I_L$	corrente limite	[I]
$k_m$	coeficiente de transporte de massa	[LT <sup>-1</sup> ]
L	espessura eletrodo	[L]
m	Massa	[M]
M	massa molecular	[MN <sup>-1</sup> ]
N	fluxo mássico	[MT <sup>-1</sup> L <sup>-2</sup> ]
$N_D$	fluxo mássico difusivo	[MT <sup>-1</sup> L <sup>-2</sup> ]
Q	vazão volumétrica	[L <sup>3</sup> T <sup>-1</sup> ]
R	taxa de reação por unidade de volume	[ML <sup>-3</sup> T <sup>-1</sup> ]
R	constante universal dos gases	[ML <sup>2</sup> T <sup>-2</sup> θ <sup>-1</sup> N <sup>-1</sup> ]
t	Tempo	[T]
T	Temperatura	[θ]
v	velocidade de escoamento	[LT <sup>-1</sup> ]
$v_x$	velocidade de escoamento na direção x	[LT <sup>-1</sup> ]
V	volume de eletrólito	[L <sup>-3</sup> ]
$V_R$	volume do reator	[L <sup>-3</sup> ]
x	direção no sentido do campo elétrico	[L]
YC	rendimento espaço-tempo	[ML <sup>-3</sup> T <sup>-1</sup> ]
z	direção no sentido do comprimento do eletrodo	[L]
z	número de elétrons envolvidos na reação	[-]
Z	comprimento do eletrodo	[L]

#### Letras gregas

$\alpha_C$	coeficiente de troca catódico	[-]
$\alpha_A$	coeficiente de troca anódico	[-]

$\delta$	espessura da camada limite hidrodinâmica	[L]
$\Delta U$	potencial de célula	[L <sup>2</sup> MT <sup>-3</sup> I <sup>-1</sup> ]
$\varepsilon$	Porosidade	[-]
$\eta$	Sobrepotencial	[L <sup>2</sup> MT <sup>-3</sup> I]
$\nu$	viscosidade cinemática	[L <sup>2</sup> T <sup>-1</sup> ]
$\mu$	mobilidade iônica	[IT <sup>3</sup> M <sup>-1</sup> ]
$\sigma$	condutividade da solução	[I <sup>2</sup> T <sup>3</sup> L <sup>-2</sup> M <sup>-1</sup> ]
$\kappa$	condutividade da fase sólida	[I <sup>2</sup> T <sup>3</sup> L <sup>-2</sup> M <sup>-1</sup> ]
$\rho_m$	densidade da fase sólida	[ML <sup>-3</sup> ]
$\tau$	tempo de residência	[T]
$\phi_s$	potencial elétrico na solução	[L <sup>2</sup> MT <sup>-3</sup> I <sup>-1</sup> ]
$\phi_m$	potencial elétrico na fase sólida	[L <sup>2</sup> MT <sup>-3</sup> I <sup>-1</sup> ]
$\omega$	velocidade angular	[T <sup>-1</sup> ]

#### Abreviaturas

CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DSA <sup>®</sup>	<i>Dimensionally Stable Anode</i>
ELF	Eletrodo de Leito Fluidizado
ELJ	Eletrodo de leito de jorro
EPH	Eletrodo Padrão de Hidrogênio
RDH	Reação de Desprendimento de Hidrogênio
TC	Transferência de Carga
TM	Transferência de Massa

**CAPÍTULO 1****INTRODUÇÃO**

Há mais de um século atrás, mesmo nas universidades, pouquíssimos departamentos estavam interessados em assuntos relacionados ao meio ambiente. No entanto, o aumento dos danos causados pela sociedade industrial à qualidade do meio ambiente em que vivemos tem aumentado o interesse por este assunto, desde os aspectos ecológicos até os aspectos geológicos, químicos, físicos, medicinais e de muitos outros campos relacionados; assim como o desenvolvimento de uma consciência do perigo relacionado com o aumento do consumo dos recursos naturais e dos recursos energéticos gerados pela expansão extraordinária da população mundial e a conseqüente poluição da atmosfera urbana, destruição de florestas, assoreamento de rios e esgotamento dos recursos minerais, de onde os metais essenciais são obtidos. A contaminação de cursos d'água atinge plantas e animais e, conseqüentemente, atinge também os seres humanos (*Fergusson, 1990*).

A recuperação de metais pesados (Cu, Pb, Ni, Zn, Cr etc.) de soluções aquosas diluídas presentes em resíduos industriais no setor de galvanoplastia, metalurgia extrativa, eletrônica, entre outras, é necessária por estar associada a problemas de impacto ambiental e econômico. Do ponto de vista de impacto ambiental, estes efluentes contendo íons metálicos, mesmo em baixas concentrações, constituem efluentes muito tóxicos podendo ocasionar vários tipos de poluição, tais como, formação de bancos de lodo, extermínio da vida aquática e problemas relacionados à saúde humana (*Richter, 2001; Pedrozo e Lima, 2001*)

Os métodos clássicos (precipitação química de sais e hidróxidos, abaixamento do pH, floculação, coagulação e outros) adotados atualmente estão se tornando cada vez menos viáveis, principalmente pela grande quantidade de subprodutos a serem recuperados e por apresentarem alto custo para as indústrias devido ao uso de grande quantidade de reagentes químicos e à área necessária para a estocagem de grande quantidade de lama residual formada por decantadores. Atualmente, a disposição dessa lama no meio ambiente, acarreta enormes penas previstas pela lei devendo ser armazenada ou convenientemente disposta em aterros sanitários adequados (*Lanza e Bertazzoli, 2000*).

A tecnologia eletroquímica, através do emprego de reatores eletroquímicos, oferece uma alternativa eficiente para o controle da concentração dos íons metálicos em solução aquosa através de sua remoção via reações de redução (eletrodeposição).

Na eletrodeposição, os íons metálicos são reduzidos eletroquimicamente sobre a superfície de um eletrodo poroso à medida que o eletrólito circula pelo interior do mesmo, onde o metal é recuperado em sua forma mais valiosa, metálica, podendo inclusive ser reaproveitado. Nesse tratamento não é, tipicamente, necessária a adição de reagente químico, o que facilita a recuperação da água (ou solução), reduzindo o custo final do produto; inclusive, os custos de operação são baixos comparados aos tratamentos químicos normalmente utilizados; além da redução da mão de obra; eliminação parcial ou total das áreas de estocagem e reaproveitamento quase total dos subprodutos.

Dentre as tecnologias eletroquímicas existentes destacamos o uso de eletrodos particulados os quais, devido à sua grande área superficial e às altas taxas de transferência de massas obtidas, tornam-se ideais para a recuperação de metais em soluções diluídas, as quais são controladas pelo processo de difusão do íon metálico.

Nos chamados eletrodos particulados o movimento das partículas, resultante da passagem do eletrólito no interior da matriz porosa, define o tipo do reator como sendo eletrodo de leito fixo, fluidizado, jorro, etc. Estes equipamentos tiveram sua origem em meados da década de sessenta em centros de pesquisa em engenharia química sediados na França e Inglaterra que empregavam métodos eletroquímicos no estudo dos processos de transferência de massa. Estes pesquisadores constataram que os eletrodos particulados podiam ser tratados sob o mesmo arcabouço da catálise heterogênea e dos fenômenos de transporte. Tal avanço no entendimento destes reatores com grande área superficial e a capacidade dos mesmos no trato de soluções diluídas provocou o avanço definitivo na Engenharia Eletroquímica.

Neste trabalho foram utilizados dois reatores eletroquímicos, o reator de leito fluidizado (ELF) e o reator de leito de jorro (ELJ), ambos com cátodos tridimensionais compostos por partículas condutoras.

O eletrodo de leito fluidizado se constitui de um leito de partículas metálicas que é fluidizado por um fluxo ascendente de eletrólito. O leito é tornado catódico por um “alimentador de corrente” inserido no leito e a célula eletroquímica é completada por um anodo inerte imerso no eletrólito. Na maior parte dos casos é necessária a utilização de um “diafragma”, ou seja, uma barreira permeável ao eletrólito, mas que impeça o contato entre as partículas carregadas e o anodo, evitando a ocorrência de curto-circuito.

Um leito de jorro consiste de um leito de partículas situado em uma coluna vertical de geometria cilíndrica ou retangular com fundo em forma de tronco de cone, o qual o fluido é introduzido como um jato de modo a proporcionar o aparecimento de duas regiões:

um jorro na região central, no qual as partículas são transportadas para cima, pelo jato de fluido e onde a porosidade é muito alta e uma região anular com movimento descendente de partículas e com baixa porosidade, situada entre a parede do reator e o jorro.

O objetivo do trabalho foi comparar o desempenho entre os reatores de leito fluidizado e de leito de jorro em relação ao processo de eletrodeposição.

Os objetivos específicos foram analisar o desempenho dos reatores e dos processos propostos para a remoção do metal em termos da eficiência de corrente, rendimento espaço-tempo, e consumo energético utilizando-se a metodologia de planejamento fatorial de experimentos do tipo Box-Behnken. As variáveis estudadas para o eletrodo de leito fluidizado foram a concentração de eletrólito suporte, expansão do leito e corrente. No caso do eletrodo de leito de jorro estudaram-se os efeitos da concentração de eletrólito suporte, distância do canal central, espessura do eletrodo e corrente aplicada à célula.

Esta dissertação está dividida em seis capítulos, descritos a seguir:

No Capítulo 2 são apresentados os conceitos básicos envolvidos no tratamento de efluentes utilizando eletrodo de leito particulado: mecanismos de transporte, a descrição da técnica, as vantagens e limitações desta técnica em comparação aos métodos tradicionais. A fim de obter embasamento teórico para a realização deste trabalho, foi realizada uma revisão bibliográfica que também está contida neste capítulo.

No Capítulo 3 são apresentados os procedimentos experimentais, os reatores eletroquímicos e sistemas experimentais e as técnicas analíticas e de tratamento de dados.

No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos. Os resultados foram analisados estatisticamente e o efeito de cada variável sobre as respostas estudadas foi analisado utilizando-se a metodologia de superfícies de resposta.

No Capítulo 5 são apresentados os comentários finais e as conclusões sobre o trabalho.

No Capítulo 6 são apresentadas algumas sugestões e recomendações para pesquisas futuras.

## **CAPÍTULO 2**

### **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Neste capítulo, serão apresentadas as características químicas e toxicológicas dos metais tóxicos, especificamente o cobre, juntamente com o tratamento eletroquímico de efluentes industriais contendo esses metais, abordando de maneira sucinta as tecnologias existentes, como a precipitação química (tratamento convencional) e troca iônica. Em relação à eletrodeposição serão descritos as vantagens e desvantagens do processo eletroquímico e as diferenças entre os eletrodos planos e tridimensionais. A fim de obter embasamento teórico para a realização deste trabalho, foi realizada uma revisão bibliográfica que abrange os principais fatores que afetam os processos eletroquímicos de tratamento de efluentes. Finalmente é feita uma abordagem sobre reatores eletroquímicos empregados principalmente para a redução de íons metálicos presentes em soluções diluídas.

#### **2.1 Metais tóxicos**

Atualmente há uma grande variedade de indústrias que geram efluentes industriais contendo íons metálicos tóxicos, como o cobre, chumbo, zinco, níquel, cádmio, cromo, etc. O tratamento de efluentes industriais contendo metais tóxicos é de fundamental importância por estar associado aos impactos ambientais e conseqüentemente à saúde humana.

Dentre os metais tóxicos, o cobre destaca-se por ser largamente empregado devido as suas propriedades de condutividade térmica e elétrica, boa maleabilidade, baixa corrosividade (ou resistência à corrosão) e a ductibilidade (*Richter, 2001; Pedrozo e Lima, 2001*). Pode ser encontrado em vários sais minerais e compostos orgânicos, apresentando-se na natureza na forma metálica.

Apesar do cobre apresentar baixa toxicidade, quando absorvido em grandes quantidades, pode ocasionar diferentes sintomas, desde perturbações hepáticas até danos cerebrais (*Richter, 2001*). Por outro lado, a deficiência de cobre pode causar disfunção cardíaca, aumento de lipoproteínas de baixa densidade e elevação da fração de colesterol de alta densidade e outros (*Pedrozo e Lima, 2001*). Portanto, a contaminação de solos e corpos

d'água por esse íon metálico constitui um sério problema ambiental, provocando a formação de bancos de lodo, extermínio da vida aquática.

Diante de todos estes aspectos, a Resolução 375/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (*Conama*) estabelece em 1,0 mg/L o valor máximo de concentração de cobre permitido para descartes industriais lançados direta ou indiretamente em corpos d'água (*Conama, 2005*). O não cumprimento da legislação ambiental incorre em pesadas multas.

## **2.2 Tratamentos de efluentes industriais contendo metais pesados**

Diversos métodos têm sido propostos para o tratamento de efluentes líquidos contendo íons metálicos. A técnica convencional de tratamento de efluente contendo íons metálicos consiste no aumento do pH do efluente pela adição de óxido de cálcio ou outra base, ocorrendo a precipitação na forma de hidróxido insolúvel. O floco formado neste processo deve ser então sedimentado, concentrado e removido. Porém, os principais inconvenientes desta técnica se devem ao consumo irreversível de produtos químicos e ao fato do problema ser apenas transferido da fase líquida para a fase sólida, a qual deverá ser armazenada ou encaminhada para aterros de classe especial, representando custos adicionais ao processo de tratamento (*Brito e Ruotolo, 2009*). Portanto, a melhor escolha do processo requer conhecimento das tecnologias disponíveis na área de atuação, dos custos envolvidos e dos índices de eficiência (*Silva, 2005*). Uma opção ao tratamento convencional de precipitação química, que vem se tornando bastante atrativa é o método de recuperação de metais de soluções diluídas utilizando o tratamento eletroquímico.

## **2.3. Tratamento eletroquímico de efluentes industriais**

### **2.3.1. Eletrodeposição**

O processo eletroquímico de remoção de metais baseia-se na reação de eletrodeposição: íon na solução + elétron no eletrodo  $\rightarrow$  metal sólido, ou seja, o metal é recuperado na sua forma pura e a água pode ser reaproveitada. Portanto a vantagem do método eletroquímico baseia-se na sua compatibilidade ambiental, devido ao fato que o seu reagente principal, o elétron, ser considerado um “reagente limpo” (*Juttner et al., 2000*;

Walker e Wragg, 1980). Dentre as vantagens dos processos eletroquímicos sobre os processos químicos pode-se citar:

- o metal é, recuperado em sua forma mais valiosa, metálica, pela seguinte reação:  $Me^{z+} + ze^{-} \leftrightarrow Me$  ;
- não é, tipicamente, necessária a adição de reagente químico, o que facilita a recuperação da água (ou solução), reduzindo o custo final do produto;
- custos de operação são baixos comparados aos tratamentos químicos normalmente utilizados;
- redução da mão de obra;
- eliminação parcial ou total das áreas de estocagem e
- reaproveitamento quase total dos subprodutos.

Por outro lado, o processo eletroquímico esbarra em vários desafios tecnológicos a serem superados, tais como:

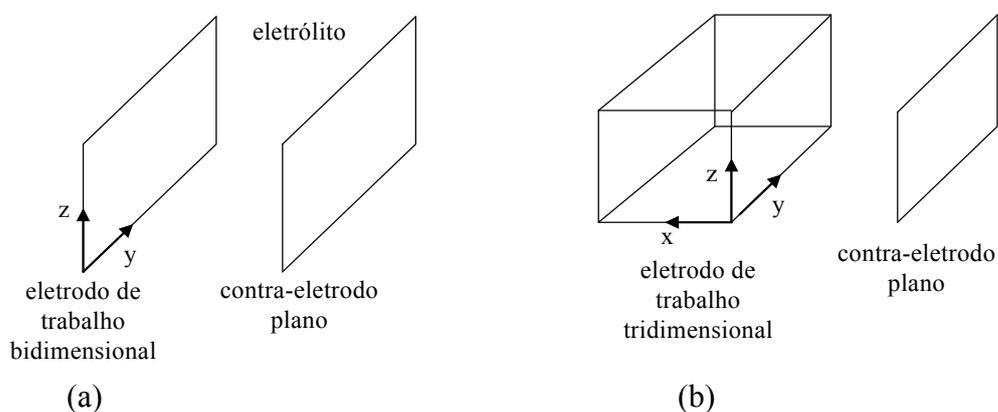
- a diminuição da concentração com o tempo leva o sistema a apresentar baixas eficiências de corrente;
- um eletrólito suporte deve ser adicionado quando a condutividade do meio for baixa;
- a interferência da reação de desprendimento de hidrogênio (reação catódica) e/ou oxigênio (reação anódica) tem que ser prevenida ou minimizada;
- a taxa de deposição e a composição da solução em alguns casos podem favorecer a produção de dendritas ou depósitos esponjosos (Rajeshwar e Ibañez, 1997).

A grande maioria dos processos eletroquímicos de interesse industrial utiliza eletrodos planos ou bidimensionais (Figura 2.1-a) uma vez que as espécies eletroativas estão presentes em concentrações muito elevadas, e devido à simplicidade de construção e operação. O principal inconveniente da tecnologia eletroquímica aplicada ao tratamento de efluentes reside no fato de que na maioria dos casos os íons metálicos estão presentes em baixas concentrações, fazendo com que o processo seja controlado pela transferência de massa. A recuperação de metais pesados de soluções aquosas diluídas utilizando eletrodo convencional plano torna-se inviável por apresentar restrições de transporte massa, o que leva o sistema a apresentar baixa eficiência de corrente e alto consumo energético. Como consequência deste fato, seria necessária a utilização de reatores de grande porte ou então tempos de operação demasiadamente longos para o tratamento do resíduo, demandando assim

um custo de capital elevado e tornando a tecnologia eletroquímica inviável do ponto de vista econômico.

Visando eliminar esses problemas surgiram, na década de 60, os eletrodos de leitos porosos, ou tridimensionais (Figura 2.1-b), os quais têm se mostrado adequados à aplicações em diferentes áreas, pois podem operar com densidades de corrente maiores devido à sua grande área superficial específica (Lins, 1998).

A Figura 2.1 mostra esquematicamente a diferença entre os eletrodos bi e tridimensionais. Os eletrodos bidimensionais apresentam pequena área, tornando a reação eletroquímica inviável para soluções diluídas, enquanto nos reatores tridimensionais a reação ocorre na área proporcionada pelo volume poroso do eletrodo (Goodrige e Scott, 1995).



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

No caso dos eletrodos particulados (tridimensional), esses são constituídos por partículas eletronicamente condutoras, sobre as quais ocorrem reações eletroquímicas provocadas pela aplicação de uma diferença de potencial elétrico na célula. A corrente é introduzida no leito através de um alimentador de corrente (cátodo), sendo o circuito elétrico completado através de um contra-eletrodo (ânodo), confeccionado em material inerte. Em geral o eletrodo e o contra-eletrodo são separados por uma membrana (diafragma) permeável ao eletrólito, mas que impede o contato entre as partículas carregadas e o ânodo, evitando a ocorrência de curto-circuito (Silva, 1996).

## 2.4. Principais fatores que afetam os processos eletroquímicos de tratamento de efluentes

### 2.4.1. Cinética eletroquímica

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

O potencial de eletrodo consiste na diferença de potencial local partícula/solução e o sobrepotencial nos indica o quanto o potencial de eletrodo se dista ou se aproxima do potencial de equilíbrio de determinada reação, ou seja,  $\eta = E - E_e$ . Dependendo do valor do sobrepotencial podem ocorrer reações anódicas de oxidação (valores de  $\eta$  positivos) ou reações catódicas de redução (valores de  $\eta$  negativos). De acordo com Vetter (1967), um eletrodo consiste de várias fases condutoras, em série, com uma das fases terminais sendo um metal ou semicondutor e a outra uma solução contendo a solução eletrolítica. Na sua forma mais simples, um metal imerso em uma solução eletrolítica consiste num eletrodo. A diferença de potencial elétrico entre a fase sólida que constitui o cátodo ou o anodo e a solução adjacente é denominada de potencial de eletrodo. A diferença de potencial elétrico entre as fases terminais do cátodo e do anodo é denominada de potencial de célula.

A medida do potencial de célula pode ser facilmente obtida inserindo-se os terminais de um multímetro aos terminais de cada eletrodo. Porém, a determinação do potencial de eletrodo deve ser feita através do uso de eletrodos de referência, uma vez que qualquer tentativa de se inserir os terminais elétricos de um instrumento de medida criaria entre a solução e o terminal um novo eletrodo. Num eletrodo de referência, o potencial de eletrodo é arbitrado como padrão. Ao eletrodo de referência padrão de hidrogênio (EPH), por exemplo, foi arbitrado o valor de 0,0 V para o potencial de eletrodo (Costa e Ruotolo, 2009).

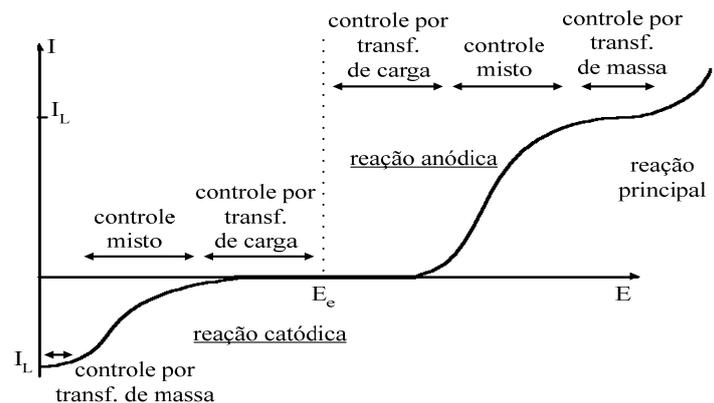
Quando se injeta uma carga elétrica em um eletrodo através de uma fonte externa podem ocorrer três situações (Ticianelli e González, 1998):

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  $\text{Ag}^+$ . 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 eletrodica (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.

Os fenômenos relacionados à corrente e ao potencial e seus efeitos que ocorrem sobre a cinética das reações estão representados pela Figura 2.2.



**Figura 2.2.** Curva de corrente em função do potencial [Pletcher e Walsh (1990)]

O aumento da corrente elétrica imposta ao sistema faz com que o sobrepotencial aumente, ocorrendo assim três regiões distintas como pode ser observado na Figura 2.2. Quando baixas correntes são aplicadas as reações ocorrem por controle ativado, ou seja, toda a carga fornecida ao sistema reage imediatamente com os íons presentes em solução e a limitação do processo se dá pela velocidade da transferência de carga. 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. O caso ideal de operação de um reator eletroquímico seria fazê-lo funcionar apenas em corrente limite. Entretanto, este caso sofre influência de diversas variáveis ao longo do processo, tais como: velocidade, concentração, temperatura e condutividade do eletrólito.

#### 2.4.1.1. 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 potenciostático, a corrente elétrica que circula pelo sistema é uma função do potencial de eletrodo e esta relação é expressa pela equação de Butler-Volmer 2.1. Não será abordada neste texto a dedução detalhada desta equação, porém textos especializados podem ser consultados para este propósito (*Vetter, 1967*).

$$i = i_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha_A z F}{RT} E\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_C z F}{RT} E\right) \right] \quad (2.1)$$

Na Equação 2.1 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:

$$i = i_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha_A z F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_C z F}{RT} \eta\right) \right] \quad (2.2)$$

Quando o sobrepotencial é muito negativo, ou seja, em um processo catódico, o primeiro termo exponencial da Equação 2.2 torna-se negligível comparado ao segundo e, desta forma, pode-se escrever:

$$\log(-i) = \log(i_0) - \frac{\alpha_C z F}{2,3RT} \eta \quad (2.3)$$

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

$$\log(i) = \log(i_0) + \frac{\alpha_A z F}{2,3RT} \eta \quad (2.4)$$

As formas da equação de Butler-Volmer mostradas nas Equações 2.3 e 2.4 são conhecidas como equações de Tafel e são utilizadas para determinar experimentalmente os coeficientes de troca  $\alpha_C$  e  $\alpha_A$  e a densidade de corrente de troca  $i_0$ . (Costa e Ruotolo; 2009).

#### 2.4.1.2. Transporte de massa

Em um sistema eletroquímico é necessário se considerar três modos de transporte de massa, representado pela Equação 2.5;

- Difusão: quando o movimento de espécies ocorre devido à um gradiente de concentração.
- Migração: quando o movimento de espécies carregadas ocorre devido a um gradiente de potencial.
- Convecção: quando o movimento de espécies ocorre devido a um gradiente de pressão devido a forças mecânicas e é induzido pela agitação do eletrólito na solução e, em alguns casos, o eletrodo é a parte móvel.

$$N_k = -D_k \cdot \nabla C_k - \frac{z_k \cdot F}{M_k} \cdot C_k \cdot \mu_k \cdot \nabla \phi_s + C_k \cdot \vec{v} \quad (2.5)$$

O primeiro termo da direita representa a contribuição devido à difusão, o segundo termo representa a contribuição devida á migração e o terceiro termo devido à convecção.

Com relação ao segundo termo, como na camada interna o campo é constante, tem-se que o gradiente de potencial é zero e, portanto desconsidera-se esse termo.

A equação (2.5) se reduz à

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = D_k \left( \frac{\partial^2 C_k}{\partial x^2} \right) - v_x \left( \frac{\partial C_k}{\partial x} \right) \quad (2.6)$$

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 2.6 se reduz a:

$$D_k \left( \frac{\partial^2 C_k}{\partial x^2} \right) = v_x \left( \frac{\partial C_k}{\partial x} \right) \quad (2.7)$$

Considerando que a velocidade do fluido (eletrólito) na superfície do eletrodo é zero, esse termo pode ser desprezado. Entretanto deve-se ressaltar que a convecção se torna importante na manutenção da concentração constante dos íons metálicos. 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 ( $\delta$ ). 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  $\delta$  pela Equação 13 (Goodridge; 1995).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (2.8)$$

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 2.9 para o fluxo difusivo na camada limite:

$$N_D = \frac{D}{\delta} (C_b - C_s) \quad (2.9)$$

O termo  $D/\delta$  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 2.10 (Costa e Ruotolo; 2009).

$$I = \frac{z \cdot F}{M} \cdot N_D \cdot A \quad (2.10)$$

Combinando-se as Equações 2.9 e 2.10, obtém-se:

$$I = \frac{z \cdot F}{M} \cdot k_m \cdot A(C_b - C_s) \quad (2.11)$$

Observa-se na Equação 2.11 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 ( $I_L/A$ ) representado pela Equação (Gubulin 1998):

$$i_L = \frac{z \cdot F}{M} \cdot k_m \cdot C_b \quad (2.12)$$

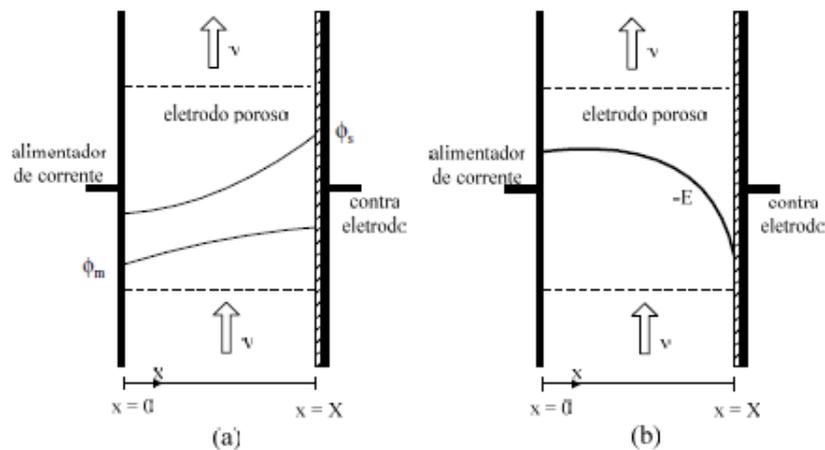
#### 2.4.2. Cinética eletroquímica em eletrodos porosos

É de fundamental importância o conhecimento da distribuição de potencial elétrico no interior de um eletrodo poroso, pois estão relacionados aos fenômenos eletroquímicos que ocorrem e ao projeto estudado.

Olive e Lacoste (1980), Sun *et al.* (1995), Doherty *et al.* (1996) e Gubulin (1998) se dedicaram à modelagem dos eletrodos porosos, estudando modelos que embora sejam bastante completos (e muitas vezes complexos) para a previsão do perfil de potencial, sua utilização de maneira quantitativa é bastante restrita devido à necessidade do conhecimento de parâmetros que muitas vezes são ajustados a partir de curvas experimentais de perfil de potencial. Os parâmetros elétricos, tais como a condutividade efetiva da solução

eletrolítica e do eletrodo, e os 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.

A Figura 2.3 (a) representa um modelo onde há a existência de um de perfil de potencial elétrico na fase líquida e na fase sólida. O potencial de eletrodo ( $E$ ) consiste na diferença entre o potencial da fase sólida ( $\phi_m$ ) e o potencial da fase líquida ( $\phi_s$ ). Como a taxa de reação é uma função do sobrepotencial ( $\eta$ ), existem, portanto, zonas com diferentes atividades eletroquímicas no interior de um eletrodo poroso, ao longo da direção do campo elétrico. A Figura 2.3(b) apresenta o perfil típico obtido em eletrodos de leito fixo, em que se observa uma maior atividade eletroquímica na região próxima ao contra-eletrodo. Em alguns casos, pode ocorrer também a dissolução da matriz porosa (Newman, 1973).



**Figura 2.3.** Perfil de potencial em eletrodo poroso.

#### 2.4.2.1. Curvas típicas de concentração em função do tempo

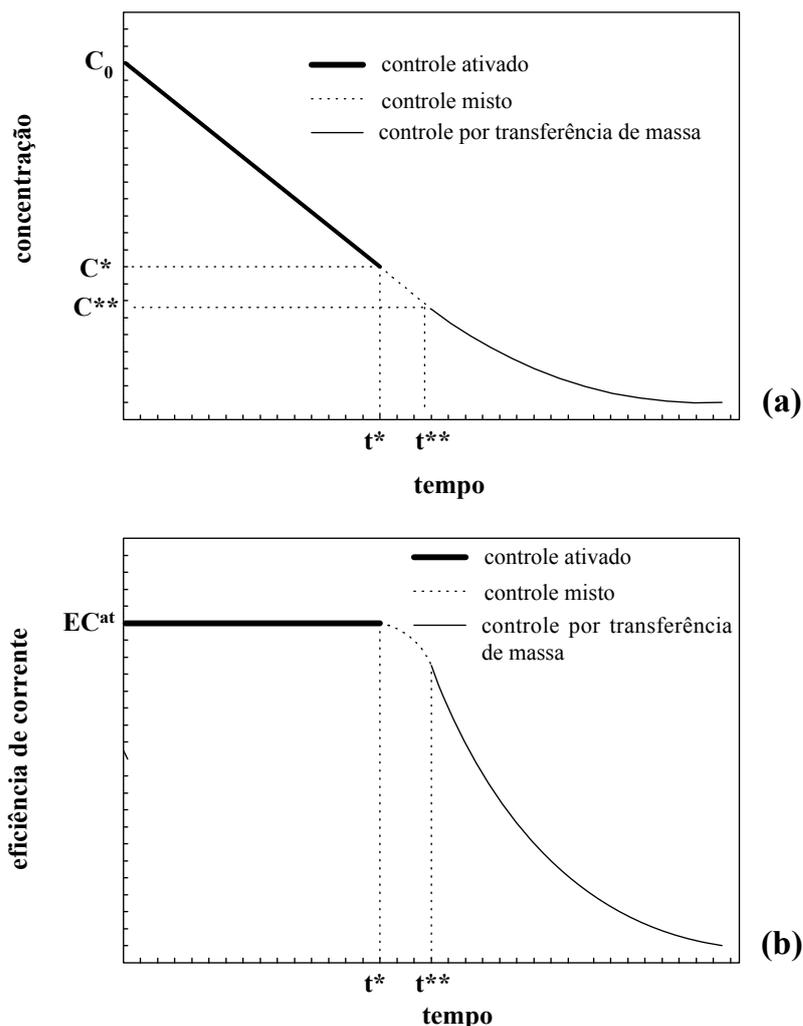
O comportamento típico de concentração em função do tempo está representado pela Figura 2.4a, onde podem ser observadas as três regiões de controle cinético distintas. Basicamente um processo de eletroredução de íons metálicos pode iniciar-se, dependendo das condições operacionais impostas, por um controle ativado em que a queda de concentração em função do tempo é linear; a esta região corresponde uma eficiência de

corrente constante  $EC^{at}$  como pode ser observado na Figura 2.4b. À medida que a concentração diminui o processo passa a ser controlado não só pela transferência de elétrons, mas também pela transferência de massa num processo denominado de controle misto. A região sob controle misto, geralmente pequeno, é uma região de transição até o processo tornar-se totalmente controlado pelo transporte de massa. As curvas de concentração em função do tempo são representadas por uma função parcial dividida pelas três regiões de controle cinético:

$$C = \begin{cases} C_0 - \frac{EC^{at} \cdot I \cdot M}{100 \cdot V \cdot z \cdot F} \cdot t & t \leq t^* \\ f(C, \eta) & t^* < t \leq t^{**} \\ C^{**} \cdot \exp\left(-\frac{k_m \cdot A}{V} \cdot t\right) & t > t^{**} \end{cases} \quad (2.39)$$

onde,  $t^*$  é o tempo correspondente à transição de controle ativado para misto e  $t^{**}$  e  $C^{**}$  são, respectivamente o tempo e a concentração correspondentes à transição de controle misto para controle por transporte de massa.  $f(C, \eta)$  é uma função desconhecida da concentração e do sobrepotencial para a região de controle misto.

O ponto em que a queda de concentração deixa de ser uma função linear com relação ao tempo, isto é, no qual o processo deixa de ser controlado pela transferência de elétrons e passa a ser controlado também pelo transporte de massa, corresponde, nas Figuras 2.4 a e b, à concentração e ao tempo de transição, ou seja,  $C^*$  e  $t^*$ , respectivamente. Após  $t^*$  e  $C^*$ , a eficiência de corrente do processo decresce rapidamente em função da concentração, considerando-se um processo galvanostático (*Ruotolo, 2003*).



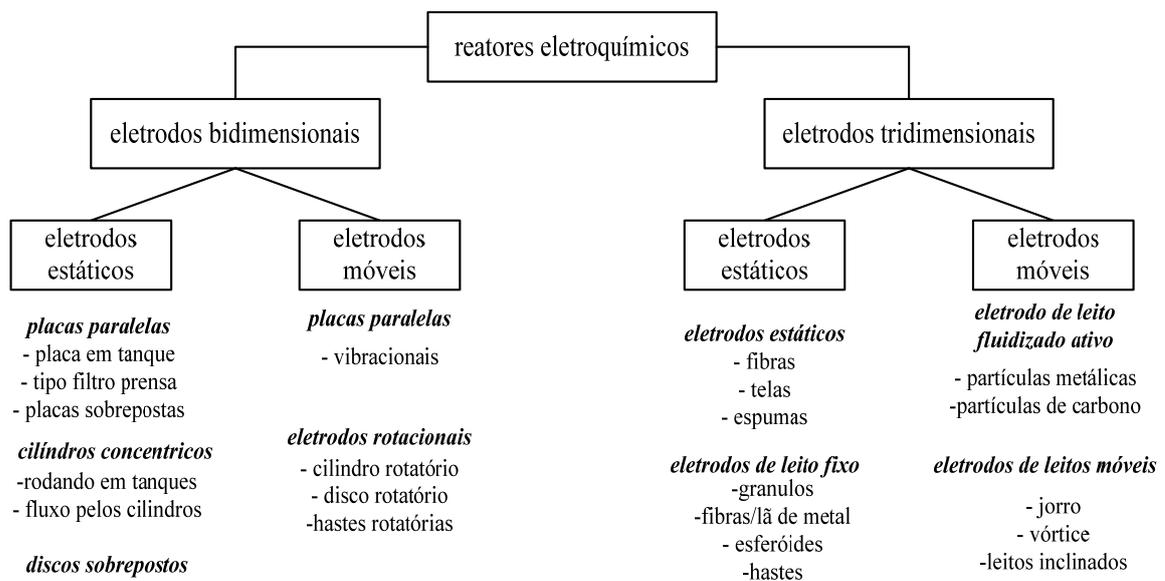
**Figura 2.4.** a) concentração em função do tempo; b) eficiência de corrente em função do tempo.

## 2.5. Reatores eletroquímicos

O reator eletroquímico é uma célula eletroquímica projetada dentro dos critérios da engenharia. As células convencionais utilizam os chamados eletrodos bidimensionais, assim denominados devido ao fato da distribuição da corrente e/ou potencial ter de ser considerada em duas dimensões. A principal vantagem desse tipo de célula é a sua simplicidade de construção e operação; porém é limitada pela área do eletrodo disponível para a reação de interesse (*Silva, 2000*). Uma alternativa para superar essa limitação é a utilização dos eletrodos tridimensionais, os quais são considerados promissores devido, principalmente, à sua grande área superficial específica e às altas taxas de transferência de massa, o que os

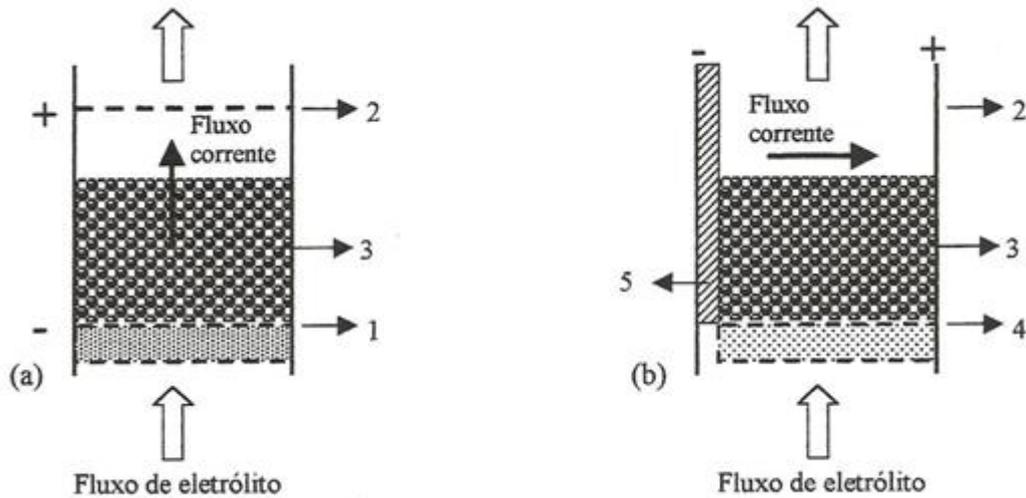
torna ideais para recuperação de metais em soluções diluídas, as quais são controladas pelo processo de difusão dos íons metálico.

Além da classificação de acordo com o tipo de eletrodo, os reatores eletroquímicos podem ser classificados com relação ao movimento do material eletroativo com relação a um referencial fixo, podendo ser classificados como estáticos ou móveis. A Figura 2.5 apresenta as principais classes desses eletrodos, de acordo com sua geometria e fluidodinâmica.



**Figura 2.5:** Classificação de reatores eletroquímicos em função da geometria do eletrodo e da fluidodinâmica.

Os eletrodos porosos ou tridimensionais podem ser encontrados em duas configurações, de acordo com os fluxos de corrente e eletrólito: paralela (*flowthrough*) ou perpendicular (*flow-by*), como apresentado na Figura 2.6.



**Figura 2.6:** Eletrodo tridimensional de configuração paralela (a) e perpendicular (b); onde: 1 – alimentador de corrente e distribuidor de fluxo; 2 – contra-eletródo; 3 – eletrodo particulado; 4 – distribuidor de fluxo; 5 – diafragma e alimentador de corrente.

O arranjo de fluxos de corrente e eletrólitos paralelos são utilizados principalmente em escala de laboratório, uma vez que este tipo de configuração apresenta limitações em termos do aumento de escala devido, principalmente, às grandes variações no potencial do eletrodo e baixas conversões da redução de íons metálicos presentes no eletrólito, por isso a espessura do leito fica limitada. No arranjo de fluxos de corrente e eletrólitos perpendiculares obtém-se uma maior redução por passo dos íons metálicos presentes no eletrólito, ou seja, uma maior taxa de eletrodeposição por passagem do eletrólito no leito. Esta configuração também é menos sensível ao entupimento do eletrodo (no caso do leito fixo) e possui distribuição de potencial-corrente mais uniforme do que na configuração de fluxos paralelos. Exemplos desse tipo de configuração podem ser encontrados nos estudos feitos por Germain e Goodridge (1976); Goodridge *et al.* (1981); Storck *et al.* (1982); Silva (1996); Ponte (1998); Soltan *et al.* (2002); Ehirim (2000) e Schwab (2003).

### 2.5.1. Reator de Leito Fixo

Dentre os eletrodos tridimensionais encontra-se o reator de leito fixo que se caracteriza como sendo o mais eficiente na eletrodeposição de metais, tornando-se tema de vários trabalhos na literatura, mostrando-se efetivos para a remoção de íons metálicos de soluções diluídas, fornecendo altas eficiências de corrente, porque apresentam uma

condutividade efetiva uniforme da fase particulada (*Sabacky e Evans, 1979; Kreisa et al., 1995; Sun et al, 1995; apud Ponte, 1998*).

Olive e Lacoste (1979) utilizaram um eletrodo de leito fixo com fluxos de corrente e eletrólito paralelos e obtiveram uma correlação para determinação do coeficiente de transporte de massa. Foram utilizados na obtenção da correlação diferentes valores de diâmetro da partícula, vazão de eletrólito e expansões do leito. Um ano mais tarde, Olive e Lacoste (1980) propuseram um sistema de equações no qual a partir da aplicação de um campo elétrico axial no eletrodo era possível estabelecer condições ótimas para o projeto de um eletrodo particulado de leito fixo.

Ruotolo e Gubulin (2002) estudaram o comportamento cinético e hidrodinâmico de um reator eletroquímico de leito fixo com relação à eficiência de corrente e consumo energético. O leito utilizado era composto por partículas de cobre e os fluxos de corrente e eletrólito eram paralelos. A cinética de eletrodeposição foi estudada em função da espessura do leito fixo, densidade de corrente e concentração inicial do íon cobre. No estudo hidrodinâmico foi verificado o efeito da permeabilidade do eletrodo. Esses autores verificaram que para altas densidades de corrente obtém-se baixo consumo energético e baixa eficiência de corrente. O processo de eletrodeposição era mantido até que todo o eletrodo tivesse sido obstruído e o eletrólito não pudesse passar através dele. Portanto, a redução de porosidade do eletrodo causava uma diminuição no fluxo do eletrólito, mas isso não influenciava na eficiência de corrente. Verificaram que dependendo da espessura do leito, distintas zonas eletroativas apareciam. Para uma dada densidade de corrente, uma espessura de leito maior resultava em um aumento da zona de reação anódica (dissolução). Entretanto, um aumento da densidade de corrente causava uma diminuição desta zona. Apesar das vantagens oferecidas pelo leito fixo, este tipo de eletrodo possui algumas dificuldades operacionais ocasionadas pelo metal eletrodepositado, o qual provocará o fechamento dos poros da matriz porosa dificultando a passagem do eletrólito, aumentando a perda de pressão, diminuindo o coeficiente de transporte de massa e aumentando os custos com a operação de bombeamento. Adicionalmente, o processo nesse caso não poderia operar continuamente. Visando superar os problemas associados ao leito fixo, surgiram então os eletrodos de leito fluidizado.

### 2.5.2. Reator de Leito Fluidizado

O eletrodo de leito fluidizado pode ser descrito como uma célula eletroquímica convencional, na qual um leito de partículas é adicionado, e um fluxo de eletrólito percola este leito de partículas a uma vazão tal que o mantenha em um estado de fluidização. Esses eletrodos podem ser operados continuamente na recuperação eletrolítica de metais por remoção de partículas crescidas e adição de partículas do tamanho original (*Scott, 1981*).

Coeuret e Hutin (*1976*) relatam que eletrodos de leito fluidizados são atrativos para extração de metais de soluções diluídas devido a sua alta área superficial específica e ao fato do processo poder operar continuamente.

O efeito da concentração de eletrólito suporte, da concentração de íons cobre no eletrólito, da distância das placas alimentadora de corrente/contra-eletrodo e a densidade de corrente aplicada sobre a eficiência de corrente e consumo energético foi o motivo dos estudos realizados por Silva (*1996*) e Lins (*1997*). Esses autores mostraram que o eletrodo de leito fluidizado, dependendo das condições operacionais e construtivas, pode atingir eficiências de corrente da ordem de 90%, podendo ser mantida até baixas concentrações.

Apesar da boa aplicabilidade do leito fluidizado, estudos posteriores vieram a apresentar algumas limitações dos mesmos, tais como (*Ponte e Gubulin, 1993*):

- pobre condutividade da fase dispersa a altas expansões do leito;
- deposição de metal no alimentador de corrente;
- formação de canais preferenciais quando na ampliação de escala e
- formação de zonas com diferentes atividades eletroquímicas no leito.

Através dessas considerações pode-se concluir que no interior do eletrodo de leito fluidizado as partículas estão em contato elétrico indireto e intermitente com o alimentador de corrente por meio de choque com outras partículas. Como consequência, há uma existência efêmera da partícula como uma superfície catódica, o que depende justamente da frequência de choque entre elas à medida que as partículas se movimentam dentro do leito; portanto, num instante qualquer poderá haver um determinado número de partículas que não estarão polarizadas. Em suma, num determinado instante uma fração das partículas estará isolada do alimentador de corrente. Num eletrólito ácido, as partículas recobertas com o metal dentro do eletrodo de leito fluidizado e isoladas catodicamente serão rapidamente atacadas pelo eletrólito causando sua dissolução e resultando, conseqüentemente, em baixas

eficiências de corrente, elevado consumo energético e numa maior susceptibilidade a impurezas no eletrodepósito quando comparado ao processo convencional, no qual o metal está constantemente num potencial negativo com relação ao eletrólito e, portanto, catodicamente protegido da dissolução química pelo eletrólito (Coeuret *et al.*, 1976; Gaunand e Coeuret, 1978; Sabacky e Evans, 1979).

Estas desvantagens motivaram um número de pesquisadores para a busca das soluções necessárias à otimização do processo de eletrodeposição com o desenvolvimento de uma nova geração de reatores, como por exemplo, os leitos do tipo circulante jorro e vórtice, os quais compõem a classe dos leitos móveis.

### 2.5.3. Reator de leito de jorro

Os leitos de jorro apresentam basicamente, a partir do movimento das partículas no seu interior, duas regiões distintas; a primeira com movimentação ascendente de partículas e alta porosidade e uma segunda região onde as partículas encontram-se com movimentação descendente e porosidade baixa. No caso específico dos leitos de jorro como o mostrado Figura.2.7, cada partícula passa por todas as posições do leito. Um jato de fluido é injetado verticalmente através de uma pequena abertura localizada no centro da base da coluna. Se a velocidade do jato de fluido for grande o suficiente, isto causará o transporte rápido de partículas da base para o topo do leito através do centro do mesmo. Quando o jato de fluido se expande acima do leito de partículas, a velocidade do fluido diminui e as partículas caem sobre o topo do leito na região anular que circunda o jato central. As partículas então se movem lentamente para a base do leito até que elas entrem novamente na região central. O leito de jorro pode conter ainda um tubo central (tubo draft) com o intuito de confinar o fluxo de fluido nesta região e desta maneira, leitos de jorro com uma razão altura/largura maior podem ser operados.

Um leito de jorro com partículas condutoras pode ser transformado em um eletrodo incorporando-se um alimentador de corrente, um diafragma e um contra-eletrodo. Como o movimento descendente das partículas na região anular é muito lento comparado à velocidade do fluido na região central, as partículas terão um bom contato elétrico entre elas e o alimentador de corrente. As partículas na região central, por sua vez, estarão bem separadas e, portanto, eletricamente isoladas; no entanto, o tempo de residência destas partículas nesta região é tão pequeno que não acarretará numa dissolução significativa do metal (Pletcher e

Walsh, 1990; Hadzismajlovic et al., 1996; Salas-Morales e Evans et al., 1997, Ruotolo et al., 2005).

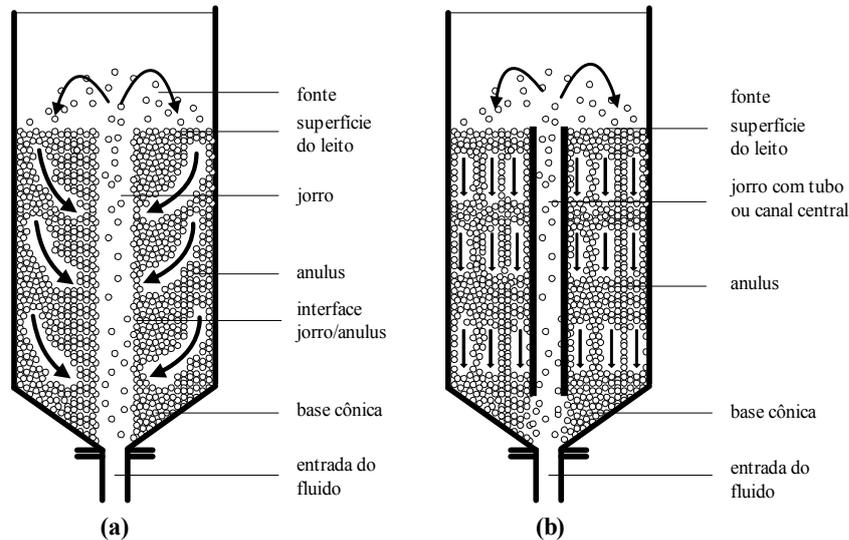


Figura 2.7. Diagrama esquemático de um leito de jorro. a) sem canal central; b) com canal central.

Em aplicações como a secagem, os leitos de jorro possuem geometria geralmente cilíndrica; porém, para a eletrodeposição de metais, o eletrodo de leito de jorro que se mostrou mais promissor em termos de eficiência de corrente e consumo energético foi o de geometria retangular (Verma et al., 1997). Contribuem também para esta conclusão o fato de que uma ampliação de escala para a geometria retangular ser mais facilmente aplicada do que para o um eletrodo de leito de jorro de geometria cilíndrica. Devido a não uniformidade dos sobrepotenciais e da corrente no interior de um eletrodo poroso, um eletrodo deste tipo deve possuir uma distância não muito grande na direção do campo elétrico aplicado, ou seja, a espessura do leito poroso confinado entre a placa alimentadora de corrente e o contra-eletrodo devem ser otimizadas, pois caso contrário, poderá haver zonas eletroquimicamente inativas no interior do eletrodo poroso. O principal motivo da existência deste perfil de sobrepotencial e corrente se devem à diferença entre as condutividades do eletrólito e do eletrodo (Gauband e Coeuret, 1978). De maneira geral, este perfil será menos acentuado quanto menor forem as condutividades do eletrodo e da solução. A zona de maior atividade eletroquímica se situa na região próxima ao contra-eletrodo e estas informações são importantes e devem ser consideradas quando no projeto de reatores eletroquímicos (Hutin e

*Coeuret, 1977; Ponte et al., 1993; Ruotolo e Gubulin, 2002; Ruotolo e Gubulin, 2005*). Resultados provenientes também da literatura mostram que para estes tipos de eletrodos praticamente não há deposição no eletrodo alimentador de corrente de forma significativa (*Ponte e Gubulin, 1992*).

*Hadzismzjlovic et al. (1989)* utilizaram um eletrodo de leito de jorro de seção cilíndrica na eletrodeposição de cobre e concluíram que seu comportamento hidrodinâmico conjugava vantagens dos eletrodos de leito fluidizado e fixo, eliminando suas restrições. Esses autores analisaram a qualidade do cobre depositado sobre as partículas, com auxílio da metalografia, relatando que depósitos de mesma espessura foram encontrados em amostras aleatórias de partículas recolhidas do leito.

*Stankovic e Stankovic (1993)* estudaram um eletrodo de leito de jorro de seção retangular também no processo de remoção de íons cobre de soluções diluídas. O eletrodo de leito de jorro possuía dois alimentadores de corrente e um contra-eletrodo, sendo neste trabalho utilizados os modos de operação potencioestático e galvanostático, concluindo ser o primeiro o mais favorável tanto para eficiência de corrente quanto para o consumo energético.

*Salas-Morales, Evans e Newman (1997)* estudaram o reator eletroquímico de leito de jorro para a remoção de metais presentes em soluções diluídas. Esses autores consideraram que o eletrodo de leito de jorro é mais promissor que o eletrodo fluidizado por ter apresentado uma melhor performance na recuperação de metais, com taxas de reação e eficiências de corrente elevadas. Não se observou aglomeração de partículas e deposição do metal na superfície dos alimentadores.

**CAPÍTULO 3****MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste capítulo estão descritos os materiais utilizados na realização deste trabalho, destacando-se os reatores eletroquímicos. Também são apresentados os procedimentos adotados na realização dos experimentos e as metodologias de tratamento de dados.

**3.1. Materiais****3.1.1. Eletrólitos e eletrodos particulados**

No processo de eletrodeposição o eletrólito foi preparado empregando-se sulfato de cobre pentahidratado (Synth) com concentrações iniciais de aproximadamente 500 e 1000 mg L<sup>-1</sup> de Cu<sup>+2</sup> para os experimentos em ELF e ELJ, respectivamente. Em todos os experimentos foi utilizado como eletrólito suporte ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) em diferentes concentrações. Nos experimentos em ELF e ELJ utilizou-se, respectivamente, volumes de eletrólito de 12 L e 3 L.

O leito de cada eletrodo, no processo de eletrodeposição, era composto por partículas de cobre provenientes de fio de cobre com 1 mm de diâmetro e 1 mm de comprimento (cilindros equiláteros). Nos experimentos em ELF a massa de partículas de cobre utilizada era constante e igual a 266 g, o que garantia uma altura do leito fixo de 5,5 cm antes da fluidização. No ELJ, a massa de partículas variou com a espessura do reator, porém a altura do leito fixo era mantida constante. As diferentes espessuras e as respectivas massas são apresentadas na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1** – Massa de partículas de cobre usadas nos experimentos em ELJ.

ELJ			
L(cm)	1,3	1,9	2,5
m(g)	350	500	650

### 3.1.2. Unidade experimental

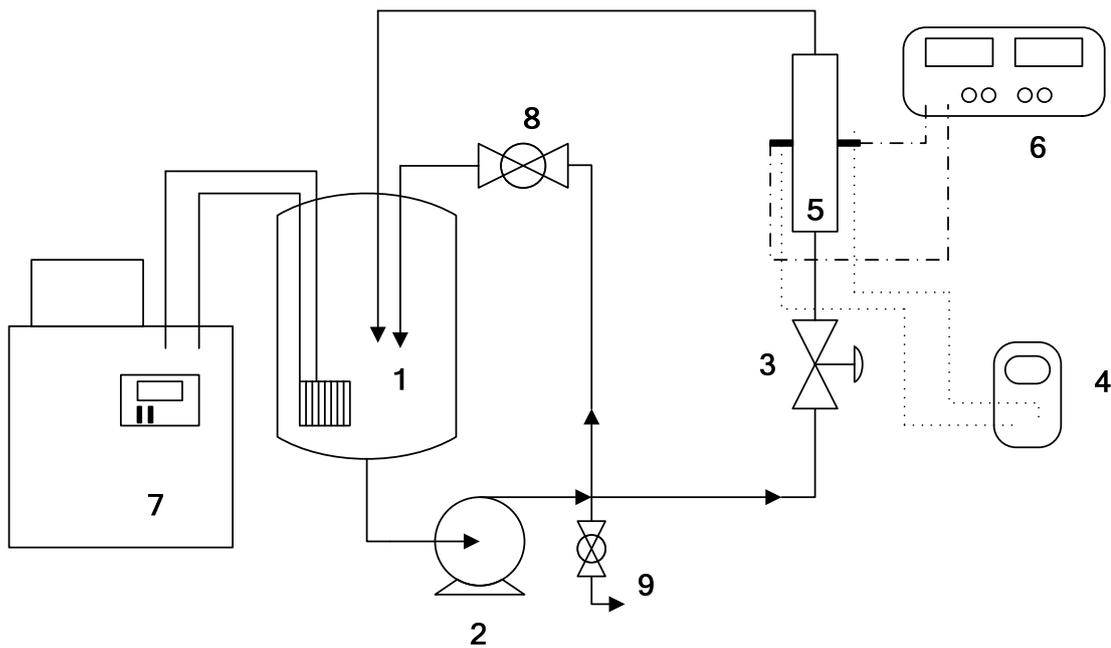
Para o estudo da recuperação do íon cobre em ambos os reatores, uma unidade experimental foi projetada e montada conforme representação esquemática apresentada na Figura 3.1, sendo constituída pelos seguintes componentes principais:

- fonte alimentadora de corrente Minipa, modelo 3003 D;
- reator eletroquímico (ou célula eletroquímica);
- ELF: bomba centrífuga de 0,5 HP de potência (TRI-Clover C-114-D, Reginox) cujas partes em contato com o eletrólito são de aço inoxidável. ELJ: bomba centrífuga de 90 W de potência (NH – 150PS – T, BOMAX);
- reservatório de eletrólito em polipropileno com capacidade máxima de 50 litros para os experimentos em ELF. Para os experimentos em ELJ o reservatório tinha capacidade máxima de 5 litros e foi constituído de acrílico;
- regulagem da vazão de eletrólito ao reator através de uma válvula esfera em PVC nos experimentos em ELF. Para os experimentos em ELJ utilizou-se uma válvula diafragma em polipropileno;
- regulagem da vazão no "by-pass" com válvula esfera em PVC em ambos os reatores;
- esgotamento do sistema (para eventuais limpezas e renovação do eletrólito) com válvula esfera em PVC;
- tubulação e conexões em PVC;

Para a medida das variáveis de interesse, foram usados dois multímetros digitais: um ligado em série a fonte de corrente para a leitura da corrente elétrica aplicada ao reator e outro ligado em paralelo ao reator para a medida do potencial de célula;

As análises de cobre foram feitas utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica Varian, modelo SpectrAA100.

A seguir é feita uma descrição detalhada dos reatores eletroquímicos.

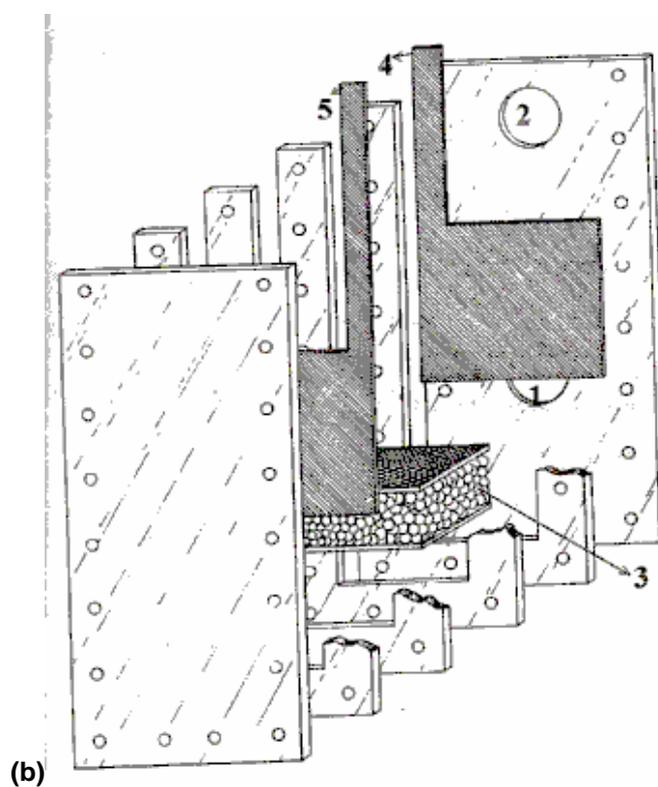
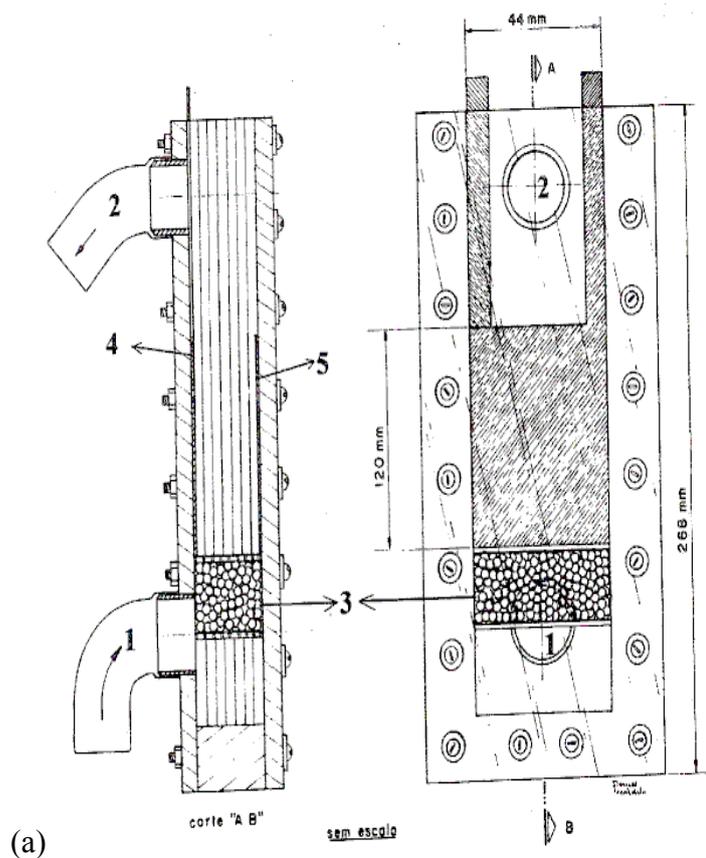


**Figura 3.1.** Representação esquemática do sistema experimental. 1) reservatório de eletrólito; 2) bomba centrífuga; 3) válvula de controle da vazão ao reator; 4) voltímetro; 5) reator eletroquímico; 6) fonte de corrente; 7) sistema de controle da temperatura; 8) válvula do *by-pass* e 9) válvula de esgotamento do sistema.

### 3.1.3. Reator de Leito Fluidizado (ELF)

O reator eletroquímico de leito fluidizado foi confeccionado em acrílico, o que permitiu uma melhor visualização dos experimentos e era constituído por duas placas metálicas (alimentador de corrente e contra-eletródo) acopladas em suas laterais, conforme mostrado na Figura 3.2.

O eletrólito entrava no reator pela parte inferior e saía pela parte superior, retornando ao reservatório, como indicado na Figura 3.2. Na região posterior à entrada do fluido e anterior ao leito de fluidizado, foram adicionadas esferas de polietileno com 2 mm de diâmetro que garantiam a distribuição uniforme do fluido no interior do leito.



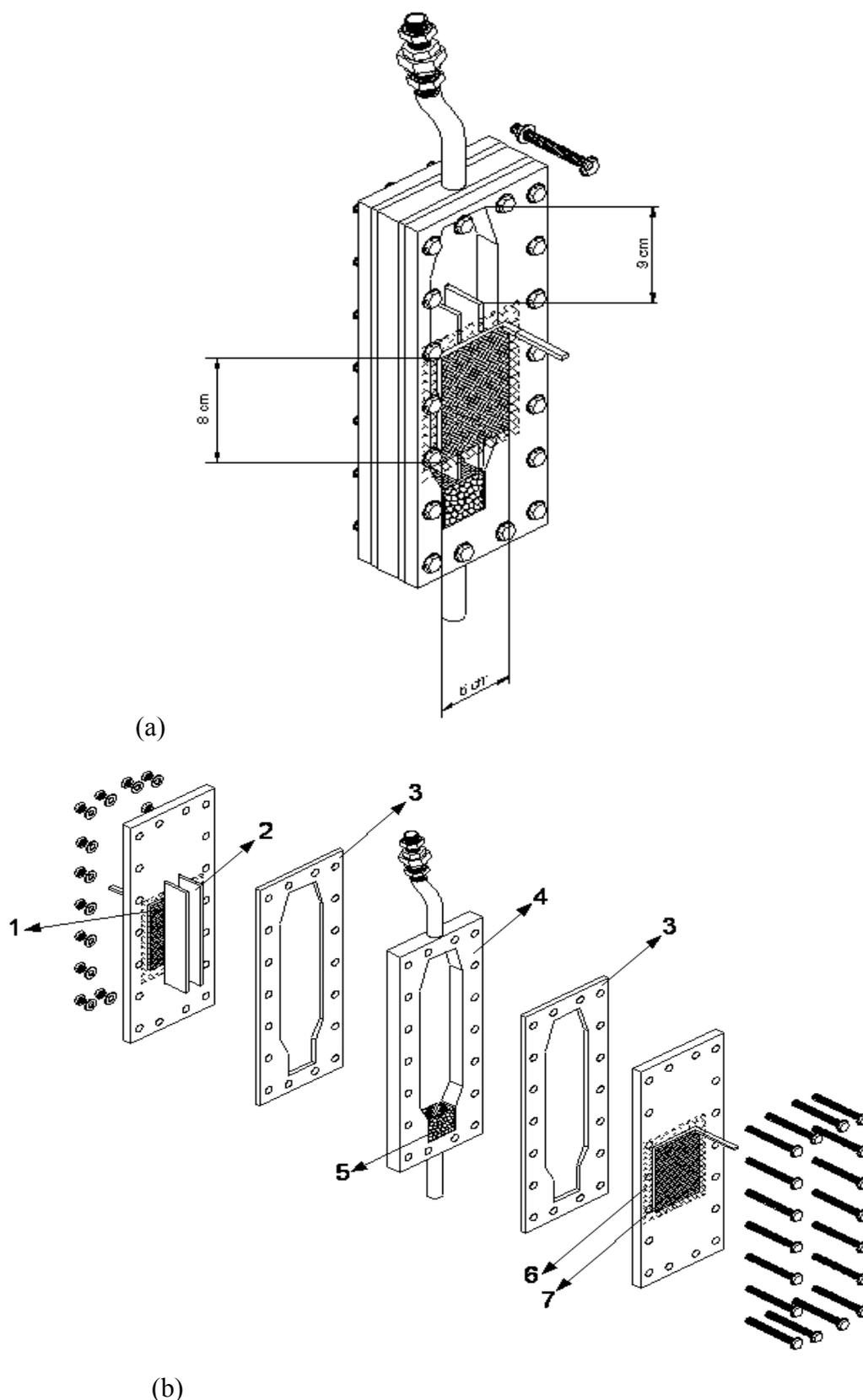
**Figura 3.2** – Reator eletroquímico de leito fluidizado. (a) Vista frontal e lateral; (b) vista explodida. (1) entrada de eletrólito, (2) saída de eletrólito, (3) distribuidor de fluxo, (4) alimentador de corrente e (5) contra-eletrodo (Silva, 1996).

No caso dos experimentos de eletrodeposição, o alimentador de corrente era de cobre, com dimensões de 4,0 cm x 12,0 cm, e era responsável pelo contato elétrico entre as partículas que compõem o eletrodo e a fonte de corrente externa. O ânodo (contra-eletrodo), com as mesmas dimensões do alimentador de corrente, consistia de uma placa de DSA<sup>®</sup> de Ti/Ti<sub>0,7</sub>Ru<sub>0,3</sub>O<sub>2</sub> (DeNora do Brasil) que fechava o circuito elétrico. A distância entre o alimentador de corrente e contra-eletrodo era de 2,0 cm. As partes que compõem o reator eram mantidas unidas por meio de parafusos colocados nas laterais e parte inferior, sendo assim de fácil montagem. A placa de DSA<sup>®</sup> era revestida por uma tela de polietileno e tecido de poliamida com a função de evitar o contato direto entre as partículas que compõem o leito fluidizado e o contra-eletrodo, evitando assim o curto-circuito do sistema. O cátodo (eletrodo fluidizado) era composto pelas partículas de cobre já descritas anteriormente. A eletrodeposição dos íons cobre presentes na solução ocorria preferencialmente sobre a superfície das partículas.

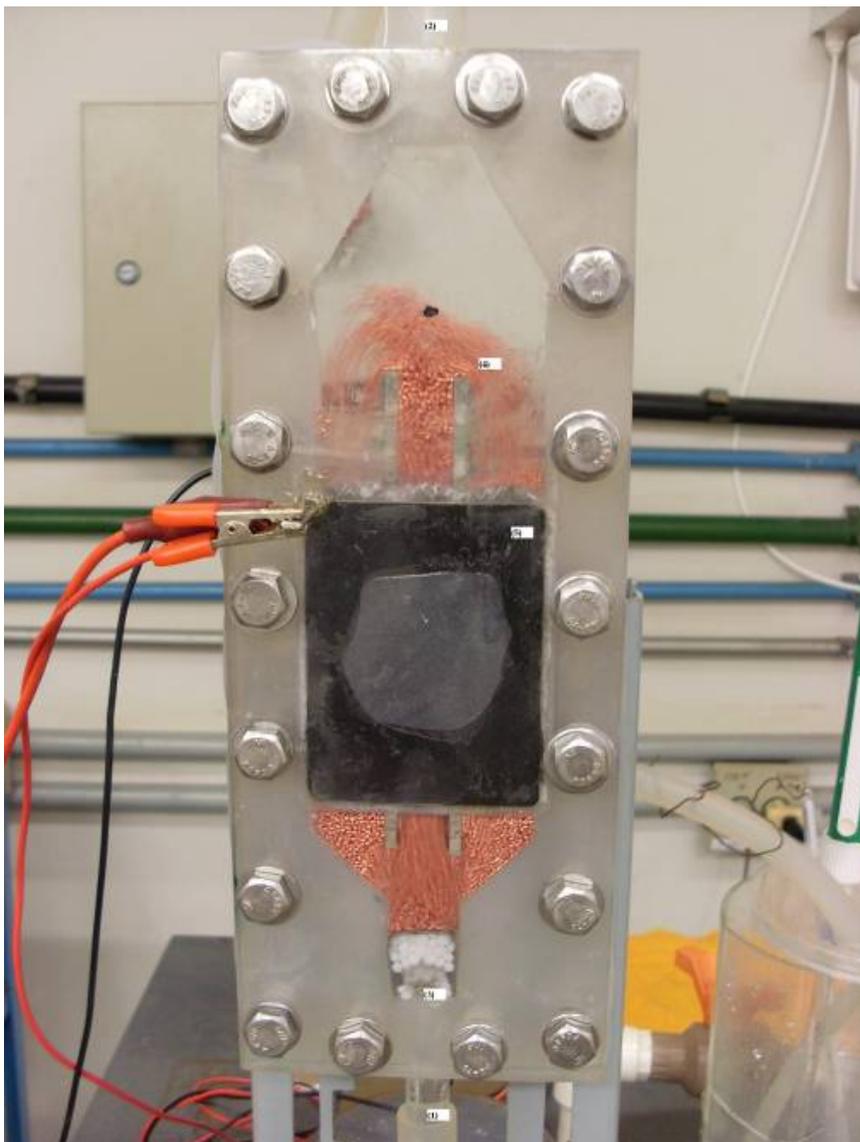
#### 3.1.4. Reator de Leito de Jorro

O reator de leito de jorro foi confeccionado em acrílico transparente, o que permitiu a visualização da parte interna durante sua operação. O reator foi confeccionado em geometria retangular de modo a apresentar três regiões distintas: 1) região de entrada pela base com distribuidor de fluxo; 2) região eletroquimicamente ativa e 3) região de jorro. A Figura 3.3 mostra representações esquemáticas do reator e a Figura 3.4 uma foto do reator em operação.

O reator de leito de jorro era formado por placas retangulares que eram justapostas, vedadas por meio de mantas de silicone (3) e fixadas por meio de porcas e parafusos (Figura 3.3b). À placa da direita da Figura 3.3 estava embutido o contra-eletrodo (6), e no processo de eletrodeposição era constituído por uma placa de DSA<sup>®</sup> de Ti/Ti<sub>0,7</sub>Ru<sub>0,3</sub>O<sub>2</sub> (De Nora do Brasil, Sorocaba-SP). O contra-eletrodo era revestido por uma tela de polietileno recoberta com tecido de poliamida (7). À placa mais à esquerda da Figura 3.3 estava embutido o eletrodo de trabalho (1), que se constituía em uma placa alimentadora de corrente de aço inox AISI 316.



**Figura 3.3** – Reator eletroquímico de leito jorro. (a) Vistas frontal e lateral e (b) vista explodida. (1) contra-eletrodo; (2) draft ou canal central; (3) borrachas de silicone; (4) placa central com aberturas de entrada e saída de eletrólito; (5) distribuidor de fluxo; (6) tela de polietileno revestida por tecido de poliamida e (7) eletrodo de trabalho.



**Figura 3.4** – Foto do reator eletroquímico de leito jorro em operação.

As partículas eletroativas de cobre eram acondicionadas à placa central da Figura 3.3 (4), por onde também escoava o eletrólito, que entrava pela base e saía pelo topo do reator. No centro da placa intermediária estava disposto também o *draft* ou canal central (2), composto por duas placas paralelas de acrílico com distância de 1,5 cm entre si. Estas placas eram encaixadas nas duas placas laterais através de pequenas ranhuras que permitiam seu deslocamento para cima e para baixo, possibilitando assim que se variasse a distância entre o canal central e a base do leito de jorro. Logo acima da entrada do eletrólito no reator e abaixo do leito de partículas eletroativas havia um meio poroso de partículas de polietileno cuja função era a de um distribuidor de fluxo (8).

### **3.2. Procedimento Experimental**

As etapas experimentais que resultam na obtenção de uma curva de concentração em função do tempo são as mesmas para os experimentos em ELF e em ELJ. O procedimento experimental está descrito a seguir.

Primeiramente foi preparado o eletrólito de modo que a concentração de íons cobre e eletrólito suporte se adequassem ao planejamento fatorial. Em seguida foi realizada a montagem do reator eletroquímico e a adição das partículas eletroativas de cobre ou alumínio, em quantidade especificada de acordo com a espessura do reator. A corrente elétrica foi previamente ajustada na fonte de corrente e em seguida conectaram-se os contatos elétricos entre a fonte e o reator. Acionou-se a bomba centrífuga e fez-se a solução circular pelo by-pass a fim de homogeneizá-la; em seguida ajustou-se a vazão pré-estabelecida para a condição de expansão ou de jorro desejadas. O experimento iniciava-se com o acionamento simultâneo da fonte de corrente e do cronômetro. Em intervalos regulares de tempo media-se o potencial de célula e recolhiam-se amostras de eletrólito para posterior diluição e análise de concentração. A temperatura da solução foi mantida entre 26°C e 28°C por meio de um banho termostático.

### **3.3. Tratamento dos dados experimentais**

Os dados experimentais de concentração em função do tempo foram obtidos seguindo uma metodologia denominada de planejamento fatorial de experimentos. Diante disto, apresenta-se inicialmente uma rápida descrição desta técnica e a seguir apresenta-se a metodologia específica de tratamento dos dados experimentais de eletrodeposição com a finalidade de se obter as respostas desejadas de eficiência de corrente, rendimento espaço-tempo e consumo energético.

#### **3.3.1. Tratamento estatístico dos dados**

A partir dos planejamentos experimentais propostos foram estabelecidos os níveis das variáveis independentes e realizados os experimentos.

A necessidade crescente da otimização de produtos e processos, com a finalidade maior de minimizar custos e tempos, dentre outros objetivos, tem levado vários profissionais de diferentes formações a buscarem técnicas de planejamento de experimentos. A metodologia do planejamento fatorial, associada à superfície de respostas, é uma

ferramenta fundamentada na teoria estatística, que fornece informações seguras sobre o processo, minimizando o risco que envolve técnicas de tentativa e erro (*Box et al., 1960*).

Dentre os planejamentos experimentais existentes, destacam-se os planejamentos fatoriais, os quais são amplamente utilizados em experimentos em que é necessário estudar os efeitos de interação dos fatores sobre a resposta. Como o próprio nome indica, essa técnica exige um planejamento prévio dos experimentos, que inclui a escolha das variáveis (fatores) e dos valores que estas assumirão nos ensaios experimentais (níveis).

Nos planejamentos fatoriais de uma forma geral visa-se o ajuste das respostas desejadas em uma equação do tipo (*Ruotolo, 2003*):

$$y_u = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2 + \sum_{j=1}^k \sum_{p=1}^k \beta_{jp} x_j x_p + \varepsilon_i \quad (3.1)$$

onde o índice  $u$  representa a variável resposta de interesse.

A Equação 3.1 pode ser escrita na forma matricial:

$$Y = X \cdot \beta + \varepsilon \quad (3.2)$$

onde  $Y$  é a matriz das respostas;  $\beta$  a matriz dos coeficientes,  $X$  a matriz das variáveis e  $\varepsilon$  é a matriz do erro aleatório.

Dadas as matrizes  $X$  e  $Y$ , utiliza-se então o método dos mínimos quadrados para a estimativa da matriz  $\beta$  de modo que se obtenha o melhor ajuste; em outras palavras, o método fornece a matriz  $\beta$  para o qual a soma dos quadrados dos erros seja mínima.

No planejamento fatorial, é frequentemente conveniente a codificação dos níveis das variáveis. Em geral, assumem-se inicialmente três níveis igualmente espaçados de forma que, codificados, assumam os valores de -1, 0 e 1 para os valores inferior, intermediário e superior, respectivamente. Assim as variáveis são codificadas da seguinte forma:

$$x_i = \frac{(\zeta_i - \zeta(0))}{(\zeta(1) - \zeta(0))} \quad (3.3)$$

onde:

$x_i$  = valor real da variável codificada (adimensional);

$\zeta_i$  = valor real da variável não codificada (em sua dimensão original);

$\zeta(0)$  = valor da variável não codificada que corresponde à variável codificada 0;

$\zeta(1)$  = valor da variável não codificada que corresponde à variável codificada 1.

Seguindo-se o planejamento de experimentos proposto, os dados são analisados e os resultados são dispostos em um quadro denominado quadro de análise de variância (ANOVA). Através dos dados representados na ANOVA é possível determinar os efeitos mais significativos, ou seja, é possível identificar os fatores que afetam mais significativamente o processo e também verificar as principais fontes de variabilidade dos dados obtidos (Ruotolo, 2003).

Planejamentos experimentais visando o ajuste em uma equação de segunda ordem envolvem ao menos três níveis de cada variável para que os coeficientes da equação possam ser estimados. O planejamento fatorial clássico a três níveis ( $3^k$ ) é conveniente se o número de fatores ( $k$ ) for igual a 2 ou a 3, mas se  $k > 3$ , o número de observações experimentais necessárias é excessivo. Diante disto, surgiram planejamentos experimentais que visam a diminuição do número de experimentos, dos quais podem ser citados o planejamento composto central, desenvolvido por Box e Wilson (Montgomery, 1991), e o chamado planejamento Box-Behnken (Box e Behnken, 1960). Ambos os planejamentos consistem basicamente no planejamento fatorial clássico de dois níveis ( $2^k$ ) acrescido de pontos centrais que permitem a estimativa dos coeficientes de segunda ordem.

### 3.3.1.1 Eletrodeposição em ELF

Nos experimentos de eletrodeposição em ELF foram selecionados três fatores (variáveis): 1) a concentração de eletrólito suporte ( $C_s$ ); 2) a expansão do leito fluidizado ( $\epsilon$ ) e 3) a corrente aplicada à célula ( $I$ ), para os quais foi avaliada a influência nas seguintes respostas: eficiência de corrente, rendimento espaço-tempo e consumo energético. Os valores dos níveis de cada variável foram estabelecidos com bases em resultados obtidos por Silva (1996).

Para a realização dos experimentos, foi utilizado um planejamento Box-Behnken, totalizando 15 experimentos. Na Tabela 3.2 é apresentada a codificação das três variáveis estudadas. Na Tabela 3.3 estão os valores assumidos pelas variáveis codificadas. Maiores detalhes sobre a construção de um planejamento do tipo Box-Behnken podem ser encontrados no artigo de Box e Behnken (1960).

Tabela 3.2 - Codificação do planejamento Box-Behnken para três variáveis.

Exp.	I*	E*	C <sub>s</sub> *
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

Observação: \* indica os valores na forma codificada.

Tabela 3.3 - Valores assumidos pelas variáveis no planejamento Box-Behnken.

Variável	-1	0	+1
I (A)	4	6	8
E(%)	25	40	55
C <sub>s</sub> (mol L <sup>-1</sup> )	0,1	0,5	0,9

### 3.3.1.2. Eletrodeposição em ELJ

No processo de eletrodeposição usando eletrodo de leito de jorro foram selecionados quatro fatores: 1) a concentração de eletrólito suporte (C<sub>s</sub>); 2) a distância do canal central (d); 3) a espessura do eletrodo (L) e 4) a corrente aplicada à célula (I). Foram estudadas a influência destas variáveis sobre a eficiência de corrente, rendimento espaço-tempo e consumo energético. Os valores das variáveis independentes foram determinados tomando-se os trabalhos de Ruotolo e Gubulin (2002) e Silva (1996).

Optou-se novamente pela utilização de um planeamento Box-Behnken, o que resultou em um total de 27 experimentos. A codificação das quatro variáveis estudadas está mostrada na Tabela 3.4. Na Tabela 3.5 estão os valores assumidos pelas variáveis codificadas.

**Tabela 3.4** - Codificação do planeamento Box-Behnken para quatro variáveis.

Experimento	I*	C <sub>s</sub> *	d*	L*
1	-1	-1	0	0
2	1	-1	0	0
3	-1	1	0	0
4	1	1	0	0
5	0	0	-1	-1
6	0	0	1	-1
7	0	0	-1	1
8	0	0	1	1
9	0	0	0	0
10	-1	0	0	-1
11	1	0	0	-1
12	-1	0	0	1
13	1	0	0	1
14	0	-1	-1	0
15	0	1	-1	0
16	0	-1	1	0
17	0	1	1	0
18	0	0	0	0
19	-1	0	-1	0
20	1	0	-1	0
21	-1	0	1	0
22	1	0	1	0
23	0	-1	0	-1
24	0	1	0	-1
25	0	-1	0	1
26	0	1	0	1
27	0	0	0	0

Observação: \* indica os valores na forma codificada.

**Tabela 3.5** - Valores assumidos pelas variáveis no planeamento Box-Behnken.

Variável	-1	0	+1
I (A)	4,0	6,0	8,0
C <sub>s</sub> (M)	0,1	0,5	0,9
d (cm)	1,0	1,5	2,0
L (cm)	1,3	1,9	2,5

### 3.3.2 Determinação da eficiência de corrente, rendimento espaço-tempo e consumo energético

A partir das curvas de concentração em função do tempo obtidas experimentalmente para todas as condições experimentais pode-se determinar e avaliar a eficiência de corrente, o rendimento espaço-tempo e o consumo energético, os quais são parâmetros quantitativos importantes para se avaliar o desempenho do reator eletroquímico.

A eficiência de corrente expressa o rendimento de um processo baseado na carga fornecida e pode ser definida como a razão entre a quantidade de metal efetivamente depositada e a quantidade de metal que seria depositada se toda a corrente aplicada à célula fosse utilizada para a remoção do metal (dada pela Lei de Faraday). A expressão para a eficiência de corrente é dada por:

$$ECI = \frac{100 z F V}{M I} \frac{dC}{dt} \quad (3.4)$$

onde ECI é a eficiência de corrente instantânea (dada em porcentagem), no tempo  $t$  do processo, a qual depende da taxa de reação naquele instante.

O consumo energético (CE) expressa a quantidade de energia consumida para depositar uma unidade de massa do metal, (SILVA, 1996), conforme mostra a Equação 3.5.

$$CEI = \frac{2,78 \times 10^{-4} I \Delta U}{V \frac{dC}{dt}} \quad (3.5)$$

onde CEI indica o consumo energético instantâneo, ou seja, o consumo energético do processo no instante  $t$ .

O CEI pode ser obtido diretamente a partir do valor da ECI, visto que os dois parâmetros são dependentes da taxa de reação. Combinando-se então as Equações 3.4 e 3.5 obtém-se:

$$CEI = \frac{2,78 \times 10^{-2} z F \Delta U}{ECI M} \quad (3.6)$$

O consumo energético é dado em kWh kg<sup>-1</sup> e a constante 2,78 x 10<sup>-2</sup> é um fator de conversão que tem unidade de h s<sup>-1</sup>.

O rendimento espaço-tempo (Y) expressa a massa de produto por unidade de tempo que pode ser obtida por unidade de volume da célula e é dado pela Equação 3.7.

$$YI = \frac{ECIM I}{10^5 z F V_R} \quad (3.7)$$

onde YI expressa o rendimento instantâneo do reator. A constante 10<sup>5</sup> é um fator de conversão para se obter o valor de YI em kWh kg<sup>-1</sup>.

Um comportamento típico da curva de concentração de íons metálicos na solução em função do tempo obtidas experimentalmente tanto em ELF quanto em ELJ está representado na Figura 2.4, em que podem ser observadas duas regiões distintas, uma linear e outra exponencial (vide Apêndice A). Diante desta observação, determinaram-se, através de uma regressão linear dos pontos experimentais na região de taxa de reação constante (região de queda linear da concentração), os valores da eficiência de corrente, os quais são constantes nesta região e foram denominados de eficiência de corrente cinética (ECC). O ajuste para a região linear (válida para  $t < t^*$ ) foi efetuado através de uma escolha criteriosa de  $t^*$  baseada na observação visual dos gráficos de concentração-tempo. Uma vez determinados os valores de ECC, foram então calculados os valores de rendimento espaço-tempo cinético (YC) e consumo energético cinético (CEC).

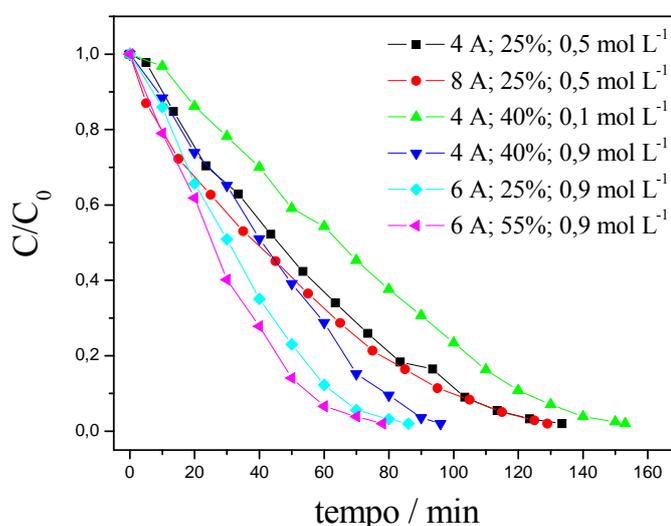
Utilizando-se os valores destas variáveis resposta e empregando-se o software Statística 6.0 obteve-se então as superfícies de resposta, através das quais foram analisados os efeitos das variáveis independentes sobre os processos estudados.

**CAPÍTULO 4****RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Neste capítulo serão apresentados os principais resultados obtidos pela metodologia apresentada no Capítulo 3. Os resultados serão apresentados e discutidos primeiramente para o processo de eletrodeposição em ELF e em seguida para ELJ. Finalmente será apresentada uma comparação do desempenho dos reatores para o processo de eletrodeposição.

**4.1. Eletrodeposição em leito fluidizado**

Na Figura 4.1 são apresentadas curvas típicas de concentração normalizada em função do tempo para algumas condições experimentais estudadas. No Apêndice 1 são apresentadas todas as curvas de concentração em função do tempo obtidas nos experimentos.



**Figura 4.1.** Concentração normalizada em função do tempo para a eletrodeposição em ELF.

$$C_0 = 500 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}.$$

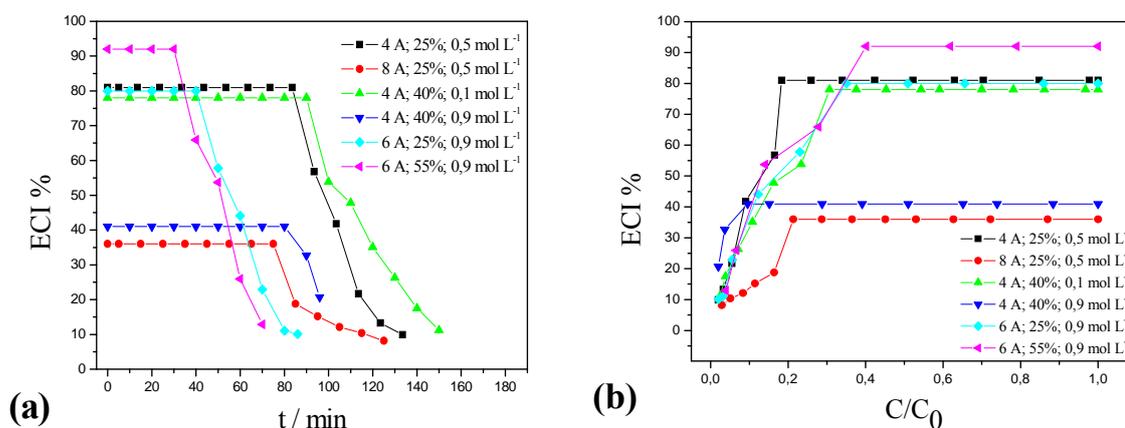
Observa-se que as curvas apresentam duas regiões distintas, sendo que a primeira ocorre em concentrações mais elevadas, apresentando um decaimento linear da concentração em função do tempo, correspondendo então a uma taxa de reação constante característica de uma cinética de pseudo ordem zero. A partir de determinado instante as

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

curvas experimentais passam a apresentar um comportamento exponencial típico de reações de pseudo-primeira ordem. Na região de taxa de reação constante o controle cinético é exercido principalmente pela transferência de elétrons. Para processos galvanostáticos, a taxa de reação constante indica que a corrente aplicada é inferior à corrente limite do processo e, conseqüentemente, a concentração superficial das espécies eletroativas disponível para a reação não exerce influência sobre o processo. A condição de concentração de íons cobre em que o processo deixa de ser controlado pela transferência de elétrons e passa a ser controlado pelo transporte de massa corresponde exatamente à condição em que a corrente aplicada passa a ser maior do que a corrente limite do processo. Neste trabalho, essa concentração em que ocorre a transição entre os dois tipos de controle cinético foi denominada de concentração de transição ( $C^*$ ). Uma vez que a concentração das espécies eletroativas na superfície do eletrodo passa a ser controlada pelo transporte de massa, observa-se então o comportamento exponencial da curva, indicando que a taxa de reação passa a ser função da concentração dos íons cobre na solução. Analisando-se as curvas da Figura 4.1, fica evidente que os parâmetros selecionados exercem grande influência sobre o comportamento das curvas.

Utilizando-se os resultados experimentais de concentração em função do tempo e as Equações 3.4 a 3.7, foram calculados os valores de eficiência de corrente, consumo energético e rendimento espaço-tempo instantâneos mostrados nas Figuras 4.2 e 4.3, respectivamente.

As Figuras 4.2 (a) e (b) mostram, respectivamente, a ECI em função do tempo e da concentração normalizada para algumas condições experimentais estudadas.

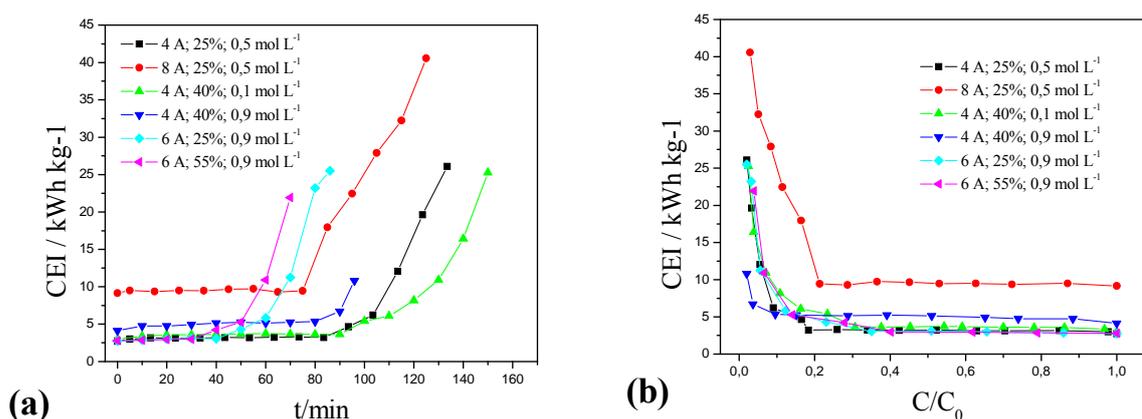


**Figura 4.2.** Eletrodeposição em ELF: (a) ECI em função do tempo; (b) ECI em função da concentração normalizada.  $C_0 = 500 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Observa-se na Figura 4.2 (a) a existência de patamares de ECI constantes, cujos valores de eficiência de corrente foram denominados de “eficiência de corrente cinética” (ECC), uma vez que a taxa de reação é controlada pela cinética intrínseca, isto é, não depende da transferência de massa. Da mesma forma que a ECC, também foram definidos YC e CEC para o “rendimento espaço-tempo cinético” e para o “consumo energético cinético”. Nota-se claramente que a ECI diminui rapidamente quando a corrente aplicada passa a ser maior do que a corrente limite e o processo controlado por transporte de massa, indicando que a partir deste momento uma parcela cada vez maior da corrente passa a ser desviada para reações paralelas, principalmente a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH). Na Figura 4.2 (b) pode ser observado claramente que a ECC depende das condições experimentais utilizadas.

De maneira geral, observa-se na Figura 4.2 que existem condições operacionais que proporcionam elevados valores de ECC, porém verifica-se também que o valor da concentração de transição depende fortemente das condições operacionais impostas ao sistema, podendo o processo operar por mais ou menos tempo em condições de maior ECC, influenciando desta forma na eficiência de corrente global do processo. Esta mesma discussão se aplica também ao consumo energético do processo mostrados na Figura 4.3, onde também é possível observar uma região CEI praticamente constante e um aumento muito rápido do seu valor após atingida a concentração de transição.



**Figura 4.3.** Eletrodeposição em ELF: (a) CEI em função do tempo; (b) CEI em função da concentração normalizada.  $C_0 = 500 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ .

Analisando-se a Figura 4.3 (a), observa-se em alguns casos que há um pequeno aumento do CEI em tempos inferiores àquele em que se atinge o controle por transferência de

## **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

massa. Uma vez que a EC é constante neste período, este pequeno aumento de CEI pode ser atribuído ao pequeno aumento do potencial de célula causando, provavelmente, pela diminuição da condutividade do eletrólito em virtude da remoção dos íons cobre. Para o cálculo da CEC foi utilizado o valor médio de potencial de célula medido durante a realização do experimento, cujos valores estão mostrados na Tabela 4.1. Após atingida a concentração de transição ocorre um rápido aumento da CEI devido principalmente à perda de eficiência de corrente do processo. De maneira geral, os valores de consumo energético para a região de controle cinético ficaram em torno de  $5 \text{ kWh kg}^{-1}$  para a maioria das condições experimentais estudadas. No entanto, devido à perda de EC, o consumo energético global será maior que  $5,0 \text{ kWh kg}^{-1}$ , sendo influenciado principalmente pelo valor da concentração de transição e pelo tempo em que o processo operará em condições desfavoráveis de controle por transporte de massa.

**Tabela 4.1** – Resultados experimentais de  $\Delta U$ , ECC, YC e CEC para a eletrodeposição de íons cobre em ELF.

EXP	I (A)	E (%)	$C_s$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	$\Delta U$ (V)	ECC (%)	YC ( $\text{kg m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ )	CEC ( $\text{kWh kg}^{-1}$ )
1	4	25	0,5	3,03	81	40,0	3,2
2	8	25	0,5	4,00	36	35,1	9,5
3	4	55	0,5	2,59	79	39,0	2,8
4	8	55	0,5	3,38	78	77,2	3,7
5	4	40	0,1	3,34	60	29,4	4,7
6	8	40	0,1	3,95	41	40,4	8,2
7	4	40	0,9	2,66	91	44,9	2,5
8	8	40	0,9	3,38	75	73,9	3,8
9	6	25	0,1	3,81	47	34,9	6,8
10	6	55	0,1	4,49	51	37,6	7,5
11	6	25	0,9	2,97	80	58,9	3,2
12	6	55	0,9	3,28	92	68,4	3,0
13	6	40	0,5	3,64	79	58,5	3,9
14	6	40	0,5	3,64	78	57,8	3,9
15	6	40	0,5	3,64	87	64,4	3,5

Utilizando-se os valores de taxa de reação constante das curvas de concentração em função do tempo obtidas experimentalmente foram então calculados os valores de ECC, YC e CEC utilizando-se as Equações 3.4, 3.7 e 3.6, respectivamente. Os

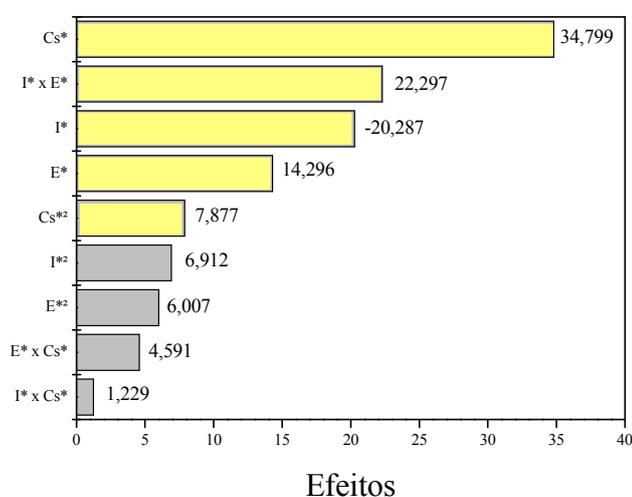
## RESULTADOS E DISCUSSÕES

resultados obtidos estão mostrados na Tabela 4.1. Nesta tabela as quatro primeiras colunas correspondem aos níveis de cada variável independente segundo um planejamento Box-Behnken de 3 fatores; as colunas subseqüentes representam as respostas desejadas. As variáveis independentes estão apresentadas na forma não-codificada para permitir melhor visualização das condições experimentais.

Os resultados apresentados na Tabela 4.1, foram analisados estatisticamente através do software Statistica 6.0 e ajustados segundo o modelo polinomial da Equação 3.1, que considera além dos efeitos individuais das variáveis, também seus efeitos quadráticos e de interação que serão apresentados ao longo da dissertação.

### 4.1.1. Eficiência de corrente cinética – ECC

Os resultados da análise estatística para ECC estão mostrados nas Tabelas A.2.1 e A.2.2 do Apêndice 2. Na Figura 4.4 é mostrado um diagrama de Pareto em que estão destacados em amarelo os efeitos significativos das variáveis estudadas sobre a ECC.



**Figura 4.4.** Diagrama de Pareto dos efeitos sobre a ECC para eletrodeposição em ELF.

Analisando-se a Figura 4.4 para um grau de significância de 5%, obtêm-se um valor de  $R^2 = 0,96914$ ; porém, constata-se que nem todos os efeitos foram estatisticamente significativos. Considerando-se apenas os efeitos significativos obtêm-se um valor de  $R^2$  igual a 0,90435, denotando uma boa concordância entre os valores experimentais e previstos pelo modelo. Observa-se que os efeitos de interação da concentração de eletrólito suporte tanto com a expansão quanto com a corrente foram muito pouco significativos e que os efeitos

quadráticos da corrente e da expansão também não tiveram relevância estatística. Por outro lado, constata-se que o efeito linear da concentração de eletrólito suporte sobre o processo foi bastante superior ao do segundo efeito significativo, ou seja, ao efeito da interação I x E. A expansão teve um efeito menos impactante sobre a ECC, indicando que o aumento da expansão não causa uma melhoria tão expressiva do transporte de massa nesta região de controle cinético, indicando então que a corrente é o fator preponderante para obter-se uma melhoria mais efetiva da ECC.

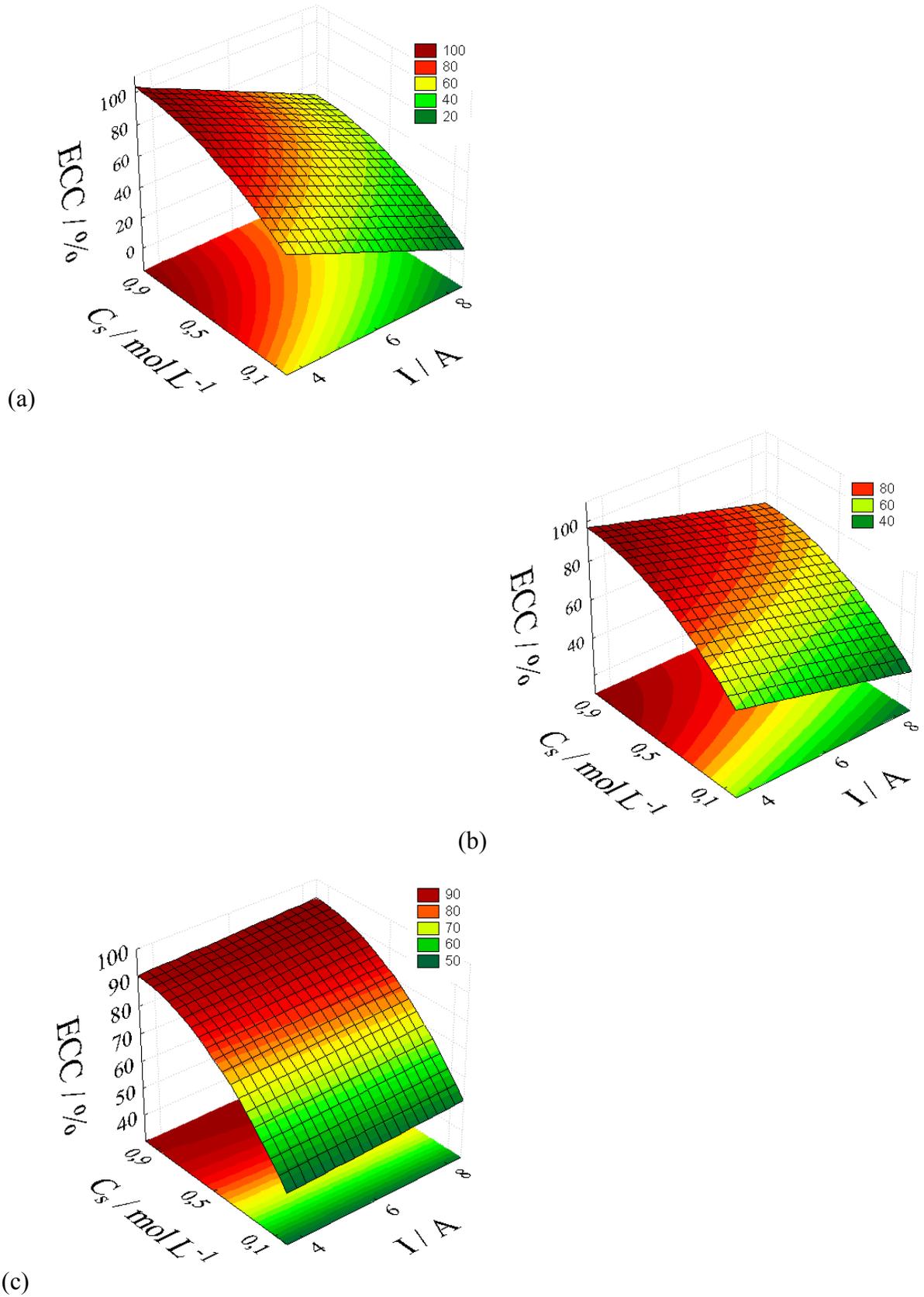
Considerando-se apenas os efeitos significativos, foram determinados estatisticamente os coeficientes de regressão mostrados na Tabela A.2.1 para o modelo polinomial da Equação 3.1. O modelo ajustado para a ECC está representado na Equação 4.1.

$$ECC = 67,48 - 10,14.I^* + 7,15.E^* + 17,40.C_s^* - 3,94.C_s^{2*} + 11,15.I.E^* \quad (4.1)$$

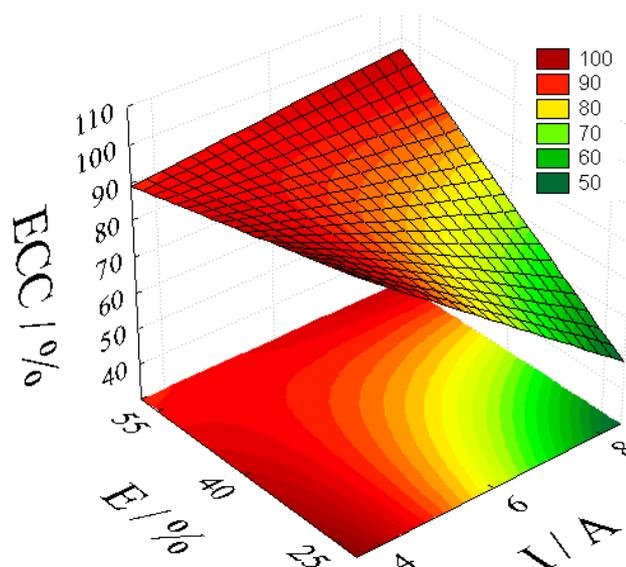
Analisando-se a Equação 4.1 verifica-se que o aumento da concentração de eletrólito suporte e da expansão e a diminuição da corrente elétrica agem no sentido de melhorar a ECC.

Considerando-se os efeitos significativos e a Equação 4.1 foram então construídas as superfícies de resposta visando analisar melhor o efeito de cada variável sobre a ECC e também definir as condições experimentais que definem as condições ótimas de operação.

Na Figura 4.5 são mostradas as superfícies de resposta da ECC em função da concentração de eletrólito suporte e da corrente aplicada, para os três níveis de expansão estudados. Observa-se que para todos os níveis de expansão, o aumento da concentração de eletrólito provoca um aumento da ECC, sendo este efeito mais pronunciado para a expansão de 55%. Quanto ao efeito da corrente, verifica-se que para expansões de 25% e 40% seu aumento ocasiona uma diminuição da ECC, porém para a expansão de 55% o aumento da corrente não teve influência sobre a ECC. Estes fatos evidenciam a existência do efeito de interação entre as variáveis I e E apontado anteriormente na Tabela 4.2. Este efeito de interação pode ser melhor visualizado na Figura 4.6, onde verifica-se que para o menor valor de corrente (4,0 A) o aumento da expansão praticamente não causa melhoria da ECC; no entanto, o aumento da expansão ocasiona um aumento cada vez mais significativo da ECC quando são aplicadas correntes de 6,0 A e 8,0 A, respectivamente. O comportamento das superfícies de resposta de ECC em função de I e E para as condições de  $C_s$  de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $0,9 \text{ mol L}^{-1}$  são semelhantes àquele mostrado na Figura 4.6.



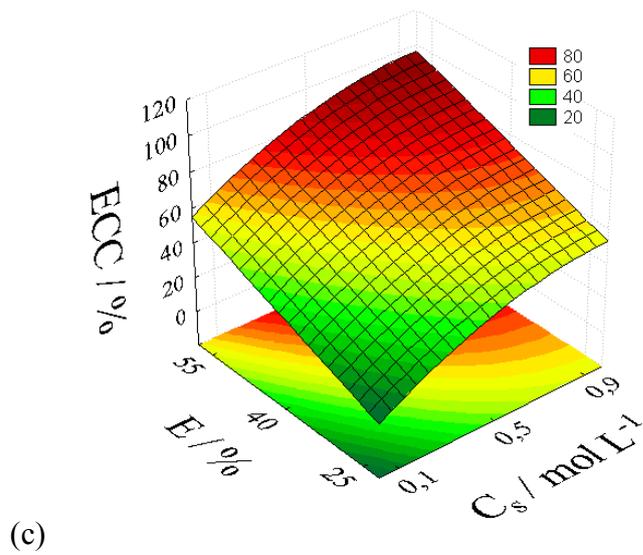
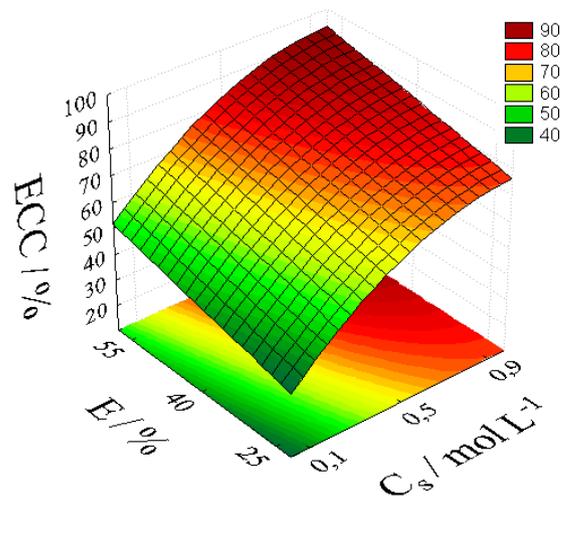
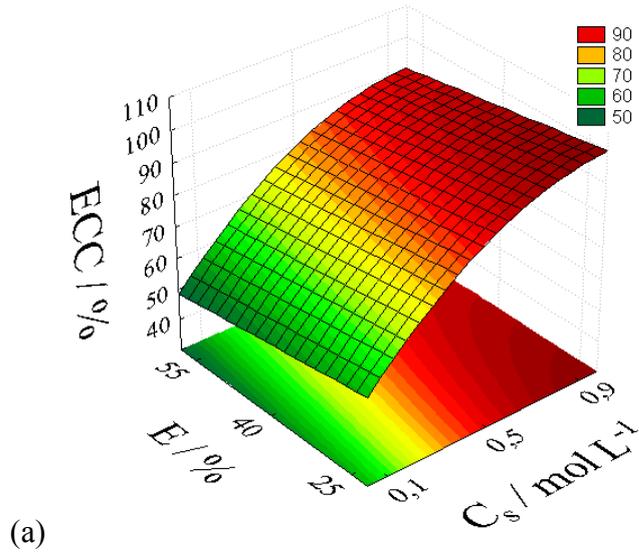
**Figura 4.5** - ECC em função de  $C_s$  e  $I$  para eletrodeposição em ELF. (a)  $E = 25\%$ ; (b)  $E = 40\%$ ; (c)  $E = 55\%$ .



**Figura 4.6** - ECC em função de I e E em ELF.  $C_s = 0,9 \text{ mol L}^{-1}$ .

Na Figura 4.7 são mostradas as superfícies de resposta da ECC em função de E e  $C_s$  para as três condições de corrente estudadas. Analisando-se esta figura verifica-se que quanto mais condutivo for o eletrólito, ou seja, quanto maior for a concentração de eletrólito suporte, maiores serão os valores de ECC obtidos. Verifica-se também que para valores menores de corrente elétrica e expansão obtêm-se os melhores valores de ECC. Em casos de situações em que o efluente real possua uma baixa condutividade, uma alternativa ao uso de uma quantidade excessiva de eletrólito suporte visando obterem-se valores mais elevados de ECC seria então o uso de baixas correntes ou então valores de correntes mais elevadas, porém com maiores expansões do leito fluidizado, como pode ser constatado na Figura 4.6.

O aumento da expansão do leito fluidizado pode agir sobre a eficiência de corrente do processo em dois sentidos opostos, sendo um deles na melhoria do ECC devido ao aumento do coeficiente de transporte de massa decorrente da utilização de maiores velocidades de escoamento. Por outro lado, o aumento da expansão causa uma diminuição da condutividade da fase sólida que compõe o leito de partículas fluidizadas, acarretando em um perfil de sobrepotencial bastante acentuado que levaria à ocorrência de sobrepotenciais muito negativos na região próxima ao contra-eletródo e que favoreceria a RDH, enquanto uma grande parte do leito próxima ao alimentador de corrente poderia apresentar uma baixa atividade eletroquímica, até mesmo exibindo zonas de dissolução anódica do metal eletrodepositado (Ponte e Gubulin, 1993).



**Figura 4.7** - ECC em função de  $C_s$  e  $E$  para eletrodeposição em ELF. (a)  $I = 4,0$  A; (b)  $I = 6,0$  A; (c)  $I = 8,0$  A.

No caso do aumento da expansão para valores de até 55%, que corresponde ao valor máximo estudado neste trabalho, houve apenas uma melhoria da ECC com o aumento da expansão, conforme pode ser constatado na Figura 4.6, indicando que o efeito ruim da diminuição da condutividade da fase sólida não foi preponderante sobre o processo. O aumento da corrente aplicada, além de diminuir zonas inativas ou de dissolução anódica no interior do eletrodo deve necessariamente ser acompanhado por uma melhoria do coeficiente de transporte de massa a fim de evitar que seu valor seja maior do que o da corrente limite, o que causaria uma diminuição da ECC. Assim, para a corrente de 4,0 A, o comportamento da superfície de resposta da Figura 4.6 pode ser explicado pelo fato de que o processo já se encontra controlado pela transferência de elétrons, sendo assim, o aumento do coeficiente de transporte de massa de corrente do aumento da expansão não teve efeito sobre o processo. Quando aumenta-se a corrente para 6,0 ou 8,0 A, estes seriam valores maiores que a corrente limite e então o aumento da expansão causa a melhoria da ECC do processo observada. É importante salientar também que a grande melhoria do processo causada pelo aumento da concentração do eletrólito suporte se deve à diminuição da diferença das condutividades entre as fases sólida e líquida, que causam uma melhor distribuição de sobrepotenciais e de corrente no interior do eletrodo poroso (Beenackers *et al.*, 1977; Volkman, 1979). Este efeito de  $C_s$  e  $E$  pode ser melhor observado na Figura 4.7 (c).

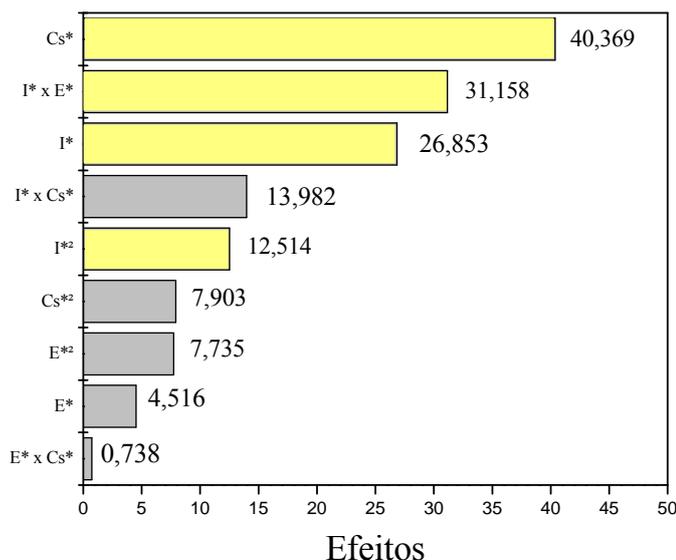
#### **4.1.2 Rendimento espaço-tempo cinético – YC**

Os resultados da análise estatística para YC estão mostrados nas Tabelas A.2.3 e A.2.4 do Apêndice 2. No diagrama de Pareto da Figura 4.8 estão mostrados os valores de todos os efeitos possíveis para um planejamento experimental do tipo Box-Behnken de 3 níveis e 3 fatores, sendo que os valores destacados em amarelo correspondem àqueles em que houve significância estatística. Através dos valores dos efeitos mostrados nesta figura foi possível analisar aqueles mais e menos significativos sobre o processo. Ao contrário do que foi observado para a ECC, verificou-se que a expansão isoladamente não exerce influência sobre o YC, porém há um efeito de interação bastante significativo desta variável com a corrente. Também foi observado que o efeito quadrático da concentração de eletrólito suporte não foi significativo na análise do rendimento.

Selecionou-se da Tabela 4.3 os parâmetros que foram apontados como significativos e procedeu-se a uma nova análise estatística, novamente considerando o nível

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

de significancia de 5%. O valor de  $R^2$  obtido foi de 0,85494, significando que aproximadamente 85% dos pontos experimentais podem ser previstos pelo modelo. Este valor é relativamente baixo, porém ponderando-se a complexidade do sistema estudado, pode ser considerado aceitável. Observa-se que o efeito da concentração do eletrólito suporte é o mais significativo com relação ao YC. A corrente também apresenta efeito significativo, porém bem menor do que a concentração de eletrólito suporte.



**Figura 4.8** - Diagrama de Pareto dos efeitos sobre YC para eletrodeposição em ELF.

Após o ajuste estatístico dos dados experimentais e a obtenção dos coeficientes de regressão, obteve-se a Equação 4.2, considerando-se apenas os efeitos significativos.

$$YC = 75,14 + 13,43 I^* + 6,26 I^{*2} + 20,18 C_s^* + 15,58 I^* E^* \quad (4.2)$$

Nesta equação verifica-se que o aumento da concentração de eletrólito suporte sempre age no sentido de aumentar o rendimento, enquanto que a corrente aplicada exerce uma influência muito mais complexa.

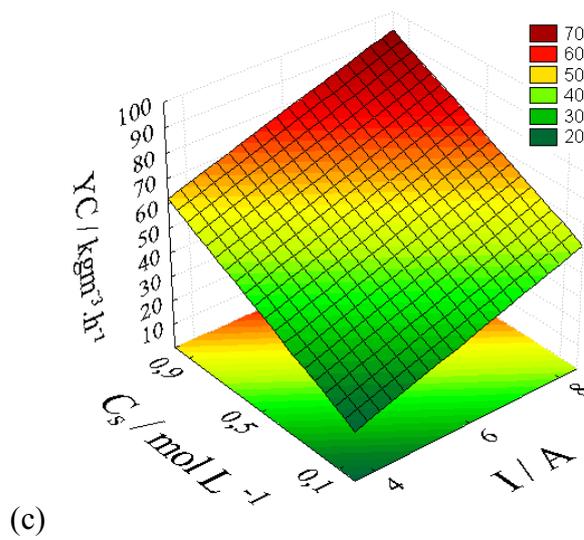
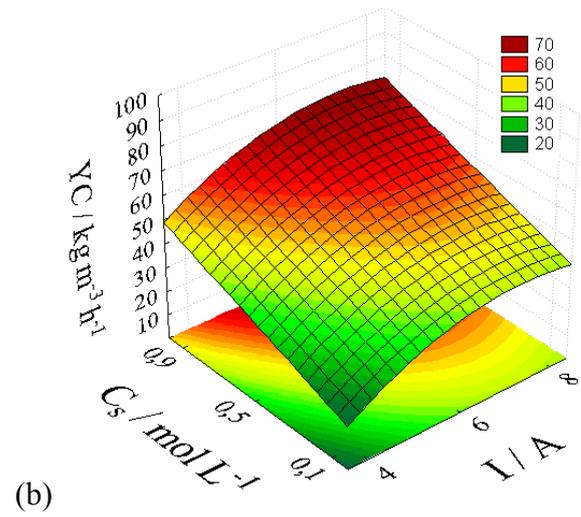
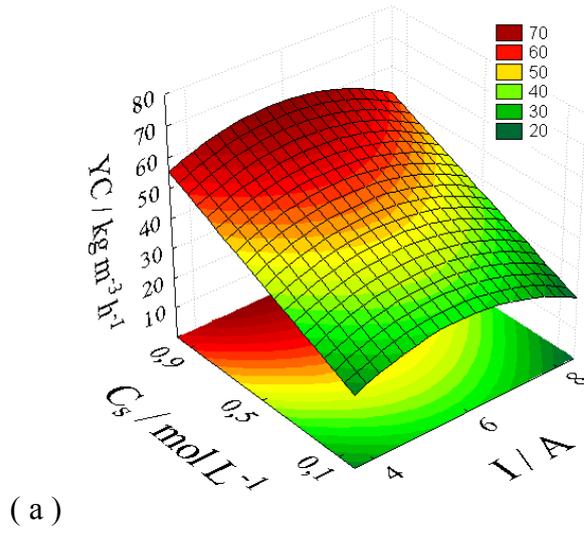
Na Figura 4.9 são apresentadas as superfícies de respostas de YC em função da concentração de eletrólito suporte e da corrente aplicada para expansões de 25%; 40% e 55%, respectivamente. Nesta figura observa-se o aumento da concentração de eletrólito suporte gera um grande aumento de YC para todas as condições de expansão e corrente estudadas. Com relação à corrente, seria esperado que seu aumento proporcionasse em todos os casos um

aumento do rendimento, uma vez que mais elétrons (“reagentes” das reações eletroquímicas) são fornecidos ao sistema. No entanto, verifica-se que no caso de uma expansão de 25% mostrada na Figura 4.9 (a), um aumento da corrente para valores maiores que 6,0 A causa uma diminuição do rendimento que pode ser atribuído à forte diminuição da ECC observada na Figura 4.5 (a), indicando assim que, nesta situação específica, a taxa de reação de desprendimento de hidrogênio (RDH), principalmente, é favorecida e sobrepõe a taxa de eletrodeposição de íons cobre e, conseqüentemente, o rendimento decresce. Quando se aumenta a expansão ocorre um aumento do coeficiente de transporte de massa,  $k_m$ , aumentando assim a concentração de íons cobre na superfície do eletrodo e fazendo com que a taxa da RDH seja inferior à taxa de eletrodeposição, explicando assim o comportamento das superfícies de resposta mostradas nas Figuras 4.9 (b) e (c). Esse comportamento de YC com relação à corrente e à expansão evidencia o efeito de interação entre essas duas variáveis independentes e pode ser melhor visualizado na Figura 4.10.

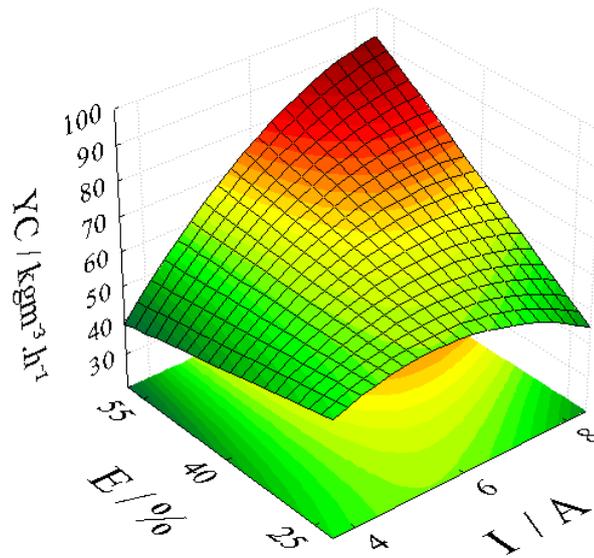
A Figura 4.10 mostra a superfície de resposta para YC em função de E e I considerando-se  $C_s = 0,9 \text{ mol L}^{-1}$ . As superfícies de resposta para as demais concentrações de eletrólito suporte apresentam a mesma morfologia, porém a superfície está deslocada para valores menores de YC. Analisando-se esta figura é possível observar claramente o efeito do termo quadrático da corrente em condições de menor expansão do leito; esta curvatura não muito acentuada, mas permite observar que no caso de expansões menores que 40% os melhores valores de YC são obtidos aplicando-se valores de corrente em torno de 6,0 A, enquanto que em expansões maiores que 40% o efeito benéfico do aumento do transporte de massa permite trabalhar com correntes maiores sem perda de eficiência de corrente (vide Figura 4.6) e proporcionando um elevado rendimento.

Um ponto interessante de se analisar é que, observando-se a superfície de resposta da Figura 4.6 isoladamente, verificam-se duas condições ótimas que maximizam a ECC: 1) baixas correntes para qualquer expansão e 2) correntes e expansões elevadas. No entanto, analisando-se o rendimento, verifica-se que apenas a condição de elevadas correntes e expansões maximizam simultaneamente a ECC e a YCC.

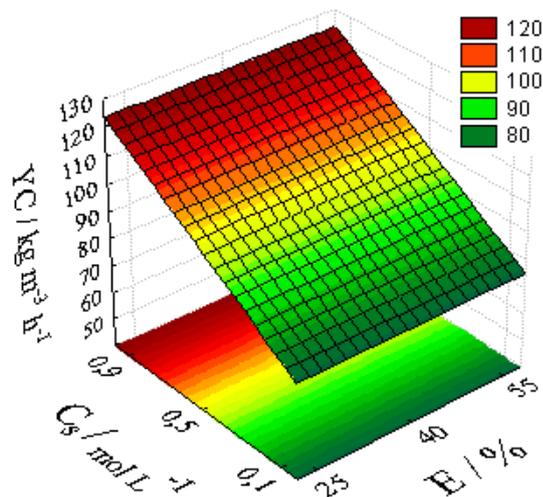
Finalmente, na Figura 4.11 é mostrada a superfície de resposta de YC em função de  $C_s$  e E apenas para ilustrar que não houve efeito do termo linear da expansão sobre o processo de eletrodeposição. Também fica evidente mais uma vez nesta figura a grande influencia que  $C_s$  exerce sobre o processo devido aos mesmos motivos descritos anteriormente para a ECC.



**Figura 4.9** - YC em função de I e  $C_s$  para eletrodeposição em ELF. (a)  $E = 25\%$ ; (b)  $E = 40\%$ ; (c)  $E = 55\%$ .



**Figura 4.10.** YC em função de I e E para eletrodeposição em ELF.  $C_s = 0,9 \text{ mol L}^{-1}$ .

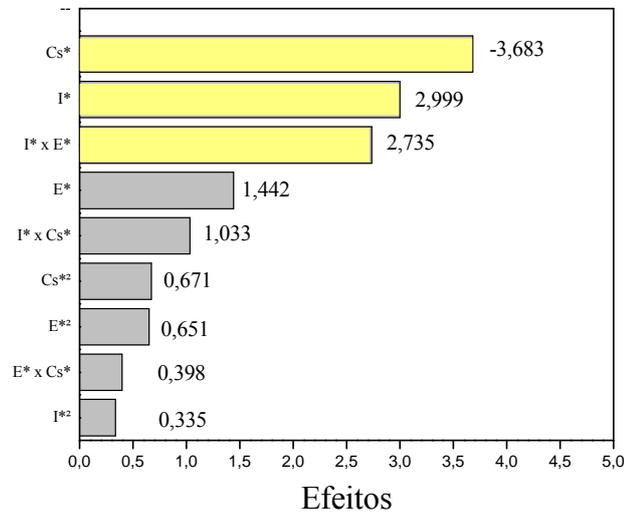


**Figura 4.11** - YC em função de  $C_s$  e E.  $I = 8,0 \text{ A}$ .

#### 4.1.3. Consumo energético cinético – CEC

Os resultados da análise estatística para CEC estão mostrados nas Tabelas A.2.5 e A.2.6 do Apêndice 2. No diagrama de Pareto da Figura 4.12 são apresentados todos os efeitos individuais das variáveis, os efeitos quadráticos e de interação para CEC. Os efeitos significativos estão destacados em amarelo. Nota-se nesta figura que a maioria dos efeitos não foram significativos sobre a CEC. Observando-se a Tabela A.2.5 é possível verificar que o efeito da interação da corrente com a expansão, apesar de ser apontado como não significativo, apresenta um valor p apenas ligeiramente superior a 0,05 e por esta razão e visando obter-se um valor de  $R^2$  melhor, optou-se por mantê-lo no modelo. Constata-se mais uma vez que o

efeito linear da concentração de eletrólito suporte foi o mais importante, porém, ao contrário da ECC e do YC, seu efeito estimado não é tão superior ao da corrente elétrica aplicada.



**Figura 4.12** - Diagrama de Pareto dos efeitos sobre CEC para eletrodeposição em ELF.

Considerando-se apenas os efeitos significativos apontados na Figura 4.8 obtém-se um valor para o coeficiente de correlação bastante baixo ( $R^2 = 0,77314$ ), devido principalmente ao elevado valor do erro (Tabela A.2.6), ou seja, o desvio em torno da média para esse sistema, considerando-se o CEC, é bastante elevado. No entanto, a análise estatística pode ser usada satisfatoriamente para uma análise qualitativa da influência das variáveis estudadas sobre o processo de eletrodeposição em ELF. Quanto ao valor do CEC pode-se observar na Tabela 4.1 que na maioria dos casos seu valor foi inferior a  $5,0 \text{ kWh kg}^{-1}$ . Esse baixo valor de CEC demonstra a viabilidade em termos de consumo energético de se utilizar o processo eletroquímico para a remoção de íons metálicos.

O valor do CEC pode ser estimado pela Equação 4.3 em que foram utilizados apenas os coeficientes de correlação dos efeitos significativos mostrados na Tabela A.2.5. Verifica-se nesta equação que enquanto o aumento da corrente atua no sentido de aumentar o CEC, o aumento de  $C_s$  age no sentido oposto, ou seja, causa uma diminuição do CEC.

$$\text{CEC} = 4,89 + 1,50 I^* - 1,84 C_s^* - 1,37 I^* E^* \quad (4.3)$$

Com base nos dados experimentais e no modelo estatístico proposto foi possível construir as superfícies de resposta e assim avaliar o comportamento do CEC em

## ***RESULTADOS E DISCUSSÕES***

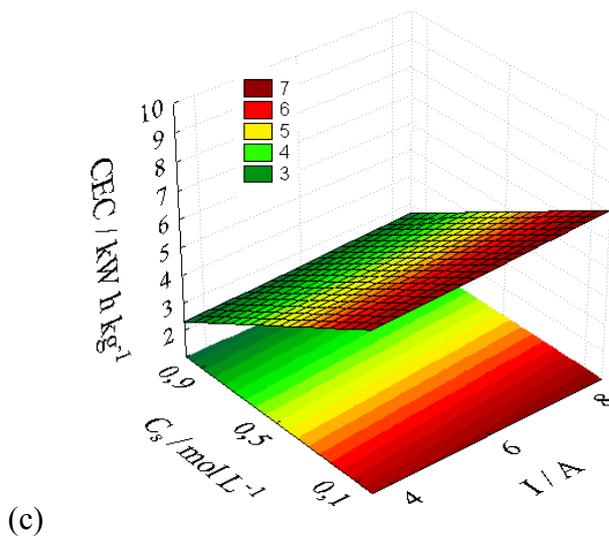
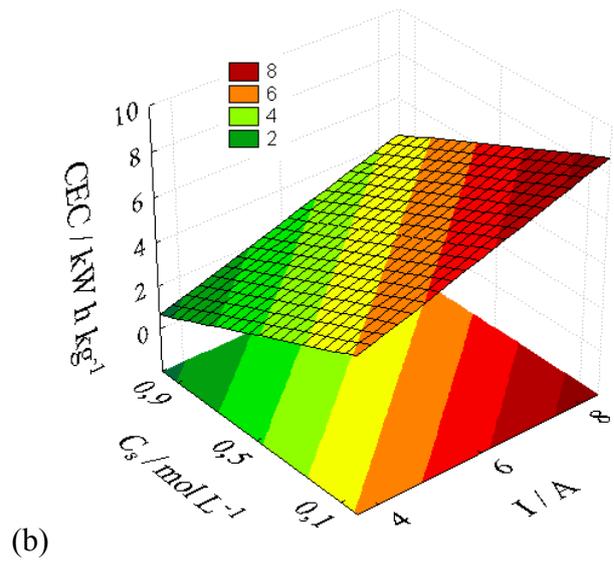
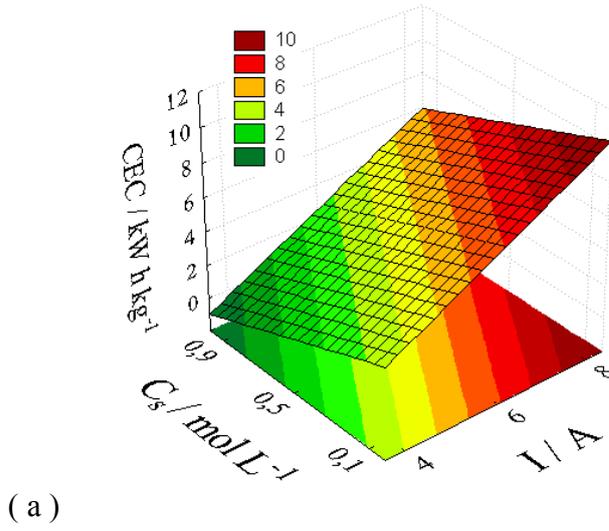
---

função das variáveis estudadas. Na Figura 4.13 é mostrado o comportamento do CEC em função da corrente aplicada e da concentração de eletrólito suporte para os diferentes níveis de expansão estudados. Nota-se, como esperado, que o CEC aumenta com o aumento da corrente aplicada para o caso de expansões de 25% e 40%, sendo interessante que no caso da expansão de 55% a corrente praticamente não teve efeito sobre o CEC para quaisquer das concentrações de eletrólito suporte utilizada. Este comportamento é o oposto àquele observado para a ECC mostrado nas superfícies de resposta da Figura 4.5. Assim sendo, esta análise poderia sugerir que os níveis das variáveis que levam a um maior valor de ECC também levariam a um menor consumo energético, porém o potencial de célula também deve ser considerado nesta análise.

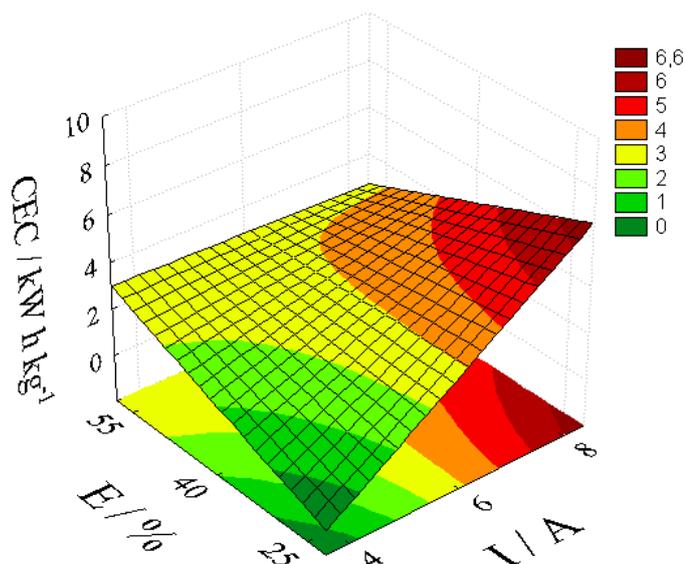
O comportamento das superfícies de resposta da Figura 4.13 indicam o efeito de interação entre as variáveis I e E, como pode ser melhor observado na Figura 4.14, em que é mostrada a superfície de resposta da CEC em função destas variáveis, considerando-se a concentração de eletrólito suporte de  $0,9 \text{ mol L}^{-1}$ , em que são obtidos os menores valores de CEC. Para valores de  $C_s$  menores que  $0,9 \text{ mol L}^{-1}$  a morfologia da superfície de resposta não muda, porém os valores de CEC aumentam.

Em todos os casos é possível observar que a variável que mais afeta o CEC é a concentração de eletrólito suporte devido principalmente à sua influência sobre a ECC e sobre o potencial de célula. Soluções de eletrólito suporte mais concentradas possuem condutividades elevadas e levam o sistema a apresentar menor potencial de célula, fazendo com que o CEC diminua; no entanto, o aumento da concentração de eletrólito suporte tem um efeito muito mais pronunciado sobre a ECC, fazendo com que o processo se torne mais eficiente e, conseqüentemente, apresente um CEC menor, conforme pode ser constatado na Figura 4.5.

Finalmente, verifica-se que os menores valores de consumo energético são obtidos em condições de maior concentração de eletrólito suporte, menor corrente e menor expansão do leito. No entanto, verificou-se anteriormente que, com exceção da concentração de eletrólito suporte, essas condições não são as mesmas que otimizam a ECC e o YC. As condições que otimizam simultaneamente estas duas variáveis foram a de maior corrente e maior expansão; porém, observando-se a Figura 4.5 verifica-se que para a condição de maior expansão e maior corrente o consumo energético está entre  $3,0$  e  $4,0 \text{ kWh kg}^{-1}$ , sendo um valor bastante aceitável e que justifica a utilização destas condições experimentais considerando que elas proporcionam um aumento bastante significativo do rendimento com apenas um pequeno aumento do consumo energético.



**Figura 4.13** - CEC em função de  $I$  e  $C_s$  para eletrodeposição em ELF. (a)  $E = 25\%$ ; (b)  $E = 40\%$  e (c)  $E = 55\%$ .



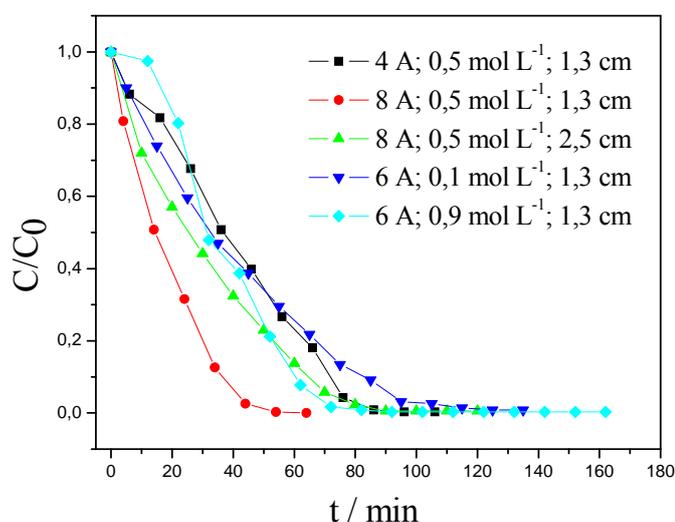
**Figura 4.14** - CEC em função de I e E para eletrodeposição em ELF.  $C_s = 0,9 \text{ mol L}^{-1}$ .

Com relação à utilização das Equações 4.1, 4.2 e 4.3 para o cálculo de ECC, YC e CEC para o processo de eletrodeposição em ELF, pode-se observar pelos gráficos de valores preditos pelo modelo em função dos valores experimentais apresentados no Apêndice C, que para as três variáveis resposta estudadas a maioria dos pontos estão próximos à reta de 45°, indicando então que a maioria dos valores experimentais de ECC podem ser satisfatoriamente previstos pelo modelo. No caso da ECC, os desvios máximos dos valores calculados com relação aos valores experimentais foi de 10%, enquanto que para a YC e CEC estes desvios foram da ordem de 15%. Apesar destes desvios se refletirem em valores relativamente baixos de  $R^2$  (0,90435; 0,85494 e 0,77314 para ECC, YC e CEC, respectivamente), estes valores são aceitáveis considerando a complexidade do processo e permitiram uma análise qualitativa adequada das variáveis por meio da metodologia de superfícies de resposta.

Finalmente, com relação à validade do modelo polinomial proposto, são mostrados no Apêndice 3, gráficos da distribuição dos resíduos em função dos valores observados de ECC, YC e CEC. Constata-se que em todos os casos os resíduos estão aleatoriamente dispostos nestes gráficos, ou seja, nenhuma tendência é observada, o que permite afirmar que o modelo proposto é adequado para representar estatisticamente os dados experimentais.

### 4.2 Eletrodeposição em leito de jorro

A Figura 4.15 mostra alguns resultados típicos de curvas de concentração normalizada em função do tempo obtidas nos experimentos de eletrodeposição de cobre no reator de leito de jorro. Verificou-se que em todos os casos o processo de eletrodeposição foi eficaz para a remoção de praticamente todo o cobre da solução, sendo que a concentração final em todos os casos foi menor do que  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  que é o limite máximo permitido pelo CONAMA para descarte em rede de esgoto.



**Figura 4.15** - Concentração normalizada em função do tempo para eletrodeposição em ELJ.

$$C_0 = 1000 \text{ mg L}^{-1}, d = 1,5 \text{ cm.}$$

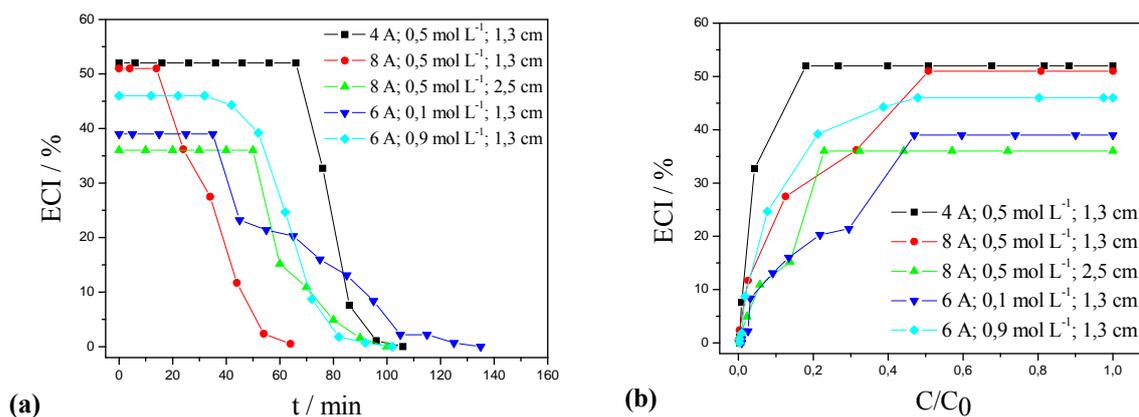
Como no caso do ELF, observam-se novamente duas regiões distintas, sendo uma de queda linear da concentração correspondente a uma cinética de pseudo ordem zero em que o controle cinético se dá pela transferência de elétrons e outra região em que ocorre uma queda exponencial da concentração nos instantes finais do experimento correspondente a uma cinética de pseudo-primeira ordem (controle por transferência de massa). Constata-se também que as condições de corrente, concentração de eletrólito suporte e espessura do eletrodo também exerceram influência sobre a cinética do processo e sobre o valor da concentração de transição. Porém, é interessante notar que para o ELJ a concentração de transição é menor do que aquela observada para o ELF, indicando que a corrente limite no caso do ELJ é maior, fazendo então com que o processo pudesse operar em quase todo o tempo operacional sob condições de controle

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

por transferência de elétrons, uma vez que a região exponencial é bastante pequena, como se pode constatar analisando-se as Figuras 4.15.

Aplicando-se a Equação 3.4 calculou-se a eficiência de corrente instantânea em função do tempo e da concentração normalizada, cujos resultados são mostrados nas Figuras 4.16 (a) e (b), respectivamente.

Nas curvas de ECI em função do tempo é possível observar os patamares de eficiência constante que correspondem aos períodos de taxa de reação constante em que a queda de concentração em função do tempo é linear e não depende da concentração de íons na solução (ECC). Na Figura 4.16 (b) verifica-se que a concentração de transição é fortemente dependente das condições experimentais impostas, sendo que depois de atingido o controle por transferência de massa, o valor da ECI diminui rapidamente, podendo o processo operar por mais ou menos tempo em condições de ECC.



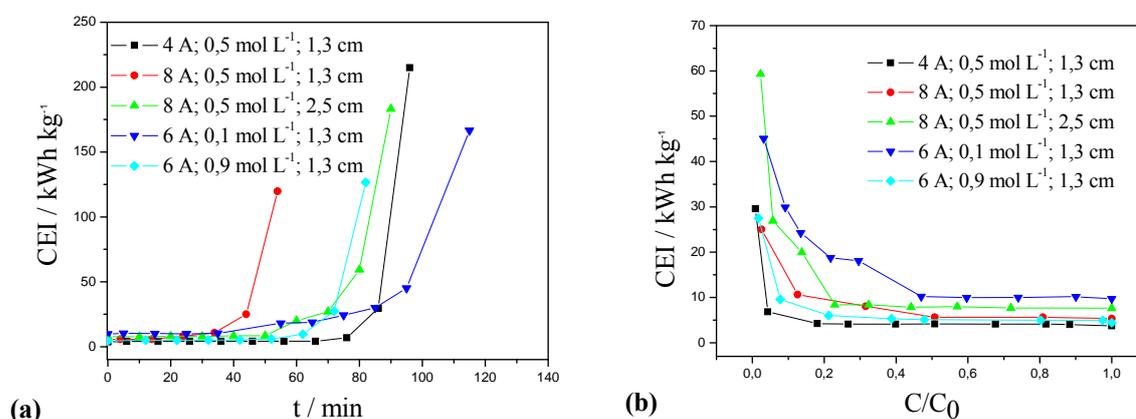
**Figura 4.16** – Eletrodeposição em ELJ: (a) ECI em função do tempo; (b) ECI em função da concentração normalizada.  $C_0 = 1000 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $d = 1,5 \text{ cm}$ .

Observando as Figuras 4.16 (a) e (b) verificam-se duas regiões distintas, uma de EC constante, que corresponde àquela em que a taxa de reação é constante, e outra onde EC diminui rapidamente devido à diminuição da concentração de íons cobre. Nessa região, o processo passa a ser controlado pelo transporte de massa e a taxa de reação passa a ser função da concentração de cobre. A condição em que a EC de corrente deixa de ser constante e passa a diminuir é denominada concentração de transição, ou seja, é um valor de concentração em que a corrente aplicada torna-se superior à corrente limite do processo. Utilizando-se os dados de ECI e potencial de célula medido foram calculados os valores de CEI pela Equação 3.6. Esses resultados são mostrados na Figura 4.17 (a) e (b), em que são apresentadas as curvas de CEI

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

em função do tempo e da concentração normalizada, respectivamente. Cabe informar que as curvas de YI em função do tempo e da concentração apresentam o mesmo comportamento daquelas apresentadas para a ECI, sendo que as mesmas discussões são válidas para esta variável dependente.

Conforme pode ser constatado da análise da Figura 4.17, o comportamento das curvas de ECI em função do tempo e da concentração normalizada indicam um comportamento oposto ao daqueles apresentados pela curva de ECI, isto é, condições operacionais em que se obtêm valores elevados de ECI acarretam em menores valores de consumo energético. Também fica claro nesta figura que a eficiência de corrente é o fator preponderante sobre o consumo energético, tendo o potencial de célula uma contribuição menor sobre o valor da ECI para as condições experimentais estudadas.



**Figura 4.17** – Eletrodeposição em ELJ: (a) CEI em função do tempo; (b) CEI em função da concentração normalizada.  $C_0 = 1000 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $d = 1,5 \text{ cm}$ .

Observa-se na Figura 4.17 uma primeira região nas condições de concentração mais elevada em que o pequeno aumento do CEI pode ser atribuído ao aumento do potencial de célula devido à perda de condutividade da solução decorrente da remoção dos íons cobre. De maneira geral, o CE nestas condições está abaixo de  $10 \text{ kWh kg}^{-1}$ , o que pode ser considerado um valor bastante satisfatório e que pode ser significativamente melhorado através do estabelecimento de condições experimentais que levem a um aumento da ECI na região de controle cinético. Após atingida a concentração de transição, o consumo energético aumenta rapidamente devido principalmente à perda de EC nas condições de processo controlado por transporte de massa. Uma vez que o CEI aumenta rapidamente após atingir-se a concentração de transição, é desejável um processo que possa trabalhar o máximo possível

## ***RESULTADOS E DISCUSSÕES***

---

na condição de controle cinético em que o CEI é menor, assim, o consumo energético global será minimizado. No caso do consumo energético, para o cálculo do valor de CEC pela Equação 3.6, utilizado no estudo estatístico, foi empregado o valor de ECC e o valor de  $\Delta U$  médio calculado pela média aritmética dos valores de potencial de célula observados para a região de concentrações maiores que a da concentração de transição.

A Tabela 4.2 apresenta os valores referentes à eficiência de corrente, rendimento espaço-tempo e consumo energético cinético, calculados pelas Equações 3.4 a 3.10, respectivamente. Nesta tabela também são mostrados os valores de potencial de célula médio usados no cálculo do CEC. O valor de  $\Delta U$  mostrado na tabela foi calculado pela média aritmética dos valores medidos para concentrações maiores que  $C^*$ , que corresponde à região de controle cinético intrínseco.

Os efeitos estatísticos de cinco variáveis (corrente, concentração de eletrólito suporte, distância do canal central e espessura do eletrodo) foram estudados segundo o planejamento fatorial de 4 níveis e 3 fatores mostrado no capítulo anterior. As variáveis dependentes são apresentadas na Tabela 4.2 na forma não-codificada para melhor visualização dos experimentos realizados, sendo as primeiras cinco colunas os respectivos níveis de cada variável dependente e as subseqüentes representam as respostas desejadas.

Verifica-se na Tabela 4.2 que as eficiências de corrente foram, de maneira geral, muito baixas, sendo que o maior valor obtido foi de 57% para a ECC, indicando então que as variáveis estudadas podem ser otimizadas de maneira a melhorar significativamente a eficácia do processo. De qualquer maneira, mesmo diante dos valores baixos de EC, os valores de rendimento espaço-tempo podem ser considerados elevados e em muitos casos com consumos energéticos inferiores a  $10 \text{ kWh kg}^{-1}$ . Diante destes resultados, foram construídas superfícies de resposta para as três variáveis dependentes estudadas de maneira a verificar a influência de cada uma sobre o processo, facilitando assim o entendimento dos parâmetros operacionais mais importantes e que devem ser otimizados de maneira a se obter os melhores valores de EC e Y aliados com os menores valores de CE.

Os resultados apresentados na Tabela 4.2 foram analisados estatisticamente utilizando-se o software Statistica 6.0 e ajustados segundo o modelo polinomial da Equação 3.1, que considera além dos efeitos individuais das variáveis, também seus efeitos quadráticos e de interação. Através do tratamento estatístico verificou-se que a variável distância do canal central não exerceu influencia sobre o processo, para nenhuma variável resposta. Portanto, essa

**RESULTADOS E DISCUSSÕES**

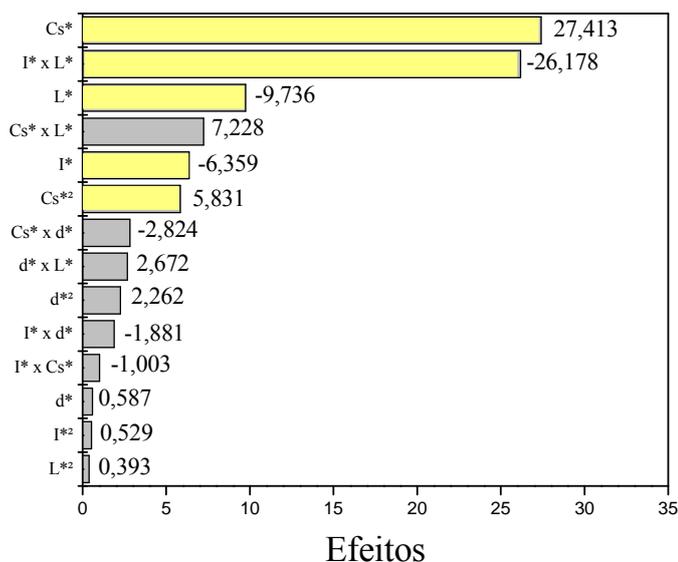
variável, a qual tem influência direta sobre a taxa de circulação das partículas pelo canal de jorro, não foi considerada na análise das superfícies de resposta.

**Tabela 4.2** – Resultados experimentais de  $\Delta U$ , ECC, YC e CEC para a eletrodeposição de íons cobre em ELJ.

EXP	I (A)	$C_s$ (mol L <sup>-1</sup> )	d (cm)	L (cm)	$\Delta U$ (V)	ECC (%)	YC (kg m <sup>-3</sup> h <sup>-1</sup> )	CEC (kWh kg <sup>-1</sup> )
1	4	0,1	1,5	1,9	3,75	22	11,5	14,2
2	8	0,1	1,5	1,9	5,26	16	16,3	28,3
3	4	0,9	1,5	1,9	2,57	49	25,5	4,4
4	8	0,9	1,5	1,9	3,10	41	42,1	6,5
5	6	0,5	1	1,3	3,22	41	46,3	6,7
6	6	0,5	2	1,3	3,12	44	49,6	6,0
7	6	0,5	1	2,5	3,18	25	14,7	10,8
8	6	0,5	2	2,5	3,12	33	19,6	7,9
9	6	0,5	1,5	1,9	3,41	32	25,0	9,0
10	4	0,5	1,5	1,3	2,64	30	23,1	7,3
11	8	0,5	1,5	1,3	3,40	57	86,1	5,1
12	4	0,5	1,5	2,5	2,70	47	18,6	4,8
13	8	0,5	1,5	2,5	3,44	21	16,7	13,7
14	6	0,1	1	1,9	5,15	15	11,7	28,8
15	6	0,9	1	1,9	2,77	45	35,3	5,2
16	6	0,1	2	1,9	4,38	21	16,2	17,7
17	6	0,9	2	1,9	2,87	45	35,4	5,3
18	6	0,5	1,5	1,9	3,28	41	31,8	6,8
19	4	0,5	1	1,9	2,80	46	24,0	5,1
20	8	0,5	1	1,9	3,36	36	37,9	7,8
21	4	0,5	2	1,9	2,86	41	21,4	5,8
22	8	0,5	2	1,9	3,26	28	28,8	9,9
23	6	0,1	1,5	1,3	4,55	27	30,8	14,2
24	6	0,9	1,5	1,3	2,75	49	55,6	4,8
25	6	0,1	1,5	2,5	5,60	13	7,6	36,4
26	6	0,9	1,5	2,5	2,97	49	29,1	5,1
27	6	0,5	1,5	1,9	3,38	46	35,7	6,2

**4.2.1. Eficiência de corrente cinética – ECC**

O diagrama de Pareto da Figura 4.18 apresenta todos os efeitos individuais das variáveis, seus efeitos quadráticos e de interação sobre a ECC para o processo de eletrodeposição em reator de leito de jorro. Os resultados estatísticos para a ECC, assim como os coeficientes de regressão são mostrados nas Tabelas A.2.8 e A.2.9 do Apêndice 2. Em amarelo no diagrama de Pareto estão destacados os efeitos significativos sobre a eficiência do processo. Verifica-se que os efeitos mais significativos, em ordem decrescente, foram o efeito linear da concentração de eletrólito suporte, seguido pelo efeito de interação da corrente com a espessura, espessura do eletrodo, corrente e finalmente o efeito quadrático de  $C_s$ . O efeito da distância do canal central e, indiretamente, da taxa de circulação das partículas, foi muito pouco expressivo, como pode ser comprovado pelos elevados valores de  $p$  mostrados na Tabela A.2.9.



**Figura 4.18.** Diagrama de Pareto dos efeitos sobre a ECC para eletrodeposição em ELJ.

Quanto ao valor de  $R^2$ , considerando-se um grau de significância de 5%, verifica-se que houve um bom ajuste ( $R^2 = 0,92314$ ) e que após a exclusão dos efeitos não significativos não houve uma queda acentuada de seu valor ( $R^2 = 0,8974$ ). Este valor é bastante razoável considerando-se um planejamento fatorial de experimentos com 4 fatores.

Analisando-se a Figura 4.18 é possível verificar que da mesma forma que para o ELF, houve uma grande influência da concentração de eletrólito suporte sobre o processo de eletrodeposição de cobre em leito de jorro. Em seguida vem o efeito da interação da corrente com a espessura do leito; este efeito é normalmente esperado uma vez que a distribuição não

uniforme de sobrepotencial e, conseqüentemente, da corrente elétrica em eletrodos tridimensionais geram zonas com diferentes atividades eletroquímicas no interior do eletrodo poroso, sendo que esta atividade dependerá principalmente destas duas variáveis. A espessura do eletrodo apresenta também um efeito importante, fazendo com que a ECC diminua quando a espessura aumenta. O efeito quadrático de  $C_s$  e o efeito linear da corrente aparecem também como fatores importantes, porém com efeitos menos pronunciados.

Considerando-se apenas os efeitos significativos, foram determinados estatisticamente os coeficientes de regressão do modelo polinomial da Equação 3.1 para a eficiência de corrente cinética. O modelo ajustado está representado na Equação 4.4.

$$ECC = 33,58 - 3,18 I^* + 13,71 C_s^* + 2,92 C_s^{*2} - 4,87 L^* - 13,09 I^* L^* \quad (4.4)$$

Observando-se esta equação verifica-se que o aumento da concentração de eletrólito suporte e a diminuição da corrente elétrica e da espessura do eletrodo agem no sentido de melhorar a ECC.

Considerando-se a Equação 4.4 e os efeitos significativos, foram construídas então as superfícies de resposta mostradas a seguir. Na Figura 4.19 são apresentadas as superfícies de resposta para a ECC em função da concentração de eletrólito e da corrente aplicada para os níveis de espessura correspondentes a 1,3 cm, 1,9 cm e 2,5 cm, respectivamente.

Analisando-se o comportamento da superfície de resposta para a ECC verificam-se três comportamentos diferentes da influência da corrente elétrica sobre o processo, sendo esses comportamentos dependentes da espessura do leito com o qual está se trabalhando. Para o leito de menor espessura da Figura 4.19 (a), o aumento da corrente aplicada leva a uma melhoria do processo em termos da ECC. Este efeito pode ser entendido em termos de uma melhor distribuição da corrente no interior do eletrodo particulado, fazendo com que a região próxima ao alimentador de corrente se torne mais ativa eletroquimicamente e evitando uma possível dissolução anódica nesta região (Hutin e Coeuret, 1977; Ruotolo e Gubulin, 2002).

O aumento da espessura do leito para 1,9 cm faz com que a corrente exerça pouca influência sobre o processo dentro da faixa estudada, indicando que a melhoria da ECC causada pela fato de que regiões próximas ao contra-eletrodo estariam se tornando mais ativas eletroquimicamente estaria sendo contrabalanceada por uma piora do processo devido à ocorrência de sobrepotenciais muito negativos na região próxima ao contra-eletrodo que estariam favorecendo a RDH e diminuindo a ECC (Hutin e Coeuret, 1977).

Quando se utiliza o leito com 2,5 cm, o aumento da corrente causa uma diminuição da ECC, indicando que o efeito maléfico da RDH estaria sobrepujando o efeito benéfico causado pelo aumento da corrente sobre a ECC.

Com relação à concentração de eletrólito suporte verificou-se em todos os casos que o seu aumento causa uma melhoria da ECC do processo, independente da espessura de leito utilizada. Esta observação pode estar relacionada com o mesmo fenômeno já descrito anteriormente para o ELF, ou seja, quando se aumenta a concentração de eletrólito suporte a diferença de potencial local entre a fase sólida e a fase líquida diminui e a distribuição de corrente e sobrepotencial tornar-se-á mais uniforme e, conseqüentemente, também a taxa de reação no interior do eletrodo poroso (Gauband e Coeuret, 1978).

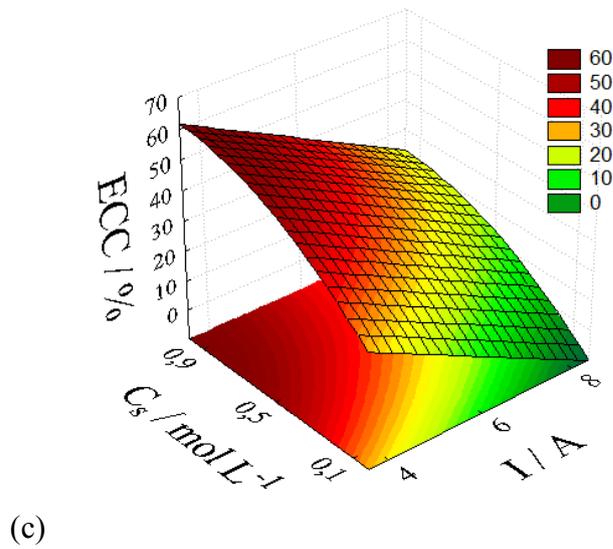
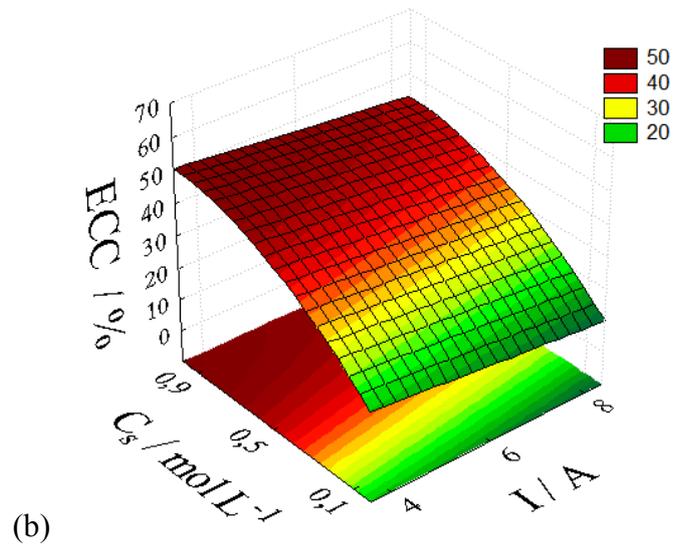
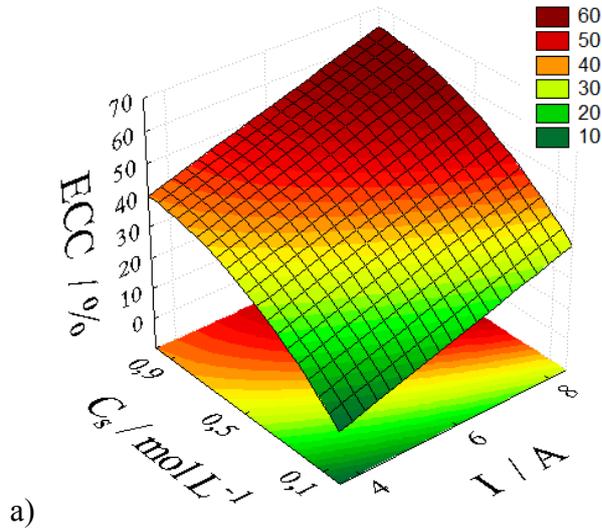
O forte efeito de interação da corrente com a espessura pode ser melhor observado na Figura 4.20, para o valor intermediário de  $C_s$ . O aumento ou a diminuição da concentração de eletrólito suporte não modifica a morfologia da superfície de reposta, mas somente a faz deslocar-se para valores maiores e menores de ECC, respectivamente.

Como foi comentado anteriormente, o efeito de interação entre a corrente e a espessura é responsável pela morfologia da superfície de resposta da Figura 4.20, em que se verifica mais claramente que para o leito de menor espessura o aumento da corrente é benéfico, sendo inclusive que na condição de 8,0 A e 1,3 cm obtém-se o melhor valor de ECC mostrado na Tabela 4.5, de 57%. Uma possível estratégia visando melhorar a EC do processo poderia ser o aumento da corrente para valores maiores que 8,0 A ou então aumentar a concentração de eletrólito suporte para  $0,9 \text{ mol L}^{-1}$ . Por outro lado, os baixos valores de ECC observados poderiam ser decorrentes do fato de que na região do jorro as partículas não estão polarizadas catodicamente e, portanto, como se trata de um meio fortemente ácido, poderia estar havendo uma dissolução do metal nesta região, apesar do fato do tempo de residência das partículas no jorro ser muito pequeno. Uma forma de se evitar este problema seria utilizar eletrólitos suportes não tão ácidos, minimizando ou eliminando o efeito da dissolução do metal no jorro e que também proporcionasse uma grande condutividade do eletrólito.

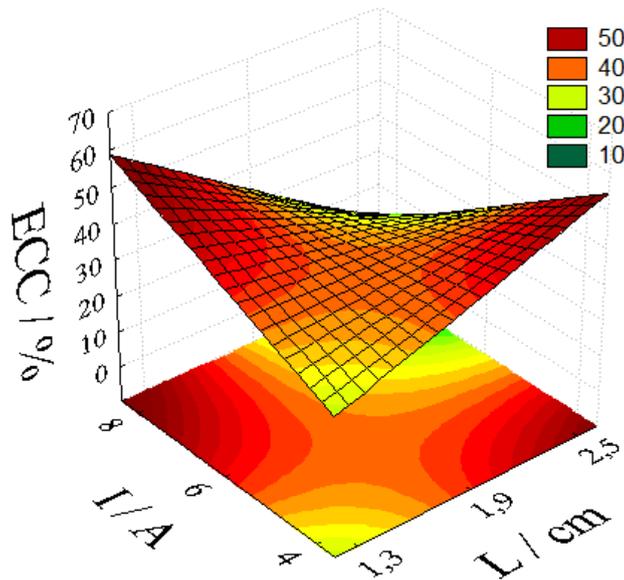
Para o leito de maior espessura, o comportamento da ECC em função da corrente e da espessura se inverte, ou seja, os melhores valores de ECC são obtidos em condições de baixa corrente. Em suma, verifica-se que existem duas condições que levam a um aumento da ECC, sendo a primeira o uso de leitos de menor espessura e correntes elevadas e outra seria o uso de eletrodos mais espessos com a aplicação de correntes menores. Em todos os casos, o

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

aumento da condutividade do eletrólito dada por um aumento da concentração de eletrólito suporte será benéfica.



**Figura 4.19** - ECC em função de  $I$  e  $C_s$  para eletrodeposição em ELJ. (a)  $L = 1,3$  cm; (b)  $L = 1,9$  cm e (c)  $L = 2,5$  cm.



**Figura 4.20** - ECC em função de  $I$  e  $L$  para eletrodeposição em ELJ.  $C_s = 0,5M$ .

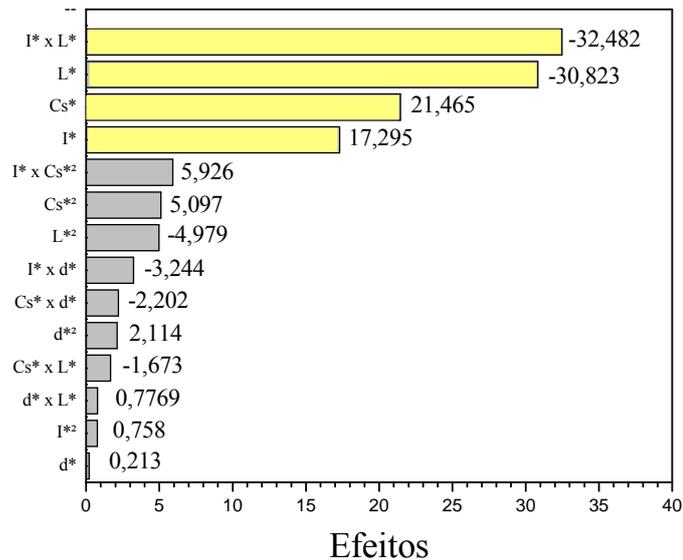
#### 4.2.2. Rendimento espaço-tempo cinético – YC

No diagrama de Pareto da Figura 4.21 são apresentados os resultados estatísticos para YC considerando todos os efeitos individuais, quadráticos e de interação das variáveis estudadas. A ANOVA e os coeficientes de regressão, assim como todos os outros dados da análise estatística estão mostrados nas Tabelas A.2.10 e A.2.11 do Apêndice 2. Observa-se na Tabela A.2.11 um elevado valor  $p$  para a variável distância do canal central, indicando mais uma vez que esta variável não exerce influência sobre o processo dentro das condições estudadas. Ao contrário do que ocorreu para a ECC, não houve, no caso de YC, nenhum efeito quadrático significativo.

No diagrama de Pareto da Figura 4.21 é possível verificar que o efeito mais significativo para o YC foi o da interação da corrente com a espessura do eletrodo, seguido pelo efeito linear da espessura. Uma vez que o rendimento depende do volume do eletrodo (vide Equação 3.7), o aumento da espessura  $e$ , por consequência, do volume, tem impacto direto sobre o rendimento. Com relação à interação  $I \times L$ , pressupõe-se que, em uma situação ideal, o aumento da espessura deveria causar um aumento proporcionalmente linear da taxa de reação; no entanto, devido à irregularidade da distribuição dos sobrepotenciais no interior de um eletrodo poroso, o qual leva a uma distribuição irregular da atividade eletroquímica, isto

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

não ocorre. De fato, há uma intensa atividade eletroquímica na região próxima ao contra-eletrodo enquanto que na região próxima ao alimentador de corrente há uma baixa atividade eletroquímica ou até mesmo esta região pode ser inativa eletroquimicamente, dependendo da corrente aplicada (Ponte *et al.*, 1993; Lanza e Bertazzoli, 2000; Ruotolo e Gubulin, 2002).



**Figura 4.21** - Diagrama de Pareto dos efeitos sobre YC para eletrodeposição em ELJ.

Apesar do uso de correntes elevadas causar um aumento da atividade eletroquímica na região próxima ao alimentador de corrente, isto levaria a condições de sobrepotenciais muito elevados na região próxima ao contra-eletrodo que favoreceria o aparecimento de reações paralelas, principalmente a RDH, o que faria com que a eficiência de corrente e, conseqüentemente, o rendimento, diminuíssem. Com relação aos demais efeitos, verifica-se que no caso de YC, os efeitos lineares da corrente e a concentração de eletrólito suporte são bastante parecidos em intensidade, porém bem menores do que aqueles que envolvem a espessura do eletrodo.

Quanto ao ajuste, obteve-se um valor de  $R^2$  igual a 0,86526 considerando-se apenas os efeitos significativos no modelo. Apesar do valor relativamente baixo, ele é aceitável tendo em vista a complexidade do sistema e pode ser usado satisfatoriamente para a análise qualitativa do processo

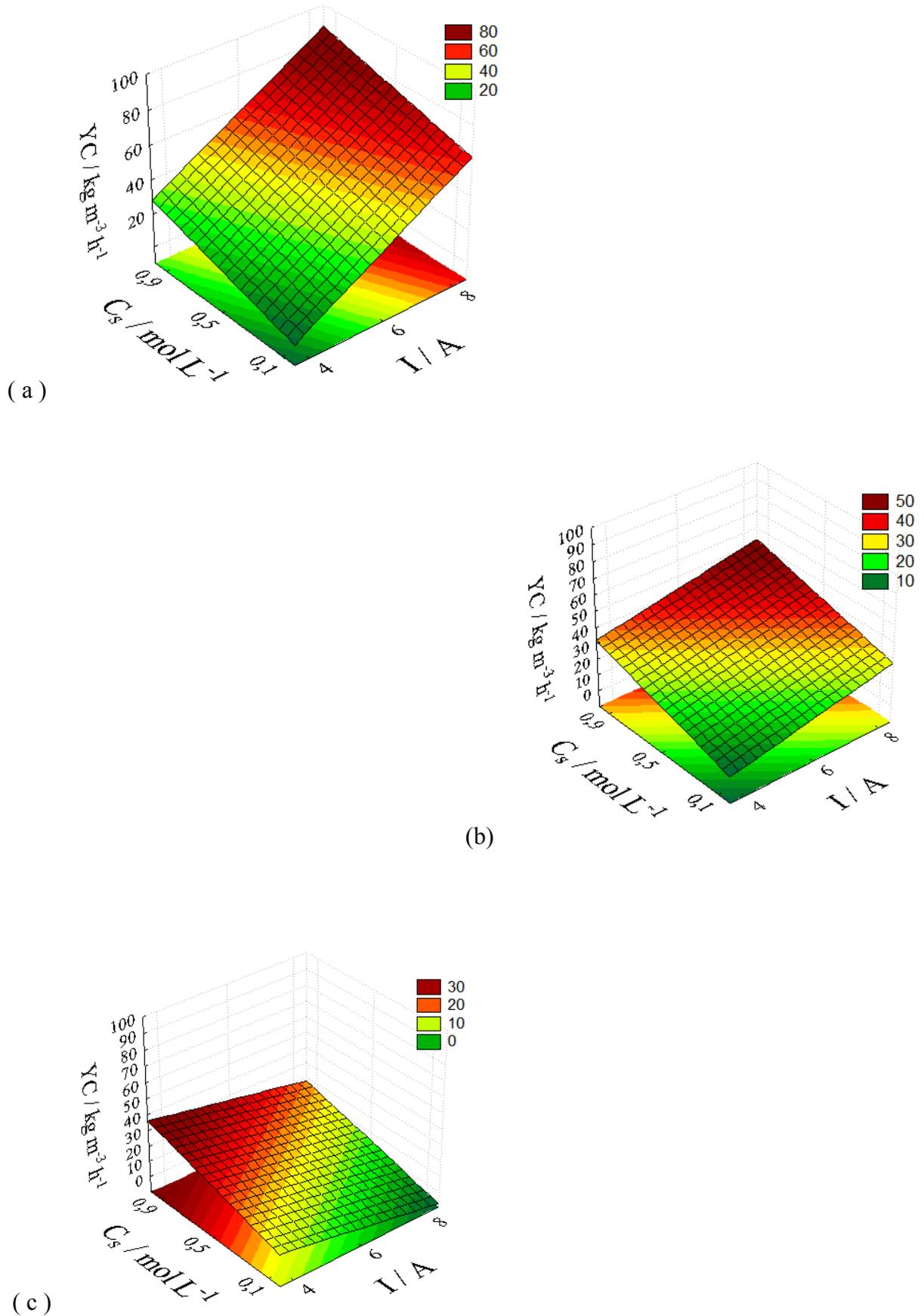
Após o tratamento estatístico dos dados experimentais foram então obtidos os coeficientes de regressão e a Equação 4.5, a qual fornece o comportamento de YC em função dos efeitos significativos identificados anteriormente.

$$YC = 28,88 + 8,65I^* + 10,73C_s^* - 15,41L^* - 16,24I^*L^* \quad (4.5)$$

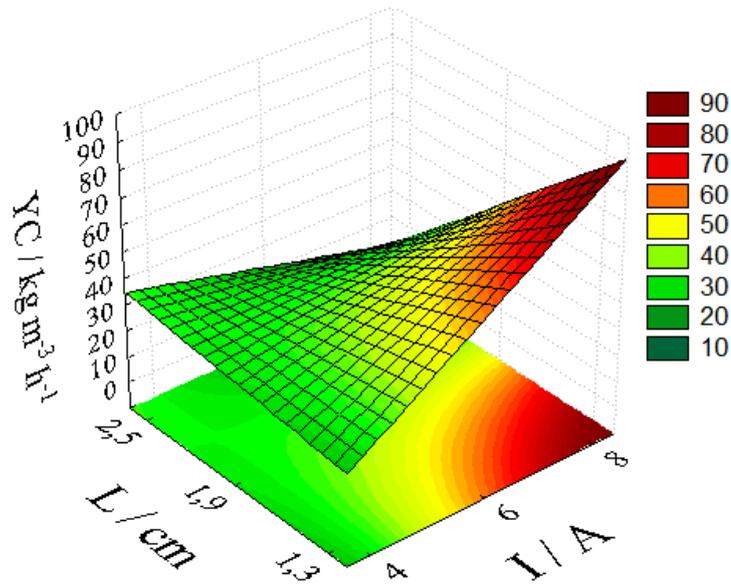
Utilizando-se apenas os efeitos significativos da Equação 4.5 foram construídas as superfícies de resposta que serão mostradas a seguir. Na Figura 4.22 são mostradas as superfícies de resposta de YC em função da concentração de eletrólito suporte e da corrente aplicada, para variações no nível da espessura do reator de 1,3 cm, 1,9 cm e 2,5 cm respectivamente. Como nos casos anteriores, verifica-se novamente que o aumento de  $C_s$  causa um grande aumento do rendimento, principalmente para o leito de menor espessura. Este comportamento se deve principalmente à melhoria da ECC decorrente do aumento da condutividade da solução. Com relação à espessura, verifica-se que este é o parâmetro que exerce maior influência sobre o rendimento, conforme já discutido anteriormente.

Nota-se nas superfícies de resposta que o aumento de L causa, para a maioria dos casos, uma diminuição do rendimento em decorrência de uma distribuição menos uniforme do sobrepotencial no interior do eletrodo causando uma diminuição da EC que é responsável, juntamente com o aumento do volume do eletrodo, pelos baixos valores de rendimento observados nestas condições. Com relação à corrente, verifica-se novamente um efeito muito significativo de sua interação com a espessura do eletrodo, conforme pode ser constatado na Figura 4.23. Da mesma forma que ocorre para a EC, para leitos de pequena espessura ocorre um aumento bastante significativo do rendimento com o aumento da corrente aplicada, enquanto que para o leito de maior espessura o aumento da corrente praticamente não tem influência sobre o rendimento.

O uso de correntes elevadas, de maneira geral, promove um aumento do rendimento do reator eletroquímico em termos da eletrodeposição, porém, valores elevados de corrente podem causar uma grande diminuição da EC e, conseqüentemente, um aumento proibitivo do CE. Desta forma, a análise isolada da Figura 4.20 poderia sugerir que um leito de maior espessura e baixas correntes poderia otimizar o processo, pelo menos em termos da EC. No entanto, quando se faz a análise conjunta de ECC (Figura 4.20) e YC (Figura 4.23) verifica-se que a condição de maior espessura e menor corrente apresenta um baixo rendimento e que somente a condição de pequena espessura de eletrodo e maior corrente otimizaria as duas variáveis dependentes simultaneamente.



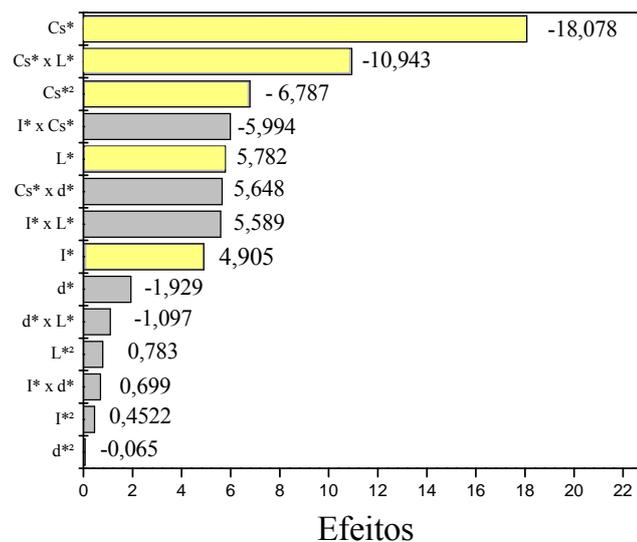
**Figura 4.22** –  $YC$  em função de  $I$  e  $C_s$  para eletrodeposição em ELJ. (a)  $L = 1,3$  cm; (b)  $L = 1,9$  cm e (c)  $L = 2,5$  cm.



**Figura 4.23.** – YC em função de I e L para eletrodeposição em ELJ.  $C_s = 0,9 \text{ mol L}^{-1}$ .

#### 4.2.3 Consumo energético cinético – CEC

O diagrama de Pareto da Figura 4.24 apresenta todos os efeitos individuais, quadráticos e de interação das variáveis independentes sobre o CEC, considerando um grau de significância de 5%. Os valores significativos juntamente estão destacados em amarelo. Os coeficientes de regressão e a ANOVA são mostrados, respectivamente, nas Tabelas A.2.11 e A.2.12 do Apêndice 2.



**Figura 4.24** - Diagrama de Pareto dos efeitos sobre CEC para eletrodeposição em ELJ.

## **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Verifica-se que no caso do CEC a principal variável afetando o processo é a concentração de eletrólito suporte, através de seus efeitos linear, quadrático e também de interação com a espessura. Novamente a distância do tubo draft não foi importante e a corrente e espessura, apesar de serem significativos, têm efeitos menores se comparados com os efeitos associados à  $C_s$ . De certa forma era esperado que o valor de  $C_s$  apresentasse esse grau de importância sobre o CEC, uma vez que essa variável tem efeito direto sobre a condutividade da fase líquida e, conseqüentemente, sobre o potencial de célula, mas principalmente porque exerce grande impacto sobre a ECC, como foi mostrado na Figura 4.19.

O valor de  $R^2$ , considerando apenas os efeitos significativos, foi igual a 0,87821, o que pode ser considerado adequado para uma análise qualitativa do processo. A Equação 4.6 mostra o comportamento do consumo energético considerando os efeitos mais significativos das variáveis, obtida pelo tratamento estatístico dos dados experimentais.

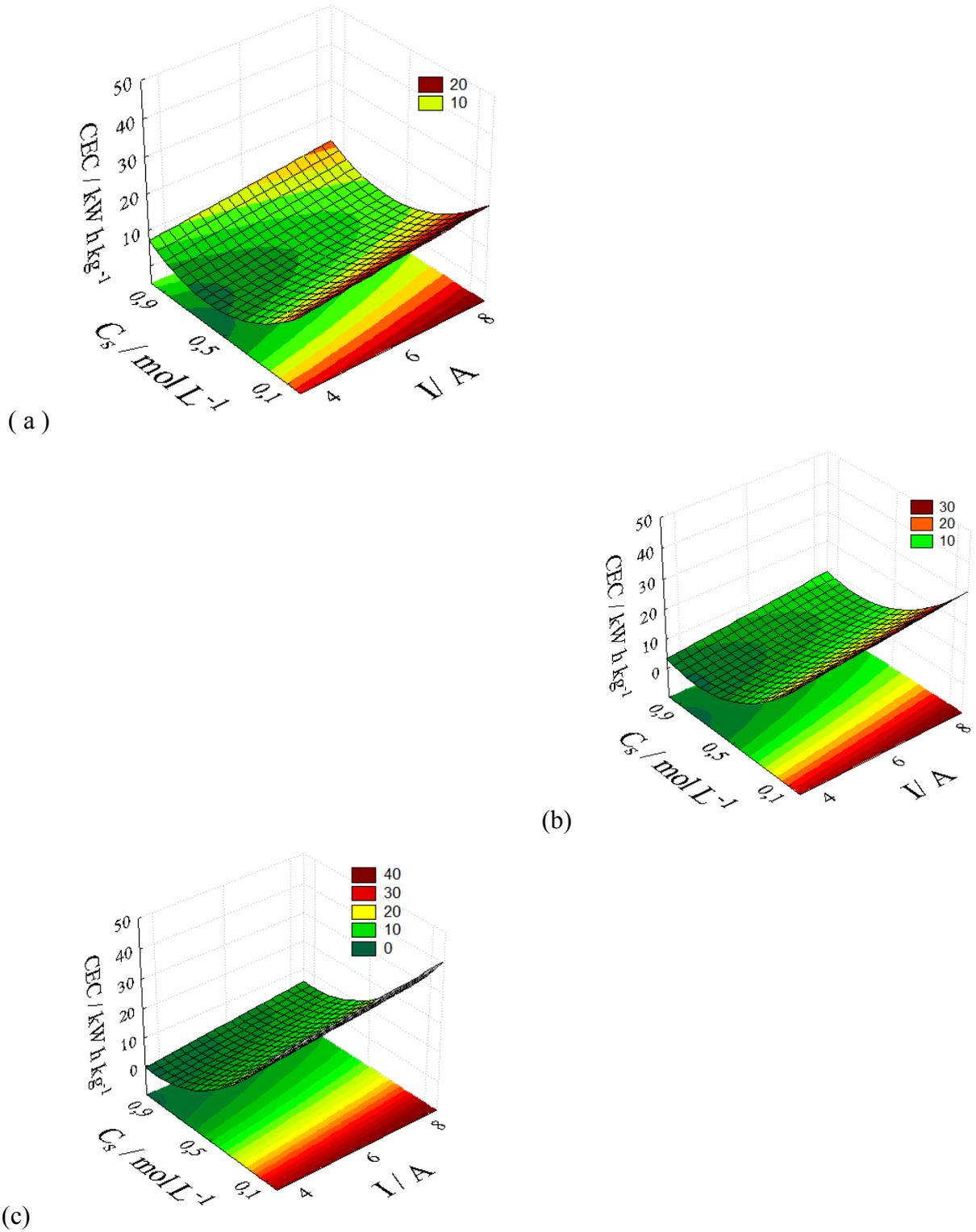
$$\text{CEC} = 12,11 + 2,45 I^* - 9,04 C_s^* - 3,39 C_s^{*2} + 2,89 L^* - 5,47 C_s^*L^* \quad (4.6)$$

Com base nos dados experimentais e no modelo estatístico proposto construiu-se as superfícies de resposta mostradas a seguir para e que foram utilizadas para avaliar o comportamento do CEC em função das variáveis independentes estudadas. A Figura 4.25 mostra o CEC em função de  $C_s$  e  $I$  para as três espessuras de leito estudadas, em que se pode ver claramente o efeito quadrático de  $C_s$  pela curvatura das superfícies de resposta.

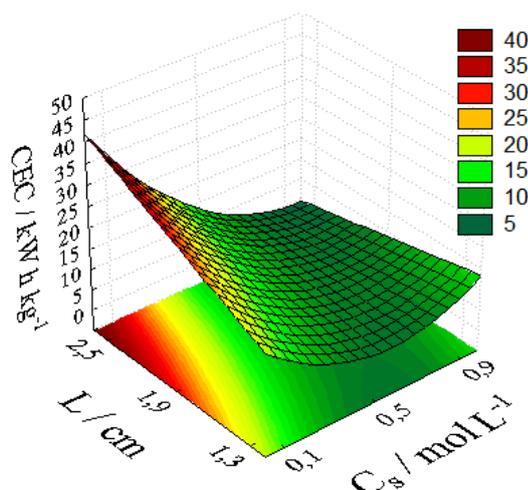
Com relação à corrente, observa-se na Figura 4.25 que seu efeito sobre a ECC é pouco expressivo, sendo que seu aumento causa apenas um pequeno aumento do CEC, indicando que o aumento da condutividade do eletrólito decorrente do aumento da concentração de eletrólito suporte é um fenômeno preponderante para a diminuição do consumo energético do processo. Com relação à espessura do leito, verifica-se que em condição de menor espessura (Figura 4.25 (a)) ocorrem valores mínimos de CEC em condições de  $C_s$  em torno de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Porém, para leitos com espessuras maiores que 1,3 cm, o aumento da concentração de eletrólito suporte causa uma grande diminuição do consumo energético para a eletrodeposição em leito de jorro, atingindo-se valores menores que  $5 \text{ kWh kg}^{-1}$  nas condições de maior valor de  $C_s$ . Esses comportamentos das superfícies de resposta caracterizam o efeito de interação de  $C_s \times L$ , apontados anteriormente na análise dos efeitos, e que pode ser melhor visualizado na Figura 4.26 para a corrente de 8,0 A. Para

**RESULTADOS E DISCUSSÕES**

correntes menores que 8,0 A a morfologia da superfície de resposta não muda, porém os valores de consumo energético um pouco menores.



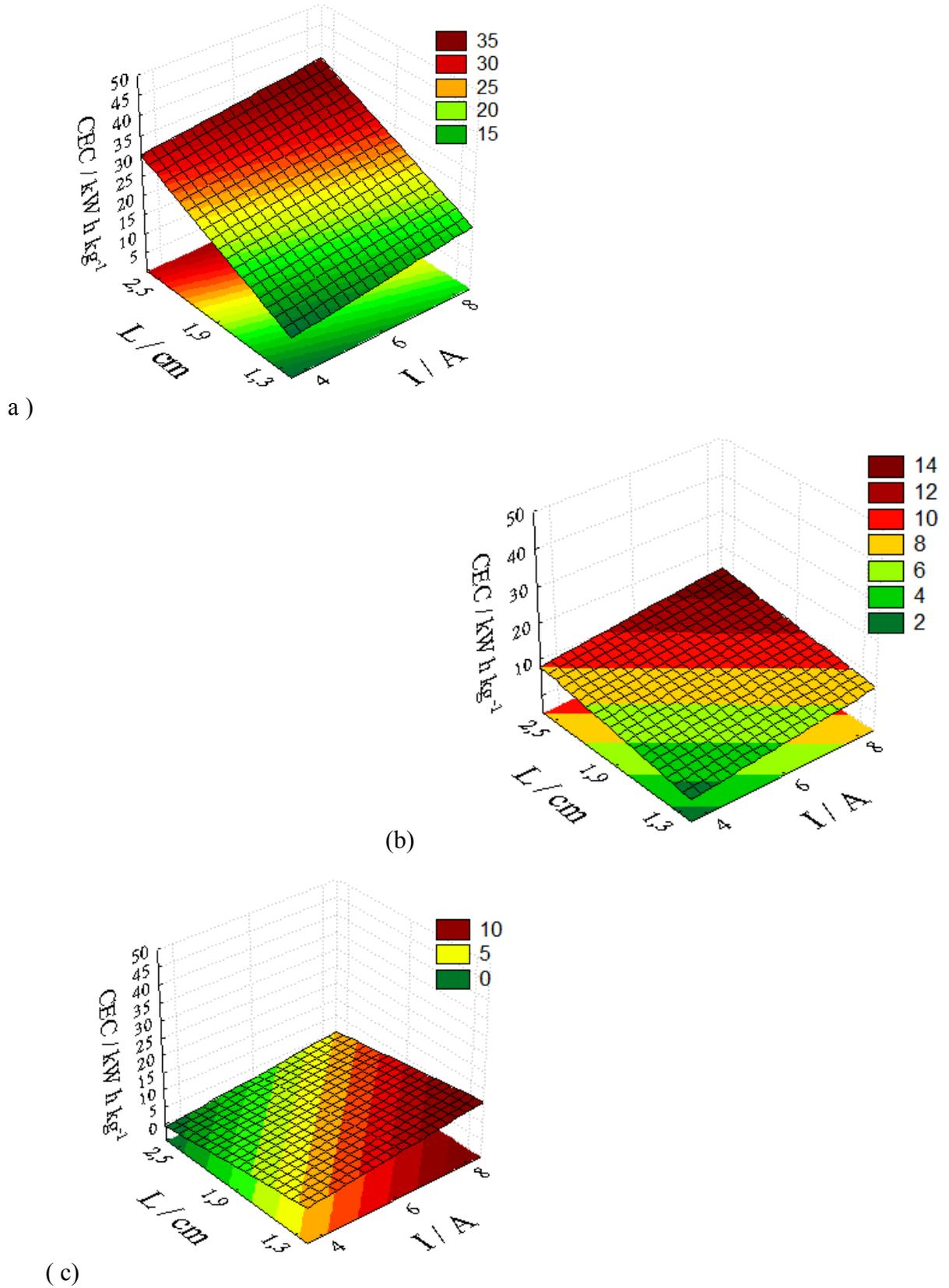
**Figura 4.25** - CEC em função de  $I$  e  $C_s$  para eletrodeposição em ELJ. (a)  $L = 1,3\text{cm}$ ; (b)  $L = 1,9\text{cm}$  e (c)  $L = 2,5\text{cm}$ .



**Figura 4.26** - CEC em função de  $C_s$  e  $L$  para eletrodeposição em ELJ.  $I = 8A$ .

Na Figura 4.27 são apresentadas as superfícies de resposta de CEC em função de  $L$  e  $I$  para as três concentrações de eletrólito suporte estudadas. Analisando-se o efeito da espessura, verifica-se que o seu aumento em condições de concentrações baixas e médias de  $C_s$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) causa um aumento de CEC devido principalmente à perda de eficiência de corrente do processo. No entanto, em condições de elevada condutividade ( $C_s = 0,9 \text{ mol L}^{-1}$ ), o efeito da espessura torna-se insignificante e o consumo energético praticamente não é influenciado por este parâmetro.

Finalmente, com relação à melhor condição de processo que otimiza ECC, YC e CEC simultaneamente, já foi discutido anteriormente que a condição de corrente de  $8,0 \text{ A}$  e espessura de leito de  $1,3 \text{ cm}$  leva o sistema a apresentar os maiores valores de ECC e YC; porém, analisando-se a Figura 4.27 observa-se que esta não é a condição que minimiza o CEC. No entanto, os elevados valores de rendimento obtidos nas condições de  $8,0 \text{ A}$  e  $1,3 \text{ cm}$  justificam a utilização destes valores, apesar do fato do CEC ser um pouco maior nestas condições do que em outras que minimizam seu valor.



**Figura 4.27** - CEC em função de I e L para eletrodeposição em ELJ. (a)  $C_s = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; (b)  $C_s = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e (c)  $C_s = 0,9 \text{ mol L}^{-1}$

Com relação à utilização das Equações 4.4, 4.5 e 4.6 para o cálculo de ECC, YC e CEC para o processo de eletrodeposição em ELJ, pode-se observar pelos gráficos de valores preditos pelo modelo em função dos valores experimentais apresentados no Apêndice 3, que para as três variáveis resposta estudadas a maioria dos pontos estão próximos à reta de 45°, indicando então que a maioria dos valores experimentais de ECC podem ser satisfatoriamente previstos pelo modelo. No caso da ECC, os desvios máximos dos valores calculados com relação aos valores experimentais foram de 8%, enquanto que para a YC e CEC estes desvios foram da ordem de 10%. Apesar destes desvios se refletirem em valores relativamente baixos de  $R^2$  (0,8974; 0,86526 e 0,87821 para ECC, YC e CEC, respectivamente), estes valores são aceitáveis considerando o número de variáveis estudadas e a complexidade do processo, permitindo uma análise qualitativa adequada das variáveis por meio da metodologia de superfícies de resposta.

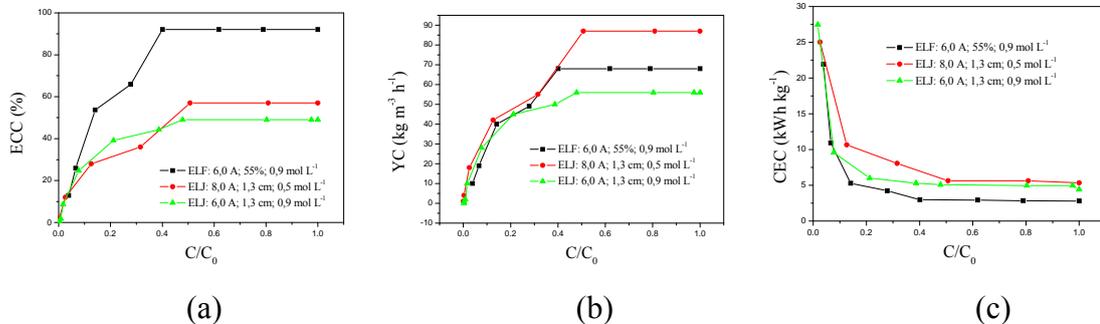
Finalmente, com relação à validade do modelo polinomial proposto, são mostrados no Apêndice 3, gráficos da distribuição dos resíduos em função dos valores observados de ECC, YC e CEC. Constatou-se que em todos os casos os resíduos estão aleatoriamente dispostos nestes gráficos, ou seja, nenhuma tendência é observada, o que permite afirmar que o modelo proposto é adequado para representar estatisticamente os dados experimentais.

### **4.3 Comparação do processo de eletrodeposição usando ELF e ELJ**

Na Figura 4.28 são apresentadas as curvas de ECC, YC e CEC em função da concentração normalizada nas condições experimentais em que se obtém os melhores valores destas variáveis resposta, ou seja, a condição do experimento 12 para o ELF (Tabela 4.1) e dos experimentos 11 e 24 para o ELJ (Tabela 4.2). Em termos da ECC observa-se claramente que o ELF foi bastante superior ao ELJ; porém, para o rendimento o ELJ apresentou uma condição em que se obtém um valor superior ao ELF, devido principalmente ao menor volume de eletrodo do ELJ que fez com que a quantidade de metal removida por unidade de volume fosse maior. Na Figura 4.28 (c) verifica-se que o consumo energético usando ELF foi aproximadamente metade daquele obtido utilizando-se o ELJ. Outro ponto importante a se observar é que a concentração de transição em todos os casos é maior para o ELJ, fazendo com o que processo neste reator ocorra por menos tempo nas melhores condições de eficiência, rendimento e consumo energético, que correspondem exatamente aos valores de ECC, YC e

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

CEC, respectivamente. Um ponto positivo do ELJ foi que não se observou eletrodeposição de cobre no alimentador de corrente, fato que ocorreu com pequena intensidade no ELF e que poderia se constituir em um problema em tempos longos de operação.



**Figura 4.28** - Melhores condições de ECC (a), YC (b) e CEC (c) em função da concentração normalizada obtidos nos experimentos de eletrodeposição de cobre em ELF e ELJ.

Na Tabela 4.3 são apresentados os efeitos significativos para as variáveis estudadas da eletrodeposição de cobre em ELF e ELJ. Verifica-se que em todos os casos a concentração de eletrólito suporte foi a que teve maior influência sobre a ECC e CEC do processo, seguida pelo efeito da corrente. No caso do rendimento para o processo usando ELJ, a espessura do leito foi a variável que mais influenciou no processo. Em todos os casos houve interação entre as variáveis, sendo que para o ELF a interação entre corrente e expansão indicam a relação entre os processos de transferência de elétrons e transporte de massa. No caso do processo usando ELJ, há uma grande interação entre a espessura do leito e as demais variáveis, indicando sempre que o aumento da espessura causa uma diminuição de ECC, YC e CEC.

**Tabela 4.3.** Efeitos significativos das variáveis estudadas para os processos de eletrodeposição em ELF e ELJ.

ELF				ELJ			
Variáveis	ECC	YC	CEC	Variáveis	ECC	YC	CEC
$Cs^*$	34,7992	40,36978	3,68330	$Cs^*$	27,4134	21,4644	18,0778
$I^*$	-20,2866	26,85264	2,99978	$I^*$	-6,359	17,2948	4,9053
$\epsilon^*$	14,2958	-	-	$L^*$	-	30,8234	5,7822
$Cs^{2*}$	7,8766	-	-	$Cs^{2*}$	5,8309	-	-67872
$I^{2*}$	-	12,51421	-	$I^{2*}$	-	-	-
$\epsilon^{2*}$	-	-	-	$L^{2*}$	-9,7361	-	-
$Cs^* \times I^*$	-	-	-	$Cs^* \times I^*$	-	-	-
$Cs^* \times \epsilon^*$	-	-	-	$Cs^* \times L^*$	-26,178	-	10,9428
$I^* \times \epsilon^*$	22,2965	31,15792	2,73484	$I^* \times L^*$	-	32,4819	-

## **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Diante dos resultados apresentados, escolheu-se para comparação entre os dois tipos de reatores a condição de maior expansão para o ELF e menor espessura para o ELJ. Como o aumento da concentração leva sempre a uma melhoria do processo em ambos os casos, considerou-se na análise o valor de  $0,9 \text{ mol L}^{-1}$ . A fim de permitir uma melhor comparação, foram utilizados os valores de densidade de corrente calculados utilizando-se a área geométrica do alimentador de corrente; sendo assim, obteve-se para uma expansão de 55% do ELF uma área de  $34,1 \text{ cm}^2$ , correspondendo a uma densidade de corrente de  $117 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $176 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $235 \text{ mA cm}^{-2}$  para as correntes de 4,0 A, 6,0 A e 8,0 A, respectivamente. No caso do ELJ a área do alimentador de corrente era de  $32 \text{ cm}^2$ , correspondendo a uma densidade de corrente de  $125 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $187,5 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $250 \text{ mA cm}^{-2}$  para as correntes de 4,0 A, 6,0 A e 8,0 A, respectivamente.

Diante das considerações do parágrafo anterior, as Equações 4.1 a 4.6 foram simplificadas e escritas em função da densidade de corrente:

$$\text{ECC} = 85,08 + 0,017 i \quad (4.7)$$

$$\text{YC} = 64,45 - 0,142 i + 0,0018 i^2 \quad (4.8)$$

$$\text{CEC} = 2,66 + 0,0022 i \quad (4.9)$$

$$\text{ECC} = 25,35 + 0,159 i \quad (4.10)$$

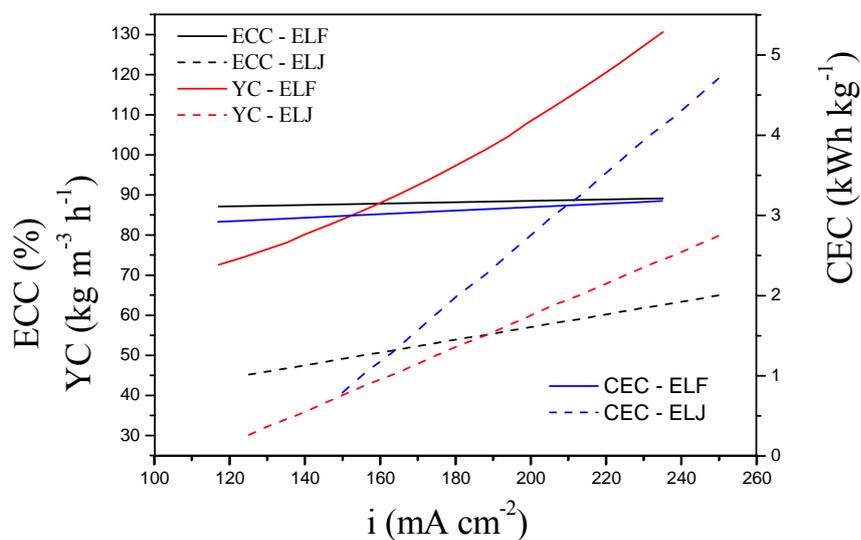
$$\text{YC} = -19,65 + 0,40 i \quad (4.11)$$

$$\text{CEC} = -5,09 + 0,04 i \quad (4.12)$$

As Equações 4.7 a 4.12 foram usadas para a construção da Figura 4.29 em que são mostrados os valores de ECC, YC e CEC em função da densidade de corrente para o processo em ELF e ELJ. Observa-se para o ELF que dentro da faixa de densidades de corrente estudada, seu aumento não causa uma melhoria significativa da ECC e do CEC, porém, ocorre uma grande melhoria do rendimento decorrente do fornecimento de mais corrente para o processo de eletrodeposição, com apenas um pequeno aumento do consumo energético que ainda se mantém a valores menores que  $4,0 \text{ kWh kg}^{-1}$ . No caso do ELJ, o

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

aumento da densidade de corrente causa uma melhoria da ECC, porém até um valor máximo de aproximadamente 60%. O aumento da densidade de corrente para valores maiores que 250 mA cm<sup>2</sup> poderia implicar em uma melhoria da ECC; no entanto, um aumento demasiado da densidade de corrente poderia favorecer a RDH, fazendo com que a ECC volte novamente a diminuir. Quanto ao rendimento, o aumento da densidade de corrente causa um efeito benéfico menos pronunciado devido principalmente à falta de melhoria da ECC. O consumo energético aumenta bem mais rápido para o ELJ, porém seu valor ainda permanece em valores bastante baixos, menores do que 5,0 kWh kg<sup>-1</sup>.



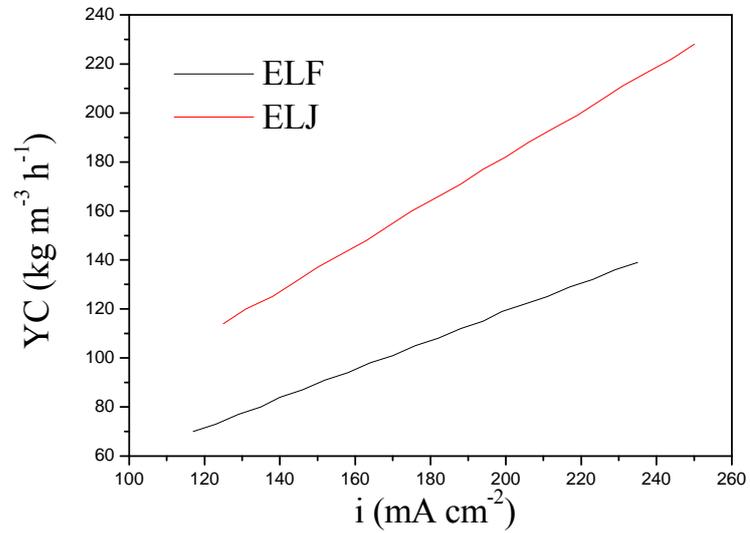
**Figura 4.29** - ECC, YC e CEC em função da densidade de corrente. ELF: 55%; ELJ: 1,3 cm.  $C_s = 0,9$  M.

A causa do menor desempenho do ELJ pode estar associada a uma dissolução do cobre na região de jorro, uma vez que nesta região as partículas não estão polarizadas catodicamente, ficando sujeita à ação da solução concentrada de ácido sulfúrico. O uso de eletrólitos suporte preparados a partir de sais poderia garantir a alta condutividade da fase líquida e evitar a dissolução do metal, o que poderia levar o ELJ a apresentar valores de eficiência de corrente superiores ao do leito fluidizado.

Considerando-se que os dois processos possam operar em eficiências de corrente de 100%, construiu-se o gráfico da Figura 4.30 em que é mostrado YC em função da densidade de corrente. Verifica-se que se for possível aumentar a ECC para o leito de jorro para valores próximos aos observados para o ELF, o rendimento do ELJ seria bastante superior ao do ELF, sendo que a taxa com que o rendimento aumenta em função do aumento

**RESULTADOS E DISCUSSÕES**

da densidade corrente para o ELJ ( $0,59 \text{ [kg m}^{-3} \text{ h}^{-1}]/[\text{mA cm}^{-2}]$ ) é superior àquela observada para o ELF ( $0,91 \text{ [kg m}^{-3} \text{ h}^{-1}]/[\text{mA cm}^{-2}]$ ).



**Figura 4.30** – YC em função de i para ELF e ELJ supondo eficiência de corrente de 100%.

**CAPÍTULO 5****CONCLUSÕES**

Diante dos resultados obtidos e levando-se em consideração os valores dos parâmetros estudados neste trabalho, as seguintes conclusões são apresentadas para o leito fluidizado e para o leito de jorro.

✓ O processo de eletrodeposição de cobre tanto em reator de leito fluidizado como no de leito de jorro mostrou-se eficiente uma vez que reduziu a concentração de cobre no eletrólito a valores compatíveis aos estabelecidos pela legislação ambiental.

✓ A metodologia aplicada mostrou-se bastante eficaz à medida que permitiu a obtenção de várias informações, a partir do comportamento observado nas superfícies de resposta, em que se pode avaliar a influência das variáveis estudadas sobre a ECC, YC e CEC em ambos os reatores.

✓ Observou-se que para todas as variáveis respostas estudadas, o aumento da concentração de eletrólito suporte foi benéfico em ambos os reatores.

✓ No caso do ELF, para a variável resposta ECC e YC, observou-se que a expansão não teve um efeito significativo quando foi aplicada uma corrente de 4,0 A, porém, houve um grande aumento do consumo energético neste caso. Para a maior corrente (8 A) o aumento da expansão causou um grande aumento da ECC e do YC, devido principalmente à melhoria do transporte de massa; no caso do consumo energético, também houve uma redução de seu valor quase que pela metade.

✓ O aumento da corrente estudada no ELF em expansões menores que 55% causa uma diminuição da ECC e tem pouco efeito sobre o YC e CEC; isto se deve ao favorecimento da RDH decorrente do surgimento de sobrepotenciais muito catódicos no interior do leito.

✓ Para a expansão de 55% do ELF, o aumento da corrente não tem influência sobre a ECC e CEC, no entanto causa um grande aumento do rendimento. Este fenômeno é decorrente da melhoria do transporte de massa que faz com que a corrente limite se desloque para valores mais catódicos, diminuindo assim a ocorrência da RDH. .

✓ A condição de ótimo para o processo de eletrodeposição em ELF é de maior concentração de eletrólito suporte, maior corrente e maior expansão. Nestas condições ocorre simultaneamente um valor elevado de ECC e YC, com um valor de CEC ainda considerado baixo.

## CONCLUSÕES

---

✓ No caso do ELJ, concluí-se que a variável independente distância do canal central, não influenciou no comportamento das variáveis resposta, indicando que a taxa de circulação de sólidos não teve influência sobre o processo.

✓ No processo de eletrodeposição em ELJ constatou-se que a espessura do eletrodo é muito importante devido à não uniformidade da distribuição da atividade eletroquímica no interior do eletrodo. Sendo assim, constatou-se que um aumento da ECC ocorre quando aumenta-se a espessura para a corrente de 4,0 A, enquanto que um comportamento oposto é verificado para a corrente de 8,0 A.

✓ A maior influência da espessura foi constatada sobre o rendimento. O aumento da espessura não causa um aumento linear do YC devido à distribuição irregular da corrente no interior do eletrodo.

✓ O uso de correntes elevadas, de maneira geral, promove um aumento do rendimento do reator eletroquímico em termos da eletrodeposição, porém, valores elevados de corrente podem causar uma grande diminuição da ECC e, assim, um aumento proibitivo do CEC.

✓ Conclui-se que o efeito da corrente é pouco expressivo sobre o CEC, sendo que seu aumento causa apenas um pequeno aumento do consumo energético. Os menores valores de CEC foram observados na condição de menor espessura.

✓ Conclui-se que as melhores condições de processo que otimizam simultaneamente a ECC, YC e CEC para ELJ, são as de maior corrente, menor espessura de leito e maior concentração de eletrólito suporte.

Comparando-se os dois reatores eletroquímicos para o processo de eletrodeposição de cobre obtêm-se as seguintes conclusões :

✓ O reator de ELF apresentou resultados de ECC, YC e CEC bastante superiores àqueles obtidos com ELJ.

✓ A concentração de transição para o processo em ELJ é maior do que aquela obtida em ELF, fazendo com o que processo neste reator ocorra por menos tempo nas melhores condições de ECC, YC e CEC, respectivamente.

✓ Constata-se que caso seja possível aumentar a ECC para o leito de jorro para valores próximos aos observados para o ELF, seu rendimento seria bastante superior ao do ELF.

**CAPÍTULO 6****SUGESTÕES**

Propõem-se como sugestões para trabalhos futuros os itens descritos a seguir.

- ✓ Realização de experimentos em ELF e ELJ nas condições de operação ótimas identificadas neste trabalho.
- ✓ Eletrodeposição em ELJ utilizando-se como eletrólito suporte soluções salinas em diferentes concentrações (diferentes condutividades do eletrólito), visando minimizar ou eliminar possíveis efeitos de dissolução do metal na região de jorro e, conseqüentemente, melhorando a eficiência do processo.
- ✓ Realizar experimentos em condições de corrente, expansão e espessura de leito em que se possa obter melhores valores de ECC e YC, usando como critério os resultados obtidos neste trabalho. No caso do ELF, propõe-se a utilização de um eletrodo com espessura menor que 2,0 cm, expansões maiores que 55% e corrente maiores que 8,0 A. No caso do ELJ, propõe-se utilizar o eletrodo de 1,3 cm aplicando-se correntes maiores que 8,0 A.
- ✓ Avaliar o processo de eletrodeposição em ELF e ELJ em função dos valores médios de eficiência de corrente, rendimento e consumo energético tomando-se como parâmetro diferentes valores de concentração inicial.
- ✓ Utilizar o ELF e ELJ em estudos de eletrodeposição de outros metais, tais como o zinco e o chumbo, entre outros.
- ✓ Estudar o processo de eletrodeposição utilizando-se efluentes industriais reais.
- ✓ Estudar o efeito do aumento de escala propondo um projeto adequado tanto do ponto de vista cinético, hidrodinâmico e construtivo.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- ADHOUM, N.; MONSER, L.; BELLAKHAL, N.; BELGAIED, J-E. Treatment of electroplating wastewater containing  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and Cr(VI) by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials* 112, 207-213, 2004.
- BEENACKERS, W.P.M VAN SWAAIJ and A.WELMERS 1977. Mechanism of charge transfer in the discontinuous metal phase of a fluidized bed electrode.
- BOX, G.E.P.; BEHNKEN, D.W. Some new three level designs for the study of quantitative variables. *Technometrics*, 2, 4, 1960.
- COEURET, F.; HUTIM, D.; GAUNAND, A. Study of the effectiveness of fixed flow-through electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry* 6, 417-423, 1976.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução Nº 357 – 17 de Março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.
- COSTA, P. H.B. ; RUOTOLO, L. A. M.( 2009) Transferência de massa em eletrodos porosos. In: *Aplicações em Sistemas Particulados*, ed. por J. T. Freire e M. C. Ferreira. São Carlos: Suprema, Cap. 2, 39-72.
- DOHERTY, T.; SUNDERLAND, J.G.; ROBERTS, E.P.L.; PICKETT, D.J. (1996) An improved model of potential and current distribution within a flow-through porous electrode. *Electrochim. Acta* 41(4), 519-526.
- EHIRIM, E. O. Modelagem e simulação de reatores eletroquímicos para eletroseparação de metais em eletrodos de leito particulado. São Carlos, 2000. 158 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Setor de Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos, Universidade Federal de São Carlos.
- FERGUSSON, J. E. The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects, 1ª ed., Pergamon Press, Nova Iorque, 1990.
- GAUNAND, A.; COEURET, F. Influence of the relative electric conductivity of the two phases on the potential distribution in flow-through porous electrodes under limiting current conditions. *Electrochimica Acta* 23, 1197-1203, 1978.
- GERMAIN, S.; GOODRIDGE, F. Copper deposition in a fluidised bed cell. *Electrochimica Acta*, v. 21, p. 545-550, 1976.
- GOODRIDGE, F.; SCOTT, K. *Electrochemical Process Engineering*, Nova Iorque, Plenum Press, 1995, 312 p.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- GOODRIDGE, F.; LISTER, K.; SCOTT, K. Metal deposition in diaphragmless fluidized-bed electrolytic cells. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 11, p. 723-725, 1981.
- GOODRIDGE, F.; VANCE, C. J. The electrowinning of zinc using a circulating bed electrode. *Electrochemical Acta*, 1977, 22, 1073 – 1076, 1976.
- GOMES, J.A.G; DAIDA, P.; KESMEZ, M.; Weir, M.; MORENO, H.; PARGA, J.R.; IRWIN, G.; MCWHINNEY, H.; GRADY, T.; PETERSON, E. COCKE, D.L. Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al-Fe electrode system and characterization of products. *Journal of Hazardous Materials* 139, 220-231, 2007.
- GUBBULIN, J. C. (1998). Transferência de massa em sistemas particulados: aplicações a sistemas eletroquímicos. In: *Tópicos Especiais em Sistemas Particulados*, ed. por J. T. Freire e A. M. Silveira. Gráfica da UFSCar, São Carlos – SP, Cap. 9, 319-370.
- HADZISMAJLOVIC, D. E.; POPOV, K. I., PAVLOVIC, M. G. The visualization of the electrochemical behaviour of metal particles in spouted, fluidized and packed beds. *Power Technology* 86, 145-148, 1996.
- HUTIM, D.; COEURET, F. Experimental study of copper deposition in a fluidized bed electrode. *Journal of Applied Electrochemistry* 7, 463-471, 1977.
- JUTTNER, K.; GALLA, U.; SCHMIEEDER, H. Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. *Electrochimica Acta*, 45, 2575-2594, 2000.
- KREYSA G.; JUTTNER, K.; BISANG, J.M. Cylindrical three-dimensional electrodes under limiting current conditions. *J. of Appl. Electrochem.*, 23, 707-714, 1993.
- 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* 30, 61-70, 2000.
- LINS, E. T. Eletrodeposição de Cobre em Leito Fluidizado: Estudo Cinético. São Carlos, Universidade Federal de São Carlos, 1998, 75 p. (Dissertação)
- MONTGOMERY, D. C. Design and Analysis of Experiments, 3<sup>a</sup> ed. John Wiley & Sons, EUA, 1991.
- NEWMAN, J. S. (1973) *Electrochemical Systems*. Prentice-Hall, London, 432 p.
- OLIVE, H.; LACOSTE, G. Application of volumetric electrodes to the recuperation of metals in industrial effluents - II. Design of an axial field flow through porous electrodes. *Electrochimica Acta*, 25, 1303-1308, 1980.

## ***REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS***

---

- OLIVE, H.; LACOSTE, G. Application of volumetric electrodes to the recuperation of metals in industrial effluents - I. Mass transfer in fixed beds of spherical conductive particles. *Journal of Applied Electrochemistry*, 9,15-20,1979.
- PEDROZO, M. F.; LIMA IV. Ecotoxicologia do cobre e seus compostos, Série Cadernos de Referência Ambiental v.2, 2001.
- PLETCHER, D.; WALSH, F. C. *Industrial Electrochemistry*, 3<sup>a</sup> ed., Chapman and Hall, Nova Iorque, 1990.
- PONTE, M. J. J.; PONTE, H. A.; GUBULIN, J. C. Distribuição de sobrepotenciais em um eletrodo de leito fluidizado. *Anais do XXI Encontro sobre Escoamento em Meios Porosos*, p. 103-113. Ouro Preto - MG, 1993.
- PONTE, M. J. J. S.; GUBULIN, J. C. Eletrodeposição de metais pesados em sistemas particulados: uma revisão bibliográfica. In: *XX ENCONTRO SOBRE ESCOAMENTO EM MEIOS POROSOS*, São Carlos, 1992. *Anais...São Carlos, UFSCar*, 1993, p. 669-678.
- PONTE, M. J. J. S.; PONTE, H. A.; GUBULIN, J. C. Distribuição de sobrepotenciais em um eletrodo de leito fluidizado. In: *XXI ENCONTRO SOBRE ESCOAMENTO EM MEIOS POROSOS*, Ouro Preto, 1993. *Anais...Ouro Preto*, 1994, p. 103-113.
- PONTE, M. J. J. S. Estudo da remoção do íon cobre de solução aquosa diluída em eletrodos de leito particulado. São Carlos, 1998. 216 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Setor de Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos, Universidade Federal de São Carlos.
- RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J, G. "Environmental Electrochemistry", 1<sup>a</sup> ed., Academic Press, Londres, 1997.
- RICHTER, E.D. Desenvolvimento e aplicações de eletrodos de ouro confeccionados a partir de discos compactos graváveis ( CD-Rs). São Paulo, 2001. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo.
- RUOTOLO, L. A. M. Estudo Cinético e Hidrodinâmico da eletrodeposição de íons cobre em eletrodos tridimensionais de leito fixo. São Carlos, Universidade Federal de São Carlos, 1998, 128 p. (dissertação).
- RUOTOLO, L. A. M. Redução de Cromo Hexavalente Utilizando-se Filmes de Polímeros Condutores como Materiais Eletródicos. São Carlos, Universidade Federal de São Carlos, 2003, 190 p. (tese)
- RUOTOLO, L. A. M.; GUBULIN, J. C. Overpotential profiles of polyaniline-modified RVC electrodes used for Cr(VI) remediation. 56<sup>th</sup> Annual Meeting of International Society of Electrochemistry, Busan, Coréia do Sul, 2005. *Anais em CD-ROM*.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

---

- RUOTOLO, L. A. M.; GUBULIN, J. C. Electrodeposition of Cooper íons on fixed bed electrodes Kinetic and hydrodynamic study , 2002.
- SABACKY, B. J.; EVANS, J. W. Electrodeposition of metals in fluidized bed electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* 126, 1176-1187, 1979.
- SALAS-MORALES, J. C.; EVANS, J. W.; NEWMAN, O. M. G.; ADCOCK, P. A. Spouted bed Electrowinning of zinc: part I. Laboratory-Scale Electrowinning Experiments. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 28B, 59-68, 1997.
- SCOTT, K. Metal recovery using a moving-bed electrode the continuous recovery of Appliede Electrochemistry, 11, 339 – 346, 1981.
- SCHWAB, D. R. Otimização de reator de leito particulado na remoção de ions cobre de soluções aquosas. Curitiba, 2003. 105 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia – PIPE – Universidade Federal do Paraná.
- SILVA, A. P. Eletrodeposição de cobre em leito fluidizado. São Carlos, Universidade Federal de São Carlos, 1996, 114 p. (Dissertação).
- SILVA, A. P. Eletrodeposição de íons cobre em eletrodo de leito fluidizado em escala piloto. São Carlos, Universidade Federal de São Carlos, 2000, 158 p. (tese).
- SILVA, S. S. Remoção de Cádmio e Chumbo por adsorção em minerais micácios, Campina Grande, 2005. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas ) – departamento de Mineração e Geologia, universidade Federal de Campina Grande – Paraíba.
- SOLTAN, E. A. NOSIER, S. A.; SALEM, A. Y.; MANSOUR, I. A. S.; SEDAHMED, G. H. Mass transfer behavior of a flow-by fixed bed electrochemical reactor under different hydrodynamic conditions. *Chemical Engineering Journal*, v.91, n. 1, 33-44, 2003.
- STANKOVIC, Z D. The integral capacitance, kinetics and mechanism of the Cu/Cu(II) system in sulfuric acid media. *Electrochim. Acta*, 28, 109-114, 1983.
- STANKOVIC, V.D.; LAZAREVIC, G.; WRAGG, A.A. (1995) Pressure drop behaviour in a three-dimensional packed bed cell during copper deposition and hydrogen evolution. *J. Appl. Electrochem.* 25, 864-862.
- STORCK, A.; ENRIQUEZ-GRANADOS, M.A.; ROGER, M.; COEURET, F. The behaviour of porous electrodes in flow-by regime – I. Theoretical study. *Electrochimica Acta*, 27, 293-301, 1982. \_\_\_\_\_. \_\_\_\_\_. II. Experimental study. *Electrochimica Acta*, 27, 303-311, 1982.
- SUN, Y. P.; XU, W. L.; SCOTT, K. A efficient method for solving the model equation of a two dimensional packed bed lectrode. *J. of Applied Electrochem*, 25, 755-763, 1995.

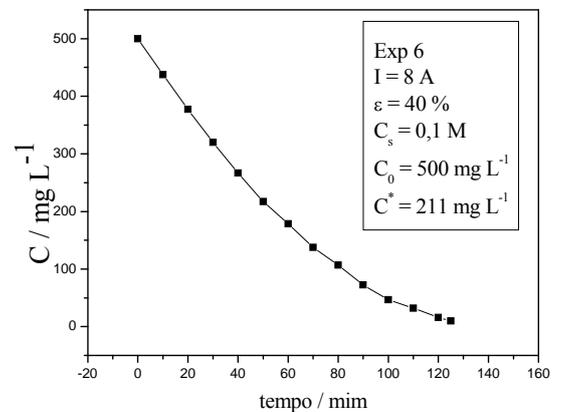
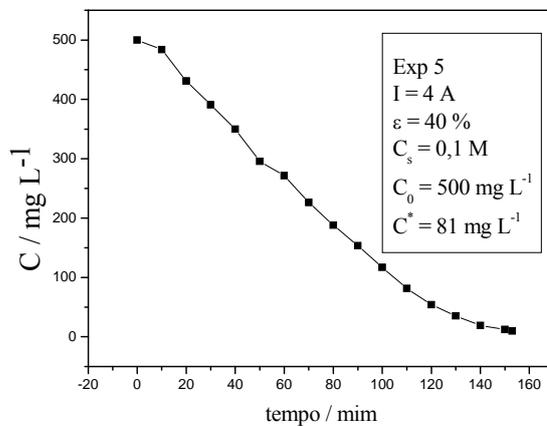
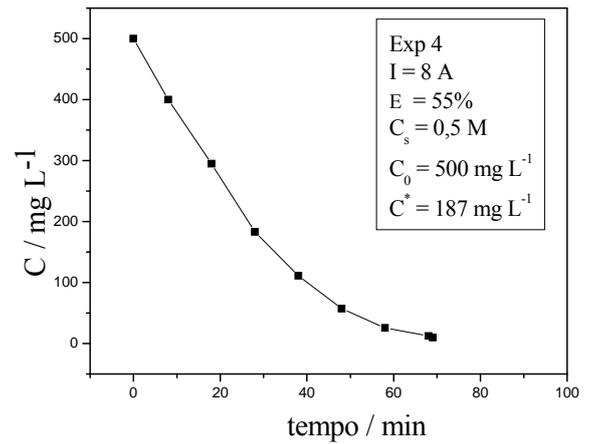
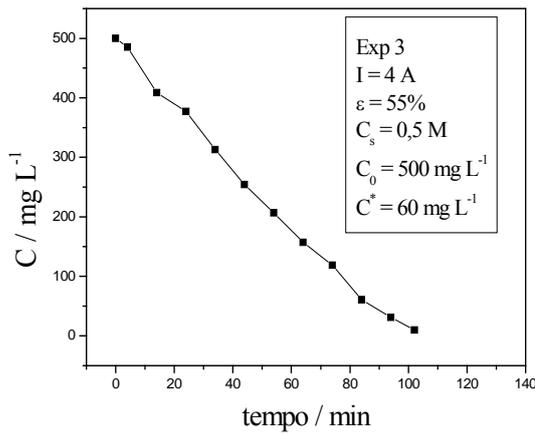
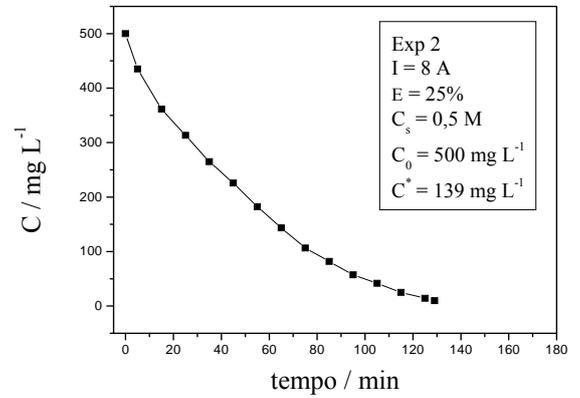
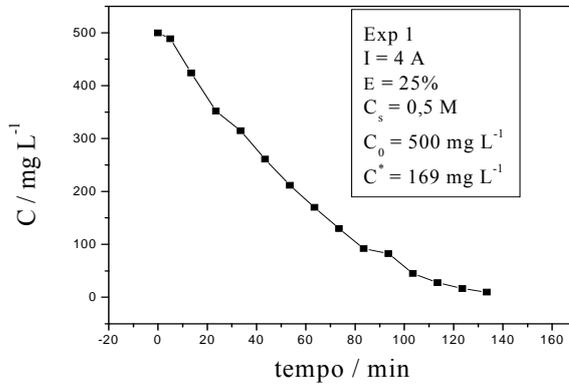
***REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS***

---

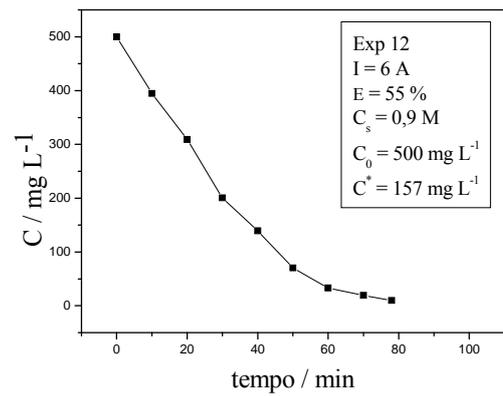
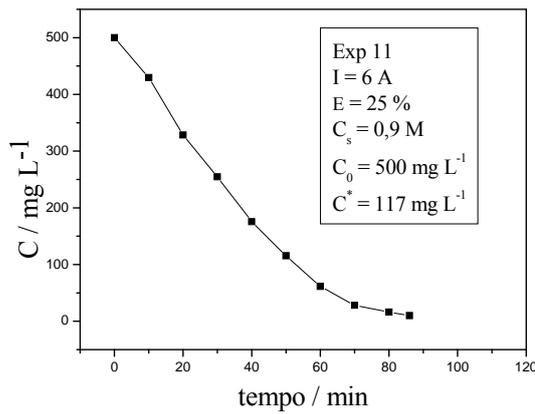
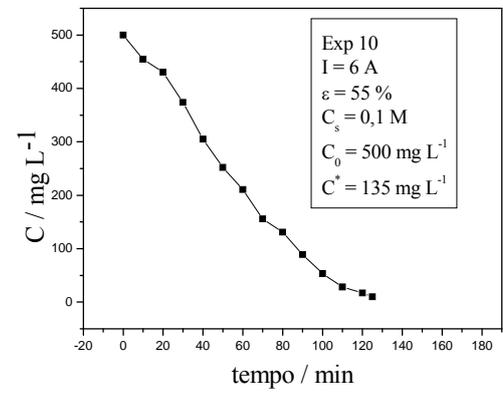
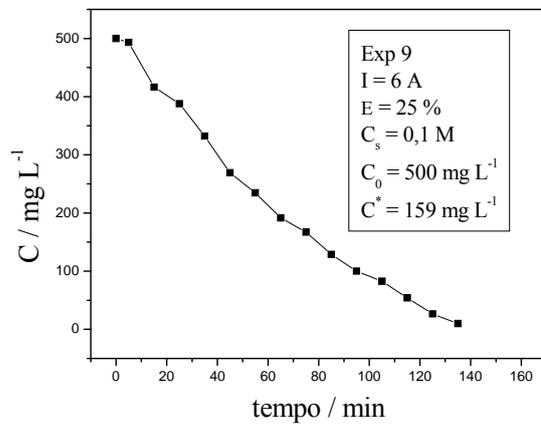
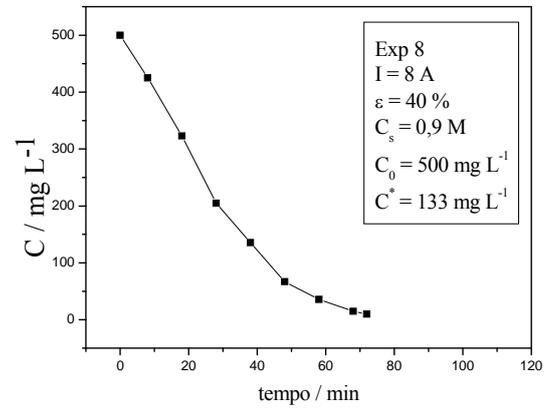
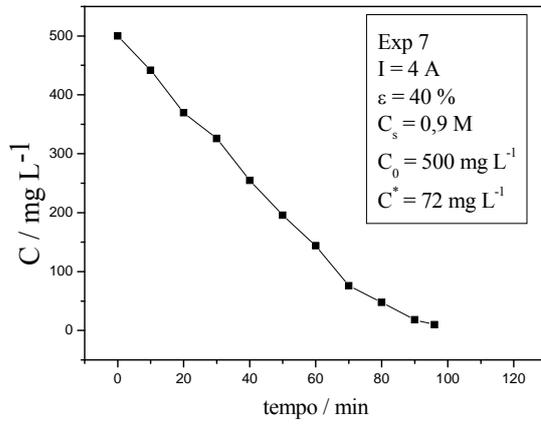
- TICIANELLI, E. A.; GONZALES, E. R. (1998) *Eletroquímica*, EPUSP, São Paulo, 224 p.
- VERMA, A.; SALAS-MORALES, J. C.; EVANS, J. W. Spouted bed Electrowinning of zinc: part II. Investigations of the dynamics of particles in large thin spouted beds. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 28B, 69-79, 1997.
- VETTER, K.J. (1967) *Electrochemical Kinetics*. Academic Press, London, 789 p.
- VOLKMAN, Y. Optimization of the effectiveness of a three- dimensional electrode with to its ohmic variables.( 1978)
- WALKER, A.T.S. e WRAGG, A.A. Mass transfer in fluidized bed electrochemical reactors. *Electrochim. Acta* 25,323-330, 1980.

# *APÊNDICES*

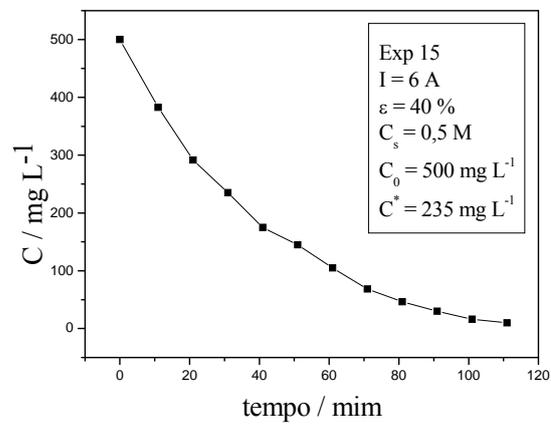
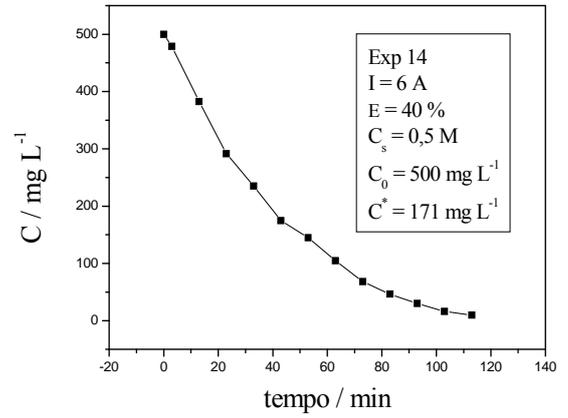
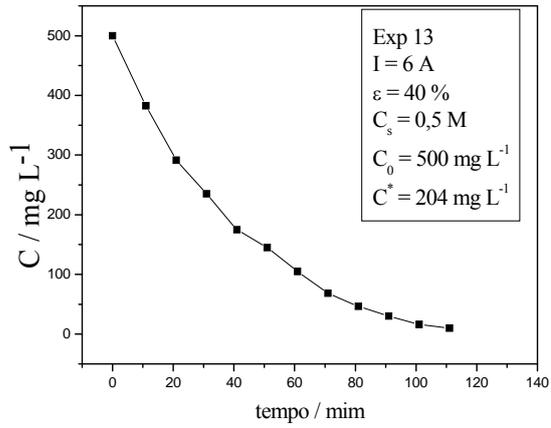
## APÊNDICE A

Curvas de concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  em função do tempo para processo de eletrodeposição em leito fluidizado

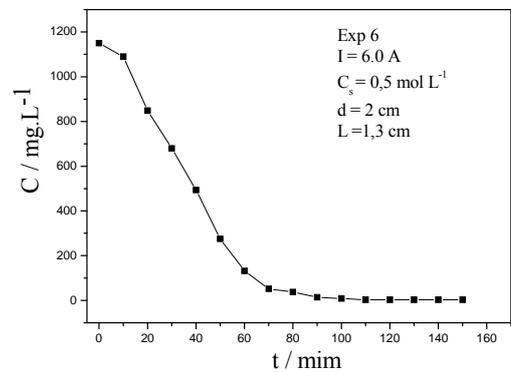
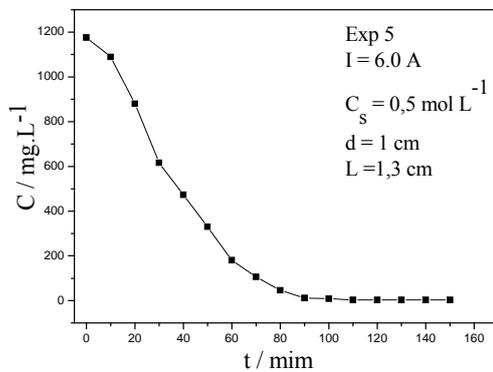
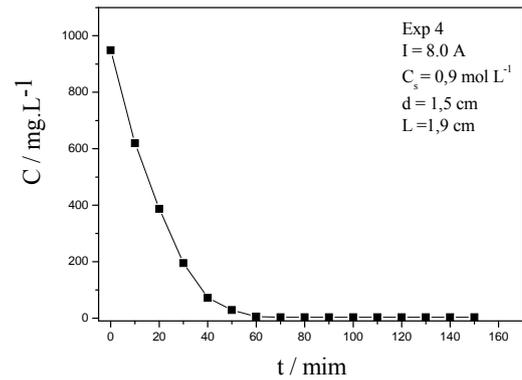
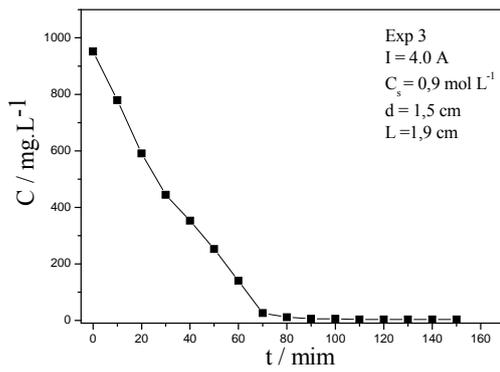
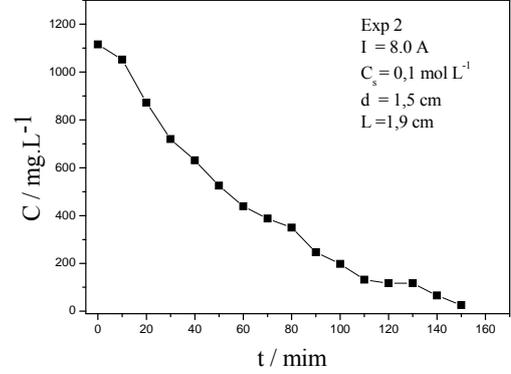
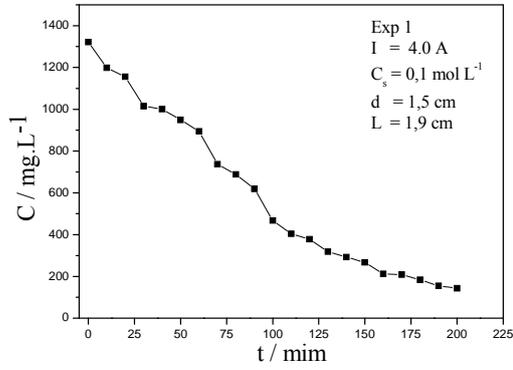
*Apêndice A*



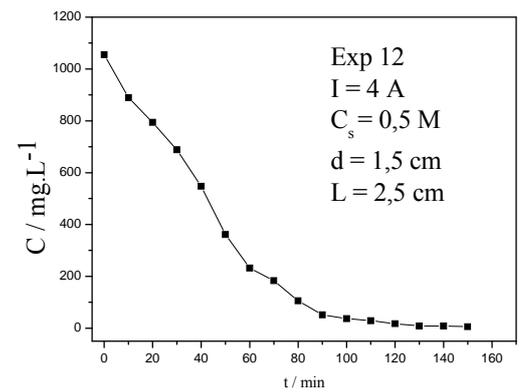
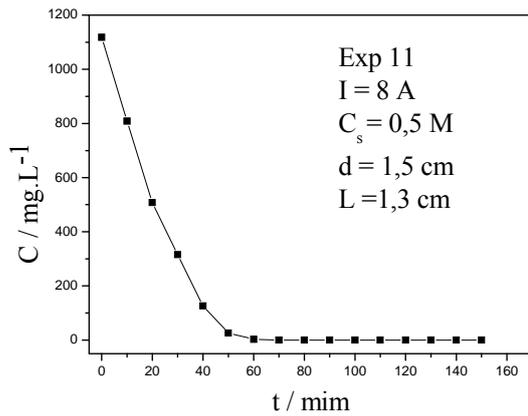
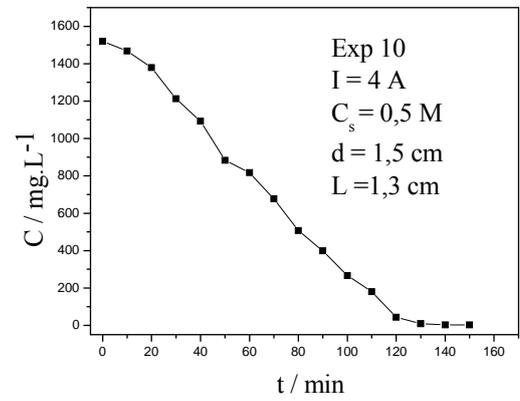
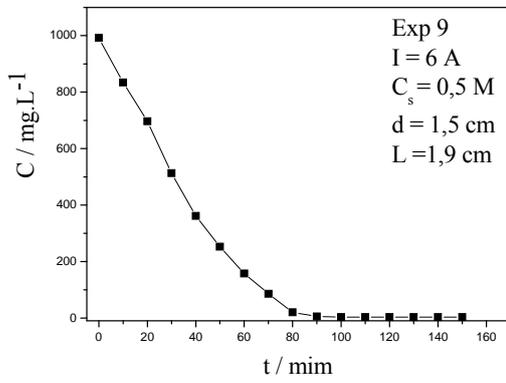
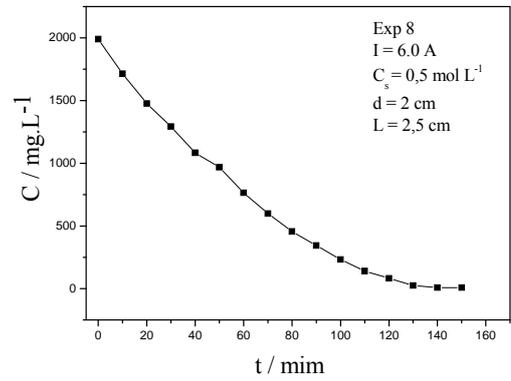
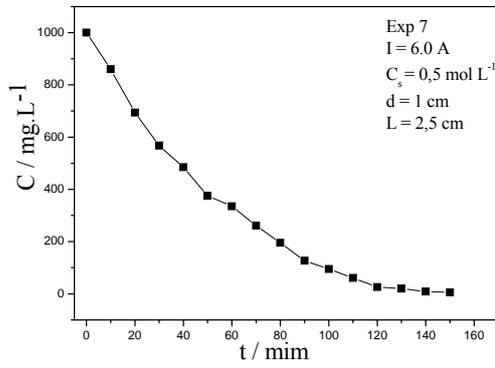
## Apêndice A



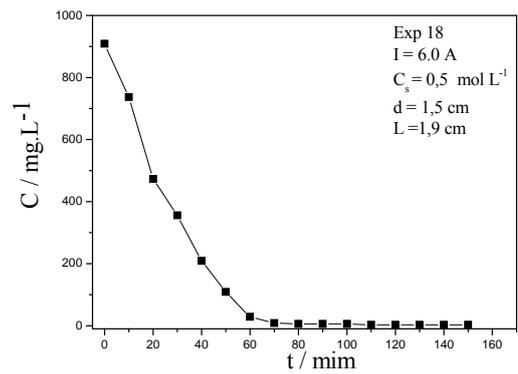
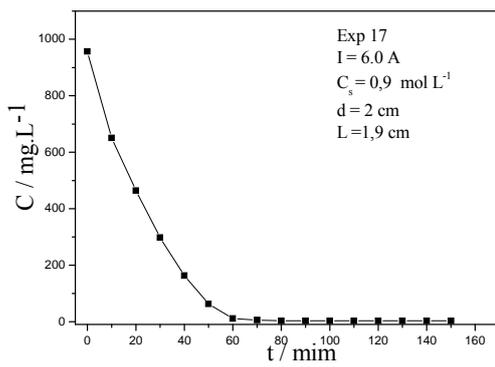
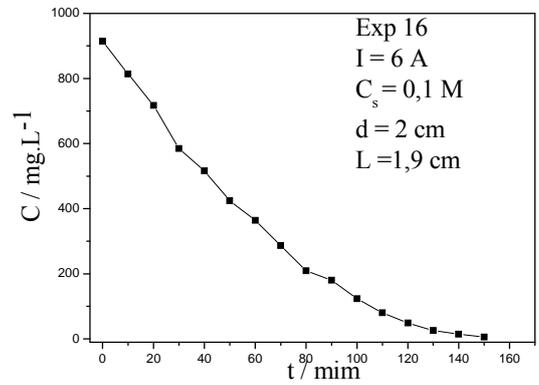
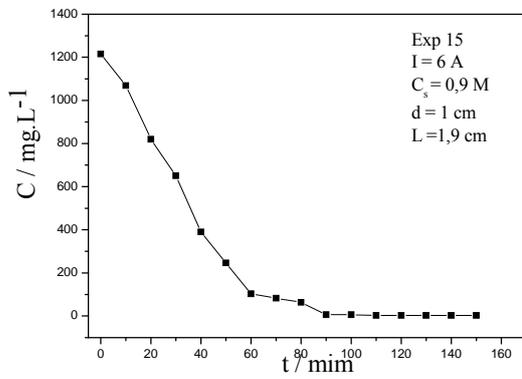
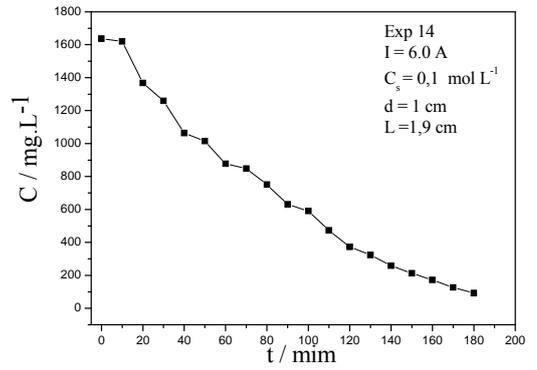
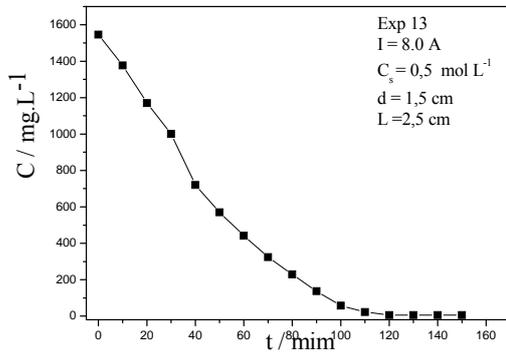
### Curvas de concentração de $\text{Cu}^{2+}$ em função do tempo para processo de eletrodeposição em leito de jorro



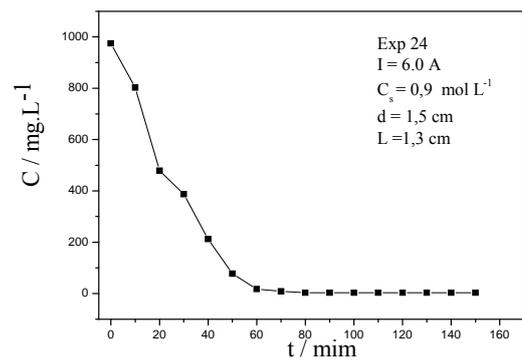
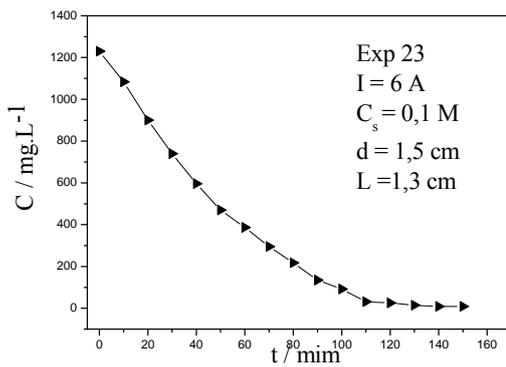
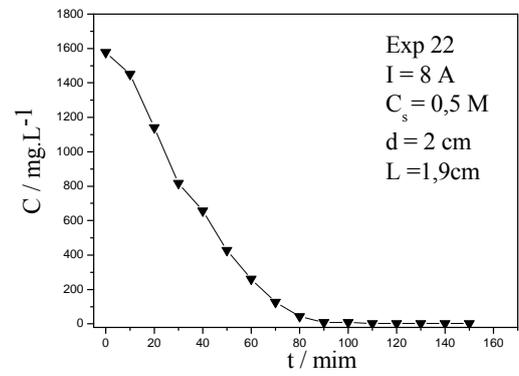
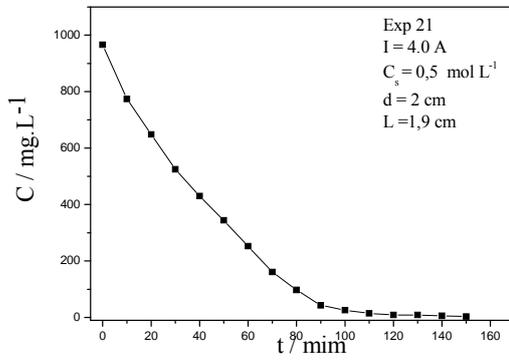
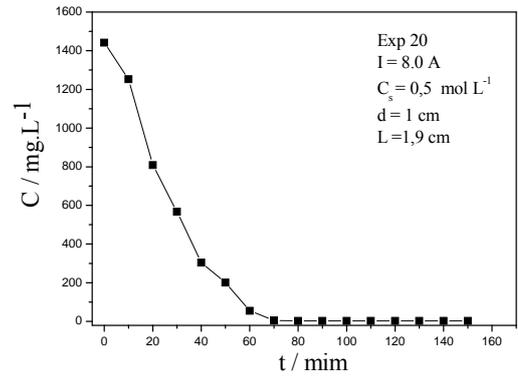
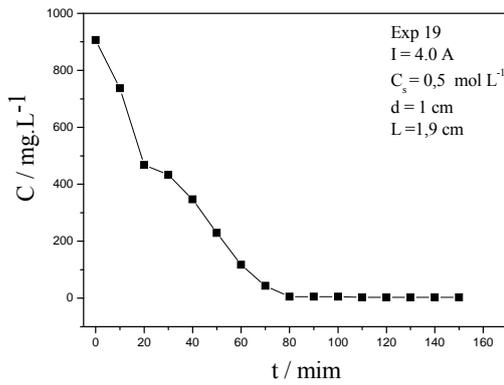
## Apêndice A



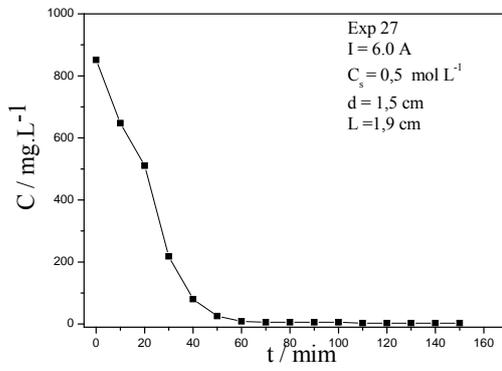
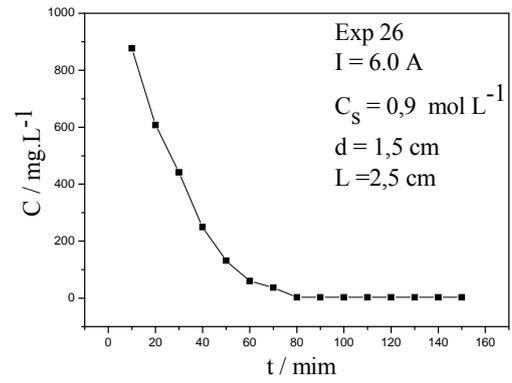
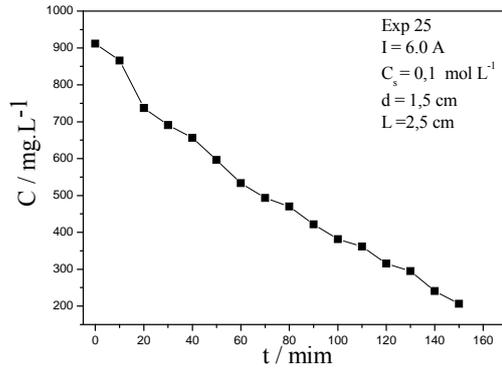
## Apêndice A



## Apêndice A



## Apêndice A



## APÊNDICE B

## RESULTADOS ESTATÍSTICOS

**Tabela A.2.1** - Efeitos, valor p e coeficientes de regressão para ECC para eletrodeposição em ELF.

Fator	Efeito	Erro	p	Coefficientes de regressão
Média	67,4801	1,569542	0,000000	67,4801
I*	-20,2866	3,844576	0,003254	-10,1433
I* <sup>2</sup>	6,9123	2,829531	0,058444	3,4562
E*	14,2958	3,844576	0,013734	7,1479
E* <sup>2</sup>	6,0066	2,829531	0,087193	3,0033
C <sub>s</sub> *	34,7992	3,844576	0,000275	17,3996
C <sub>s</sub> * <sup>2</sup>	7,8766	2,829531	0,038731	3,9383
I* x E*	22,2965	5,437052	0,009347	11,1483
I* x C <sub>s</sub> *	1,2290	5,437052	0,830114	0,6145
E* x C <sub>s</sub> *	4,5909	5,437052	0,436985	2,2955
<b>R<sup>2</sup> = 0,96914</b>				

**Tabela A.2.2** - Resultados da ANOVA da análise estatística de ECC para eletrodeposição em ELF.

Fator	SQ	gl	MSQ	F	P
I*	823,090	1	823,090	16,16911	0,003013
E*	408,742	1	408,742	8,02948	0,019606
C <sub>s</sub> * + C <sub>s</sub> * <sup>2</sup>	2602,500	2	1301,250	25,56227	0,000194
I* . E*	497,134	1	497,134	9,76590	0,012219
Erro	458,146	9	50,905		
ΣSQ	4789,613	14			

**Tabela A.2.3** - Efeitos, valor p e coeficientes de regressão para YC para eletrodeposição em ELF.

Fator	Efeito	Erro	p	Coefficientes de regressão
Média	75,13681	2,545129	0,000001	75,13681
I*	26,85264	6,234267	0,007662	13,42632
I* <sup>2</sup>	12,51421	4,588297	0,041407	6,25711
E*	4,51581	6,234267	0,501313	2,25790
E* <sup>2</sup>	7,73447	4,588297	0,152666	3,86724
C <sub>s</sub> *	40,36978	6,234267	0,001309	20,18489
C <sub>s</sub> * <sup>2</sup>	7,90314	4,588297	0,145600	3,95157
I* x E*	31,15792	8,816585	0,016668	15,57896
I* x C <sub>s</sub> *	13,98151	8,816585	0,173638	6,99076
E* x C <sub>s</sub> *	0,73783	8,816585	0,936552	0,36892
<b>R<sup>2</sup> = 0,94603</b>				

**Apêndice B****Tabela A.2.4 - Resultados da ANOVA da análise estatística de YC para eletrodeposição em ELF.**

Fator	SQ	gl	MSQ	F	P
I* + I**	847,133	2	423,567	9,17459	0,006727
E*	356,037	1	356,037	7,71187	0,021505
Cs*	1344,658	1	1344,658	29,12571	0,000435
I*. E*	464,122	1	464,122	10,05302	0,011354
Erro	415,506	9	46,167		
ΣSQ	3427,455	14			

**Tabela A.2.5 - Efeitos, valor p e coeficientes de regressão para CEC para eletrodeposição em ELF.**

Fator	Efeito	Erro	P	Coefficientes de regressão
Média	4,89171	0,337663	0,000028	4,89171
I*	2,99978	0,827101	0,015110	1,49989
I**	-0,33463	0,608730	0,606163	-0,16732
E*	-1,44198	0,827101	0,141721	-0,72099
E**	-0,65074	0,608730	0,333933	-0,32537
Cs*	-3,68330	0,827101	0,006682	-1,84165
Cs**	-0,67094	0,608730	0,320581	-0,33547
I* x E*	-2,73484	1,169698	0,066540	-1,36742
I* x Cs*	-1,03348	1,169698	0,417395	-0,51674
E* x Cs*	-0,39792	1,169698	0,747540	-0,19896
<b>R<sup>2</sup> = 0,89947</b>				

**Tabela A.2.6 - Resultados da ANOVA da análise estatística de CEC para eletrodeposição em ELF.**

Fator	SQ	gl	MSQ	F	P
I*	17,99730	1	17,99730	12,82457	0,004310
Cs*	27,13347	1	27,13347	19,33484	0,001068
I* e E*	7,47933	1	7,47933	5,32964	0,041401
Erro	15,43681	11	1,40335		
ΣSQ	68,04690	14			

## Apêndice B

**Tabela A.2.7** - Efeitos, valor p e coeficientes de regressão para ECC para eletrodeposição em ELJ.

Fator	Efeito	Erro	P	Coeficientes de regressão
Média	33,5793	1,67198	0	33,5793
I*	-6,359	2,89596	0,0485	-3,1795
I* <sup>2</sup>	0,5295	2,17197	0,81153	0,2647
Cs*	27,4134	2,89596	1E-06	13,7067
Cs* <sup>2</sup>	5,8309	2,17197	0,01987	2,9155
d*	0,5872	2,89596	0,84272	0,2936
d* <sup>2</sup>	2,2622	2,17197	0,31815	1,1311
L*	-9,7361	2,89596	0,00565	-4,8681
L* <sup>2</sup>	0,3928	2,17197	0,85952	0,1964
I* x Cs*	-1,0034	5,01595	0,8448	-0,5017
I* x d*	-1,8814	5,01595	0,71415	-0,9407
I* x L*	-26,178	5,01595	0,00022	-13,0892
Cs* x d*	-2,8236	5,01595	0,58385	-1,4118
Cs* x L*	7,2276	5,01595	0,17519	3,6138
d* x L*	2,6724	5,01595	0,60392	1,3362
<b>R<sup>2</sup> = 0,92314</b>				

**Tabela A.2.8** - Resultados da ANOVA da análise estatística de ECC para eletrodeposição em ELJ.

Fator	SQ	gl	MSQ	F	P
I*	121,312	1	121,312	6,32079	0,020153
Cs* + Cs* <sup>2</sup>	2434,330	2	1217,165	63,41866	0,000000
L*	284,376	1	284,376	14,81698	0,000931
I* e L*	685,306	1	685,306	35,70692	0,000006
Erro	403,043	21	19,193		
ΣSQ	3928,367	26			

**Tabela A.2.9** - Efeitos, valor p e coeficientes de regressão para YC para eletrodeposição em ELJ.

Fator	Efeito	Erro	p	Coeficientes de regressão
Média	28,8767	2,096101	0,000000	28,8767
I*	17,2948	3,630553	0,000461	8,6474
I* <sup>2</sup>	0,7578	2,722914	0,785509	0,3789
Cs*	21,4644	3,630553	0,000071	10,7322
Cs* <sup>2</sup>	5,0965	2,722914	0,085813	2,5483
d*	0,2131	3,630553	0,954162	0,1065
d* <sup>2</sup>	2,1141	2,722914	0,452534	1,0571
L*	-30,8234	3,630553	0,000002	-15,4117
L* <sup>2</sup>	-4,9793	2,722914	0,092396	-2,4897
I* x Cs* <sup>2</sup>	5,9256	6,288302	0,364615	2,9628
I* x d*	-3,2436	6,288302	0,615360	-1,6218
I* x L*	-32,4819	6,288302	0,000235	-16,2409
Cs* x d*	-2,2017	6,288302	0,732314	-1,1008
Cs* x L*	-1,6725	6,288302	0,794780	-0,8362
d* x L*	0,7769	6,288302	0,903722	0,3884
<b>R<sup>2</sup> = 0, 93362</b>				

**Tabela A.2.10** - Resultados da ANOVA da análise estatística de YC para eletrodeposição em ELJ.

Fator	SQ	gl	MSQ	F	P
I*	897,327	1	897,327	20,49720	0,000166
C <sub>s</sub> *	1382,158	1	1382,158	31,57196	0,000012
L*	2850,247	1	2850,247	65,10681	0,000000
I* e L*	1055,071	1	1055,071	24,10048	0,000066
Erro	963,116	22	43,778		
ΣSQ	7147,919	26			

**Tabela A.2.11** - Efeitos, valor p e coeficientes de regressão para CEC para eletrodeposição em ELJ.

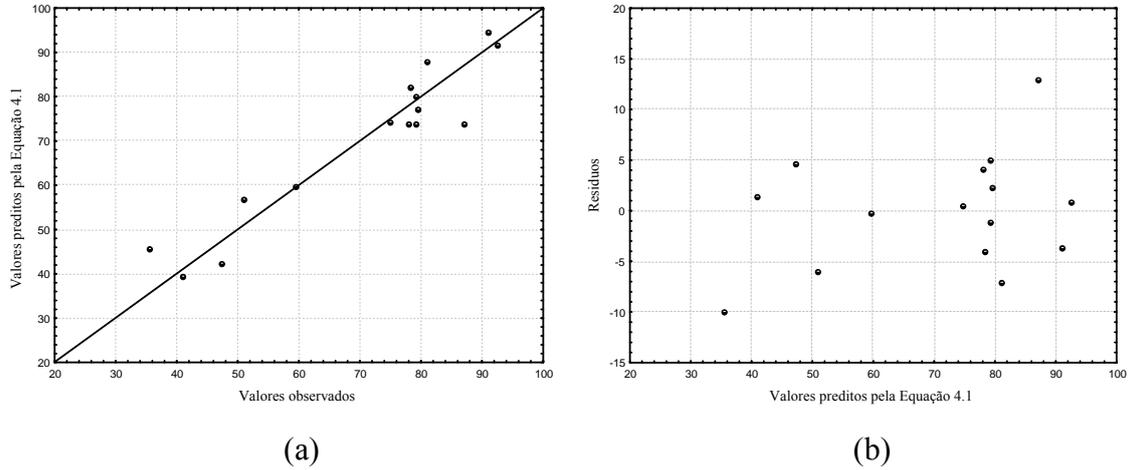
Fator	Efeito	Erro	P	Coefficientes de regressão
Média	12,1126	0,961547	0,000000	12,11256
I*	4,9053	1,665448	0,012250	2,45265
I* <sup>2</sup>	0,4522	1,249086	0,723647	0,22608
C <sub>s</sub> *	-18,0778	1,665448	0,000000	-9,03889
C <sub>s</sub> * <sup>2</sup>	-6,7872	1,249086	0,000152	-3,39362
d*	-1,9291	1,665448	0,269261	-0,96457
d* <sup>2</sup>	-0,0650	1,249086	0,959382	-0,03248
L*	5,7822	1,665448	0,004615	2,89112
L* <sup>2</sup>	-0,7831	1,249086	0,542450	-0,39154
I* x C <sub>s</sub> *	-5,9935	2,884640	0,059864	-2,99675
I* x d*	0,6999	2,884640	0,812377	0,34997
I* x L*	5,5899	2,884640	0,076535	2,79494
C <sub>s</sub> * x d*	5,6479	2,884640	0,073899	2,82396
C <sub>s</sub> * x L*	-10,9428	2,884640	0,002560	-5,47141
d* x L*	-1,0968	2,884640	0,710418	-0,54842
<b>R<sup>2</sup> = 0,94424</b>				

**Tabela A.2.12** - Resultados da ANOVA da análise estatística de ECC para eletrodeposição em ELJ.

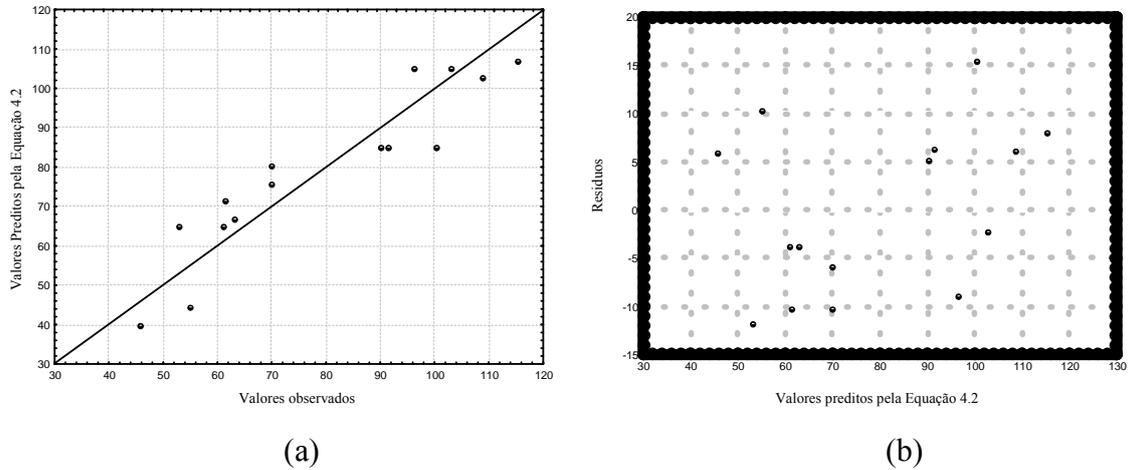
Fator	SQ	GI	MSQ	F	P
I*	72,186	1	72,1859	7,92461	0,010694
C <sub>s</sub> * + C <sub>s</sub> * <sup>2</sup>	1280,406	2	640,2031	70,28183	0,000000
L*	100,303	1	100,3029	11,01131	0,003429
C <sub>s</sub> * e L*	119,746	1	119,7455	13,14572	0,001685
Erro	218,104	21	10,3859		
ΣSQ	1790,744	26			

## APÊNDICE C

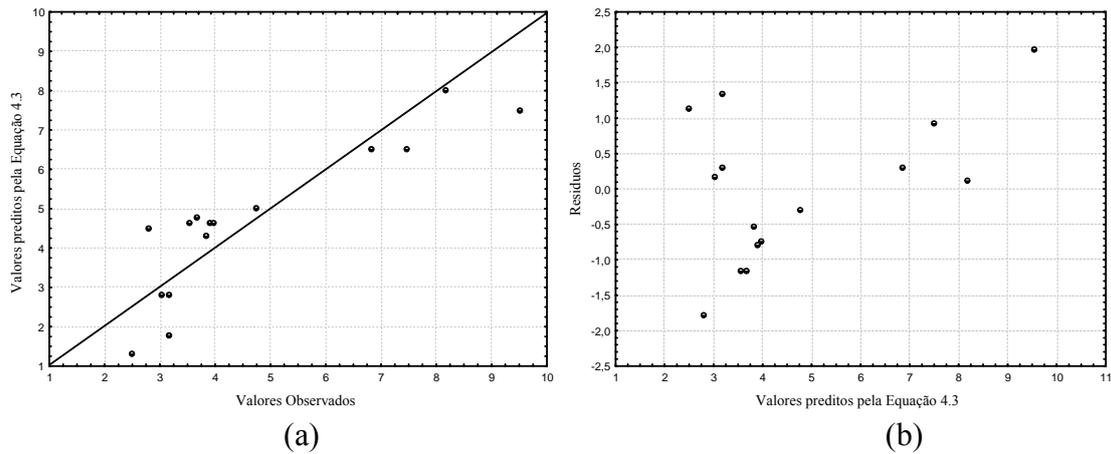
**Resultados estatísticos de valores previstos em função dos observado e resíduos em função dos valores observados**



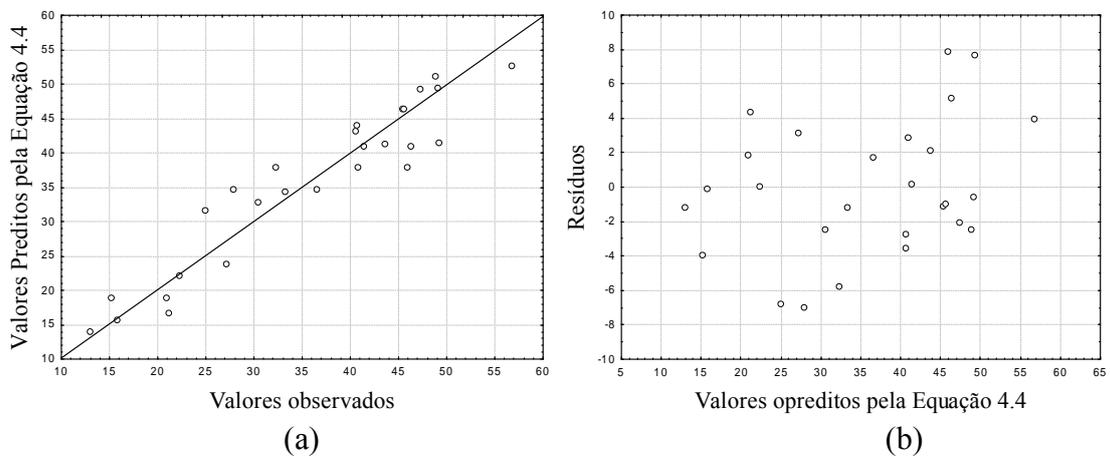
**Figura A.3.1** – (a) valores previstos em função dos observados e (b) resíduos em função dos valores previstos pela Equação (4.1) Para a ECC do processo de eletrodeposição em ELF.



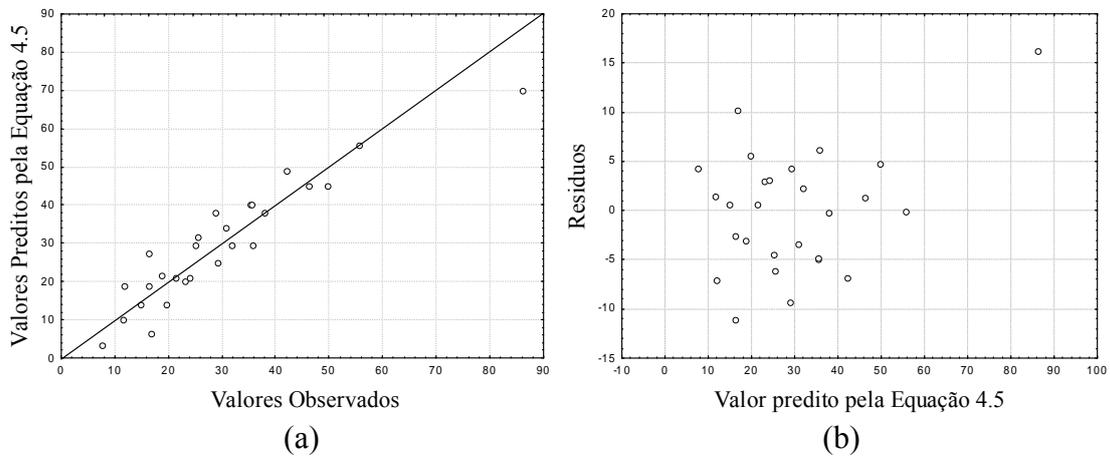
**Figura A.3.2** – (a) Valores observados em função dos valores previstos pela equação 4.2; (b) Resíduos em função dos valores previstos pela Equação 4.2. Para a YC do processo de eletrodeposição em ELF.



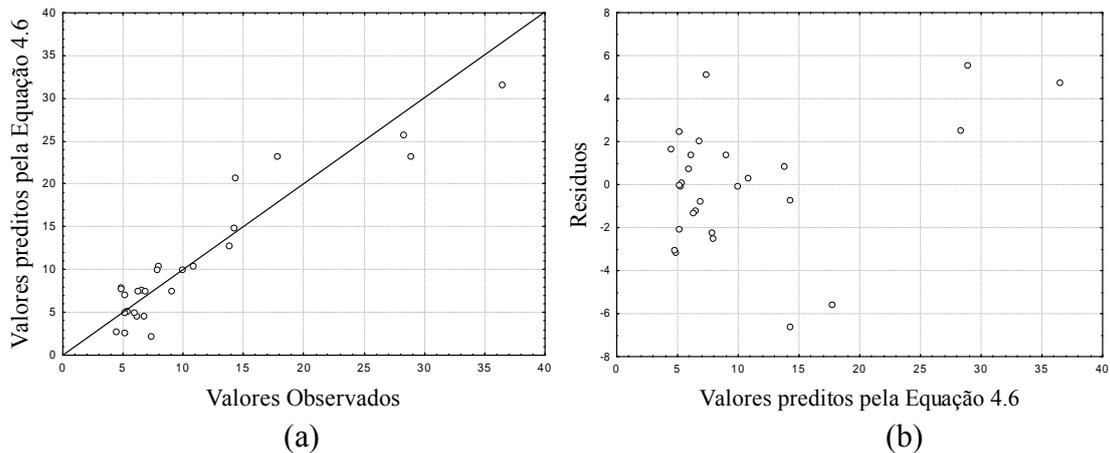
**Figura A.3.3** – (a) Valores preditos pela Equação 4.3 em função dos valores observados; (b) Resíduos em função dos valores preditos pela equação (4.3). Para a CEC do processo de eletrodeposição em ELF.



**Figura A.3.4** – (a) Valores previstos em função dos observados; (b) Resíduos em função dos valores preditos pela Equação 4.4. Para a ECC do processo de eletrodeposição em ELJ.



**Figura A.3.5-** (a) Valores preditos pela Equação 4.5 em função dos valores observados; (b) Resíduos em função dos valores preditos. Para a YC do processo de eletrodeposição em ELJ.



**Figura A.3.6** – (a) Valores preditos pela Equação 4.6 em função dos valores observados e (b) resíduos em função dos valores preditos. Para a CEC do processo de eletrodeposição em ELJ.