

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
NICE MIKA SAKAMOTO KAMINARI

**REATORES DE LEITO FLUIDIZADO: UM ESTUDO DA
CORRELAÇÃO PARA REMOÇÃO DE ÍONS COBRE DE EFLUENTES
LÍQUIDOS PARA O MECANISMO DE TRANSPORTE DE MASSA**

CURITIBA - 2006

NICE MIKA SAKAMOTO KAMINARI

**REATORES DE LEITO FLUIDIZADO: UM ESTUDO DA
CORRELAÇÃO PARA REMOÇÃO DE ÍONS COBRE DE EFLUENTES
LÍQUIDOS PARA O MECANISMO DE TRANSPORTE DE MASSA**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia na área de Processos Térmicos e Químicos, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia.

**Orientadora: Prof^a Dr^a Maria José
Jerônimo de Santana Ponte**

**Co-Orientador: Prof. Dr. Haroldo A.
Ponte**

CURITIBA - 2006

Dedico com muito amor esta tese:
Aos meus pais, Hiromitsu e Maria, pelo
incentivo, apoio e pelas palavras de carinho;
Ao Claudio, Marcelo, Victor e Matheus,
minha inspiração.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela força espiritual.

Ao Prof. Dr. Haroldo de A. Ponte, pelo apoio e sugestões que enriqueceram este trabalho.

À Prof^a. Dra Maria José J.de Santana Ponte, principalmente pela amizade, pelas muitas horas de paciência, de apoio emocional e trabalho em meu benefício sem o qual este trabalho não seria viável.

À Prof^a. Dra Cláudia Eliana Bruno Marino pelas palavras amigas de apoio e incentivo no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Maurílio da Silva pelas palavras de incentivo e principalmente pelas discussões com relação à simulação matemática.

Ao Dr. Luiz Alkimin de Lacerda pela valiosa contribuição na parte de simulação matemática.

Ao Prof. Dr. Carlos Henrique Marchi pelas valiosas discussões na reta final deste trabalho.

À minha família, que próxima ou distante, me amparou e encorajou nas horas mais difíceis desta caminhada.

Ao Laboratório de Tecnologia Ambiental e ao Laboratório de Eletroquímica e de Superfícies, onde foram realizadas todas as partes experimentais.

À Universidade Federal do Paraná, pela oportunidade de realizar este trabalho.

A Capes pelo suporte financeiro prestado durante a realização deste trabalho.

Aos amigos de pós-graduação e do laboratório, pelo apoio mútuo e pela amizade.

A todos aqueles que embora não tenham sido mencionados contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	MOTIVAÇÃO	1
1.2	OBJETIVOS DO TRABALHO	3
1.3	APRESENTAÇÃO DA TESE	3
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1	CARACTERÍSTICAS DO COBRE	5
2.2	TRATAMENTOS DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE METAIS PESADOS	6
2.3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	7
2.3.1	Potencial e sobrepotencial do eletrodo.....	7
2.3.2	Interação entre o controle da reação por transporte de massa e carga	10
2.3.3	Curvas de Polarização.....	13
2.4	REATOR ELETROQUÍMICO.....	13
2.4.1	Tipos de Reatores	14
2.4.2	Eletrodos de leito particulado (ELP) – Considerações gerais.....	16
2.4.3	Pesquisas utilizando o eletrodo de leito particulado	18
2.5	FIGURAS DE MÉRITO	25
2.5.1	Taxa de Conversão	26
2.5.2	Eficiência de Corrente (EC)	27
2.5.3	Consumo Energético (CE).....	27
2.5.4	Coeficiente de transporte de massa (k_m).....	28
2.5.5	Rendimento Espaço-Tempo (ρ_{ET}).....	30
2.6	REATOR DE BATELADA	31
2.6.1	Cinética do reator eletroquímico	32
2.7	GRUPOS ADIMENSIONAIS.....	38
2.7.1	Número de Sherwood (Sh)	38
2.7.2	Número de Reynolds (Re)	39
2.7.3	Número de Schmidt (Sc).....	40
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
3.1	MATERIAIS	43
3.1.1	Reator eletroquímico	44
3.1.2	Voltametria.....	46
3.1.3	Sistema sólido-fluido.....	47
3.2	MÉTODOS.....	48

3.2.1	Planejamento Experimental.....	48
3.2.2	Realização dos experimentos.....	50
3.2.3	Metodologia para o cálculo dos parâmetros eletroquímicos via simulação matemática.....	53
3.2.4	Tratamentos dos dados e análises dos resultados.....	55
4	APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS	56
4.1	ESTUDO VOLTAMÉTRICO DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE COBRE.....	56
4.2	CURVA DE POLARIZAÇÃO.....	58
4.2.1	Curva de polarização para o branco (0,4 mol/L H ₂ SO ₄) desaerado	59
4.2.2	Curva de polarização para o branco (0,4 mol/L H ₂ SO ₄) aerado.....	64
4.2.3	Polarização para o Cu/H ₂ SO ₄ 0,4 mol/L aerado 1000 ppm de Cu(II).....	66
4.3	FIGURAS DE MÉRITO.....	72
4.3.1	Leito com 10% de expansão ($\epsilon = 0,40$)	72
4.3.2	Leito com 20% de expansão ($\epsilon = 0,43$)	75
4.3.3	Leito com 30% de expansão ($\epsilon = 0,47$)	78
4.4	DETERMINAÇÃO DA CONDIÇÃO LIMITE.....	81
4.4.1	Cálculo da Concentração limite (C_{lim}) – 10% de expansão ($\epsilon = 0,4$)	82
4.4.2	Cálculo da Concentração limite (C_{lim}) – 20% de expansão ($\epsilon = 0,43$)	84
4.4.3	Cálculo da Concentração limite (C_{lim}) – 30% de expansão ($\epsilon = 0,47$)	85
4.4.4	Cálculo do coeficiente de transporte de massa (k_m) - região controlada por transporte de massa.....	87
4.5	DETERMINAÇÃO DA CORRELAÇÃO ENTRE OS GRUPOS ADIMENSIONAIS	95
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	100
5.1	CONCLUSÕES.....	100
5.2	SUGESTÕES	102
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103
	APÊNDICE A – DESENVOLVIMENTO DA CORRELAÇÃO ENTRE ADIMENSIONAIS	109
	APÊNDICE B – DADOS ESTATÍSTICOS DAS CURVAS DE AJUSTE.....	110
	ANEXO 1 – DISTRIBUIÇÃO DE F.....	118

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA PLACA DE COBRE IMERSA EM UMA SOLUÇÃO DE SULFATO DE COBRE (PONTE, 1999).....	7
FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA DUPLA CAMADA ELÉTRICA NA SUPERFÍCIE DO ELETRODO (BARD e FAULKNER, 1980).....	8
FIGURA 3 – CURVA DE CORRENTE EM FUNÇÃO DO POTENCIAL [PLETCHER e WALSH (1990)]	11
FIGURA 4 – TIPOS DE REATORES IDEAIS: (a) REATOR DE BATELADA; (b) REATOR CONTÍNUO; (c), (d) e (e) VÁRIAS FORMAS DO REATOR SEMI-BATELADA (LEVENSPIEL, 2000).	15
FIGURA 5 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA PARA AS DIFERENTES CONFIGURAÇÕES ENTRE FLUXO DE CORRENTE E ELETRÓLITO: (A) ELETRODO DE FLUXOS PARALELOS; (B) ELETRODOS DE FLUXOS PERPENDICULARES (SCOTT, 1995).....	17
FIGURA 6 – PROCESSAMENTO EM BATELADA COM CORRENTE CONSTANTE, INICIALMENTE $I < I_{lim}$; (A) CONCENTRAÇÃO DO REAGENTE, (B) LOGARITMO DA CONCENTRAÇÃO DO REAGENTE, (C) EFICIÊNCIA DE CORRENTE [PLETCHER e WALSH (1990)].....	34
FIGURA 7 – COMPORTAMENTO DE UMA REAÇÃO DE ORDEM VARIÁVEL (LEVENSPIEL, 2000)	37
FIGURA 8 – ESQUEMA DA UNIDADE EXPERIMENTAL UTILIZADA. (1) REATOR ELETROQUÍMICO; (2) RESERVATÓRIO DE ELETRÓLITO; (3) BOMBA CENTRÍFUGA; (4) VÁLVULA DA LINHA PRINCIPAL; (5) VÁLVULA DA LINHA DE ESGOTAMENTO; (6) VÁLVULA DO BY-PASS.....	44
FIGURA 9 – VISTA EXPANDIDA DO REATOR.....	45
FIGURA 10 – DETERMINAÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA	52
FIGURA 11 – CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O COBRE	52
FIGURA 12 – SIMULAÇÃO MATEMÁTICA ATRAVÉS DE ALGORITMOS GENÉTICOS	54
FIGURA 13 – VOLTAMOGRAMA PARA O SISTEMA $Cu/CuSO_4$ (0,016 mol/L) + H_2SO_4 (0,4 mol/L) COM VELOCIDADE DE VARREDURA DE 10 mV/s	57
FIGURA 14 - VOLTAMOGRAMA PARA O SISTEMA $Cu/CuSO_4$ (0,016 mol/L) + H_2SO_4 (0,4 mol/L) PARA DIVERSAS VELOCIDADES DE VARREDURA.....	58
FIGURA 15 – CURVA DE POLARIZAÇÃO PARA O SISTEMA H_2SO_4 0,4mol/L DESAERADO, VELOCIDADE DE VARREDURA 0,2 mV/s E SOLUÇÃO MANTIDA À 25 °C.	60
FIGURA 16 – CURVA DE POTENCIAL vs log j PARA O SISTEMA H_2SO_4 0,4mol/L DESAERADO..	60
FIGURA 17 – CURVA DE POLARIZAÇÃO PARA O FERRO (JONES, 1992).	61
FIGURA 18 – REPRESENTAÇÃO DOS VALORES OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE E ATRAVÉS DA SIMULAÇÃO MATEMÁTICA – BRANCO DESAERADO.....	63
FIGURA 19 – CURVA DE POLARIZAÇÃO PARA O SISTEMA H_2SO_4 0,4mol/L AERADA, VELOCIDADE DE VARREDURA 0,2 mV/s E SOLUÇÃO MANTIDA À 25 °C.....	64
FIGURA 20 – CURVA DE POTENCIAL vs log j PARA O SISTEMA H_2SO_4 0,4mol/L AERADO	65

FIGURA 21 – REPRESENTAÇÃO DOS VALORES OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE E ATRAVÉS DA SIMULAÇÃO MATEMÁTICA – BRANCO AERADO.	66
FIGURA 22 – CURVA DE POLARIZAÇÃO PARA O SISTEMA H_2SO_4 0,4mol/L AERADO COM 1000 ppm de Cu (II), COM VELOCIDADE DE VARREDURA DE 0,2 mV/s E SOLUÇÃO MANTIDA À 25 °C.	67
FIGURA 23 – CURVA DE POTENCIAL vs log j PARA O SISTEMA H_2SO_4 0,4mol/L AERADO COM 1000 ppm DE Cu (II).	68
FIGURA 24 – REPRESENTAÇÃO DOS VALORES OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE E ATRAVÉS DA SIMULAÇÃO MATEMÁTICA – PARA O SISTEMA Cu/ H_2SO_4 AERADO COM 1000 ppm DE Cu (II).	69
FIGURA 25 – DISTRIBUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO – 10% DE EXPANSÃO	73
FIGURA 26 – TAXA DE CONVERSÃO DO ION COBRE EM FUNÇÃO DO TEMPO – 10% DE EXPANSÃO	73
FIGURA 27 – EFICIÊNCIA DE CORRENTE EM FUNÇÃO DO TEMPO – 10% DE EXPANSÃO	74
FIGURA 28 – CONSUMO ENERGÉTICO EM FUNÇÃO DO TEMPO – 10% DE EXPANSÃO.....	75
FIGURA 29 – DISTRIBUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO – 20% DE EXPANSÃO	76
FIGURA 30 – TAXA DE CONVERSÃO DO ION COBRE EM FUNÇÃO DO TEMPO – 20% DE EXPANSÃO	76
FIGURA 31 – EFICIÊNCIA DE CORRENTE EM FUNÇÃO DO TEMPO – 20% DE EXPANSÃO	77
FIGURA 32 – CONSUMO ENERGÉTICO EM FUNÇÃO DO TEMPO – 20% DE EXPANSÃO.....	78
FIGURA 33 – DISTRIBUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO – 30% DE EXPANSÃO	79
FIGURA 34 – TAXA DE CONVERSÃO DO ION COBRE EM FUNÇÃO DO TEMPO – 30% DE EXPANSÃO	79
FIGURA 35 – EFICIÊNCIA DE CORRENTE EM FUNÇÃO DO TEMPO – 30% DE EXPANSÃO	80
FIGURA 36 – CONSUMO ENERGÉTICO EM FUNÇÃO DO TEMPO – 30% DE EXPANSÃO.....	81
FIGURA 37 – CÁLCULO DA C_{lim} PARA $\epsilon = 0,40$ E $I = 4,9A$; $6,5A$ E $8,0 A$	82
FIGURA 38 – $\ln(C/C_0)$ vs t PARA $\epsilon = 0,40$ E $I = 6,5 A$	83
FIGURA 39 – CÁLCULO DA C_{lim} PARA $\epsilon = 0,43$ E $I = 4,9A$; $6,5A$ E $8,0 A$	84
FIGURA 40 – $\ln(C/C_0)$ vs t PARA $\epsilon = 0,43$ E $I = 8,0 A$	85
FIGURA 41 – CÁLCULO DA C_{lim} PARA $\epsilon = 0,47$ E $I = 4,9A$; $6,5A$ e $8,0A$	86
FIGURA 42 – $\ln(C/C_0)$ vs t para $\epsilon = 0,47$ e $I = 8,0 A$	87
FIGURA 43 – CONDIÇÃO LIMITE PARA POROSIDADE DE 0,40.....	88
FIGURA 44 – CONDIÇÃO LIMITE PARA POROSIDADE DE 0,43.....	88
FIGURA 45 – CONDIÇÃO LIMITE PARA POROSIDADE DE 0,47.....	89
FIGURA 46 – PONTOS DO EXPERIMENTO 1 E 2 AJUSTADOS PARA A POROSIDADE 0,40	89
FIGURA 47 – PONTOS DO EXPERIMENTO 1 E 2 AJUSTADOS PARA A POROSIDADE 0,43	90

FIGURA 48 – PONTOS DO EXPERIMENTO 1 E 2 AJUSTADOS PARA A POROSIDADE DE 0,47 .	90
FIGURA 49 – $\ln(C/C_0)$ vs t PARA $\varepsilon = 0,40$ E $I = 6,0$ A.....	93
FIGURA 50 - $\ln(C/C_0)$ vs t PARA $\varepsilon = 0,43$ E $I = 4,0$ A.....	93
FIGURA 51 - $\ln(C/C_0)$ vs t PARA $\varepsilon = 0,47$ E $I = 5,6$ A.....	94
FIGURA 52 – CORRELAÇÃO ENTRE OS ADIMENSIONAIS ($R^2 = 98,36\%$).....	96
FIGURA 53 – GRÁFICO DA PARIDADE.....	96
FIGURA 54 – COMPARAÇÃO ENTRE AS CORRELAÇÕES.....	98
FIGURA B 1 - VALORES PREDITOS E OBSERVADOS PELA EQUAÇÃO DE AJUSTE DO EXPERIMENTO 1 – POROSIDADE 0,40.....	111
FIGURA B 2 - VALORES PREDITOS E OBSERVADOS PELA EQUAÇÃO DE AJUSTE DO EXPERIMENTO 2 – POROSIDADE 0,40.....	112
FIGURA B 3 - VALORES PREDITOS E OBSERVADOS PELA EQUAÇÃO DE AJUSTE DO EXPERIMENTO 1 – POROSIDADE 0,43.....	112
FIGURA B 4 - VALORES PREDITOS E OBSERVADOS PELA EQUAÇÃO DE AJUSTE DO EXPERIMENTO 2 – POROSIDADE 0,43.....	113
FIGURA B 5 - VALORES PREDITOS E OBSERVADOS PELA EQUAÇÃO DE AJUSTE DO EXPERIMENTO 1 – POROSIDADE 0,47.....	113
FIGURA B 6 - VALORES PREDITOS E OBSERVADOS PELA EQUAÇÃO DE AJUSTE DO EXPERIMENTO 2 – POROSIDADE 0,47.....	114
FIGURA B 7 - DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS PARA EQUAÇÃO DE AJUSTE DO EXPERIMENTO 1 – POROSIDADE 0,40.....	114
FIGURA B 8 - DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS PARA EQUAÇÃO DE AJUSTE DO EXPERIMENTO 2 – POROSIDADE 0,40.....	115
FIGURA B 9 - DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS PARA EQUAÇÃO DE AJUSTE DO EXPERIMENTO 1 – POROSIDADE 0,43.....	115
FIGURA B 10 - DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS PARA EQUAÇÃO DE AJUSTE DO EXPERIMENTO 2 – POROSIDADE 0,43.....	116
FIGURA B 11 - DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS PARA EQUAÇÃO DE AJUSTE DO EXPERIMENTO 1 – POROSIDADE 0,47.....	116
FIGURA B 12 - DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS PARA EQUAÇÃO DE AJUSTE DO EXPERIMENTO 2 – POROSIDADE 0,47.....	117

INDICE DE TABELAS

TABELA 1 – VAZÕES E VELOCIDADES CORRESPONDENTES ÀS POROSIDADES UTILIZADAS	49
TABELA 2 – DENSIDADE DE CORRENTE [j (A/m ²)]	49
TABELA 3 – VALORES UTILIZADOS E OBTIDOS ATRAVÉS DA SIMULAÇÃO MATEMÁTICA PARA O SISTEMA H ₂ SO ₄ DESAERADO.	63
TABELA 4 – VALORES UTILIZADOS E OBTIDOS ATRAVÉS DA SIMULAÇÃO MATEMÁTICA PARA O SISTEMA H ₂ SO ₄ AERADO.	65
TABELA 5 - VALORES UTILIZADOS E OBTIDOS ATRAVÉS DA ANÁLISE INVERSA VIA ALGORITMO GENÉTICO PARA O SISTEMA H ₂ SO ₄ AERADO COM 1000 ppm DE Cu(II).	69
TABELA 6 – PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS OBTIDOS NO SISTEMA Cu/H ₂ SO ₄ AERADO	70
TABELA 7 – RENDIMENTO ESPAÇO-TEMPO EM g.L ⁻¹ .h ⁻¹ – POROSIDADE 0,40	75
TABELA 8 – RENDIMENTO ESPAÇO-TEMPO EM g.L ⁻¹ .h ⁻¹ – POROSIDADE 0,43	78
TABELA 9 – RENDIMENTO ESPAÇO-TEMPO EM g.L ⁻¹ .h ⁻¹ – POROSIDADE 0,47	81
TABELA 10 – VALORES OBTIDOS DA CONDIÇÃO LIMITE – POROSIDADE 0,40	83
TABELA 11 – VALORES OBTIDOS DA CONDIÇÃO LIMITE – POROSIDADE 0,43	84
TABELA 12 – VALORES OBTIDOS DA CONDIÇÃO LIMITE – POROSIDADE 0,47	86
TABELA 13 – VALORES DAS CONDIÇÕES LIMITES PARA TODAS AS POROSIDADES	87
TABELA 14 – EQUAÇÕES DE AJUSTE E SEUS RESPECTIVOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO	91
TABELA 15 – VALORES DE k _m PARA CONDIÇÃO DE TRANSPORTE DE MASSA	94
TABELA 16 – VALORES DOS PARÂMETROS PARA O CÁLCULO DA CORRELAÇÃO	95
TABELA B 1 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA O AJUSTE DO EXPERIMENTO 1 – POROSIDADE 0,40	110
TABELA B 2 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA O AJUSTE DO EXPERIMENTO 2 – POROSIDADE 0,40	110
TABELA B 3 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA O AJUSTE DO EXPERIMENTO 1 – POROSIDADE 0,43.	110
TABELA B 4 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA O AJUSTE DO EXPERIMENTO 2 – POROSIDADE 0,43	110
TABELA B 5 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA O AJUSTE DO EXPERIMENTO 1 – POROSIDADE 0,47	111
TABELA B 6 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA O AJUSTE DO EXPERIMENTO 2 – POROSIDADE 0,47	111

LISTA DE SÍMBOLOS

A	-	Área do eletrodo (m^2)
A_e	-	Área superficial específica (m^{-1})
A_S	-	Área eletroativa por unidade de volume (m^{-1})
C	-	Concentração dos cátions em solução (mol)
C_o^*	-	Concentração superficial da espécie O
C_o^∞	-	Concentração da espécie O no seio da solução
CE	-	Consumo energético ($kW.h.kg^{-1}$)
C_{lim}	-	Concentração limite (ppm)
C_O	-	Concentração de íons oxidados
C_R	-	Concentração de íons reduzidos
D	-	Coefficiente de difusão ($m^2.s^{-1}$)
d_e	-	Diâmetro equivalente (m)
d_p	-	Diâmetro da partícula (m)
E	-	Potencial metal/solução medido (V)
E_{eq}	-	Potencial de equilíbrio (V)
E°	-	Potencial padrão, isto é, o potencial do eletrodo em relação a um eletrodo de referencia, quando a concentração da solução é igual a 1 molar (V)
E_m	-	Potencial da superfície do eletrodo (V)
E_{pico}	-	Potencial de pico (V)
E_{sol}	-	Potencial da solução (V)
E_{100}	-	Potencial de Decaimento de 100 mV
EC	-	Eficiência de corrente (%)
ELP	-	Eletrodos de leito particulado
F	-	Constante de Faraday ($96487 C. mol^{-1}$)
I	-	Corrente elétrica aplicada (A)

I_{100}	-	Corrente correspondente ao decaimento 100 mV (A)
I_{lim}	-	Corrente limite (A)
I_A^{Cu}	-	Corrente catódica de redução do cobre sob controle ativacional (A)
$I_A^{O_2}$	-	Corrente catódica de redução do oxigênio sob controle ativacional (A)
$I_c^{H_2}$	-	Corrente catódica de redução de hidrogênio (A)
I_{lim}^{Cu}	-	Corrente limite do cobre (A)
$I_{lim}^{O_2}$	-	Corrente limite do oxigênio (A)
j	-	Densidade de corrente aplicada ($A.m^{-2}$)
j_{lim}	-	Densidade de corrente limite ($A.m^{-2}$)
j_{pico}	-	Densidade de corrente de pico ($A.m^{-2}$)
k_1	-	Constante 1 (s^{-1})
k_2	-	Constante 2 (s^{-1})
k_m	-	Coefficiente de Transporte de Massa ($m.s^{-1}$)
l	-	Comprimento característico (m)
M	-	Massa molar ($g.mol^{-1}$)
$m(0)$	-	Quantidade molar inicial de reagente
$m(t)$	-	Quantidade molar de reagente no tempo t
PEH	-	Plano Externo de Helmholtz
PIH	-	Plano Interno de Helmholtz
r	-	Taxa de reação
R	-	Constante dos gases ($8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$)
Re	-	Número Adimensional de Reynolds
Sc	-	Número Adimensional de Schmidt
Sh	-	Número Adimensional de Sherwood
T	-	Temperatura (K)
t	-	Tempo (s)
t_{lim}	-	Tempo limite (s)

v	-	Velocidade do eletrólito (m.s^{-1})
v_c	-	Velocidade característica (m.s^{-1})
V	-	Volume (m^3)
V_e	-	Volume do catodo (m^3)
V_R	-	Volume do eletrólito (m^3)
V''	-	Potencial aplicado na célula (V)
X_A	-	Conversão da espécie A
w	-	Massa de produto recuperada (g)
z	-	Número de elétrons envolvidos na reação

SÍMBOLOS GREGOS

α	-	Constante da velocidade da reação
β	-	Inclinação de Tafel
ϵ	-	Porosidade do leito
η	-	Sobrepotencial (V)
ν	-	Viscosidade cinemática ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
ΔC	-	Varição da concentração (mol.m^{-3})
Δt	-	Intervalo de tempo (s)
Δm	-	Massa depositada no intervalo de tempo (g)
ρ	-	Massa específica do eletrólito (kg.m^{-3})
ρ_{ET}	-	Rendimento espaço-tempo ($\text{g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$)
μ	-	Viscosidade absoluta ou dinâmica ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
δ	-	Espessura da camada limite (mm)

SUBESCRITOS

- a - Anódico
- A - Controle ativacional
- c - Catódico
- i - Espécie química
- m - Controle por transporte de massa

RESUMO

Um dos grandes problemas das indústrias de processamento de minérios, galvanoplastia e metalurgia extrativa é a alta toxicidade dos seus efluentes, por conter metais pesados tais como cobre, chumbo, zinco e outros. O tratamento destes efluentes vêm sendo intensificados por questões de ordem econômicas e ambientais.

Neste trabalho foi obtida uma correlação através da metodologia do teorema π ou de Buckingham que representasse o mecanismo de transporte de massa para remoção de íons cobre de efluentes líquidos. Para a obtenção do coeficiente de transporte de massa foram realizados vários experimentos, análises voltamétricas e alguns softwares computacionais foram utilizados como material de apoio.

Neste estudo foi utilizado um reator de leito particulado, com configuração perpendicular tendo como parâmetro do sistema: as expansões que correspondem as variações da porosidade (ϵ) e as correntes aplicadas (I).

Através das análises voltamétricas foram obtidas informações sobre a reação de cobre em soluções diluídas e também os parâmetros eletroquímicos. Estes parâmetros foram obtidos com o auxílio de uma simulação matemática. Desta forma identificou-se à região em que realmente o processo de transporte de massa estava predominando e também a influência das reações paralelas.

A partir dos dados experimentais foram determinadas as figuras de mérito como: a eficiência de corrente, consumo energético e rendimento espaço-tempo. As condições limites foram obtidas mediante análise da curva do decaimento da concentração com o tempo. As condições limites obtidas confirmaram o estudo realizado através da simulação matemática.

As curvas de decaimento da concentração com o tempo foram ajustadas através das suas respectivas equações, com o objetivo de se obter maior precisão dos dados a serem utilizados na correlação. As qualidades das equações ajustadas

foram verificadas por meio do coeficiente de correlação múltipla ao quadrado (R^2), teste F e análise de resíduos.

A correlação entre os grupos adimensionais foi desenvolvida com os dados da condição limite, obtendo um ajuste de correlação de 98,36%, implicando em boa qualidade do ajuste dos pontos experimentais e conseqüentemente conseguindo representar os mecanismos de transporte de massa no sistema estudado.

Palavras-chave: Reator eletroquímico; Tratamento de efluentes; Recuperação de cobre; Correlação Adimensional.

ABSTRACT

One of the greatest problems of ore processing, metal finishing and extractive metallurgy industries is the high toxicity of some of their effluents, containing heavy metals as: copper, lead, zinc and others. The treatments of these effluents are becoming an increasingly important issue because of growing economic and environmental concerns.

In this work the correlation between the dimensionless numbers was gotten using π or Buckingham Theorem, that represented the mass transport mechanism for removal of copper ions from liquids effluents. This mass transport coefficient was calculated using, many support material as voltammetric analysis and a sort of different software.

In order to achieve the experiment goals, a particulate bed reactor with perpendicular configuration was used and the system parameters were: the expansions of bed (ϵ) and current applied (I).

Voltammetric analysis were carried through to get information from copper reaction in diluted solutions and to get the electrochemical parameters. These parameters were gotten through a mathematical simulation. Indeed, it was possible to foresee in which region the mass transport mechanism was predominating and also to determine the influence of the parallel reactions.

By virtue of data experiments were possible to determine the merit figure as: current efficiency, energy consumption and time-space yield. The limit conditions were obtained due to the analysis of the element concentration decay curve related to time. These limit conditions were confirmed by mathematical simulation.

The concentration decay versus time curves had been adjusted through equations, the main goal was getting better data precision, which was used in the correlation. The quality of adjusted equations was verified by using the multiple coefficient correlation to the square (R^2), F test and residual characteristics analysis.

The correlation obtained between the dimensionless numbers, developed using the limit conditions data, was 98,36%. Implying in good quality of the adjustment of the experimental points and consequently representing the mechanisms of mass transport in the studied system.

Keywords: Electrochemical Reactor; Effluents treatments; Copper recovery; Dimensionless correlation.

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO

A recuperação de metais pesados (Cu, Pb, Ni, Zn, Cr etc.) de soluções aquosas diluídas presentes em resíduos industriais no setor de galvanoplastia e metalurgia extrativa, 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 com a saúde humana.

Uma solução ideal para este problema seria um processo que recuperasse e reciclasse tanto o metal quanto a água. Os métodos clássicos (abaixamento do pH, adição de vários reagentes químicos, floculação, coagulação e outros) adotados atualmente estão se tornando cada vez mais inviáveis. Principalmente pela grande quantidade de subprodutos a serem recuperados e também por apresentarem um 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 formada por decantadores, ocupando muito espaço na área industrial. Atualmente, a disposição dessa lama no meio ambiente, acarreta enormes penas previstas pela lei.

Uma opção que vem se tornando cada vez mais viável é o método de recuperação desses metais de soluções diluídas por meio da utilização de eletrodos de leito tridimensional (ELT) ou particulado (ELP), devido a sua grande área superficial específica (vantagem sobre o eletrodo convencional plano) [FLETT (1971); KREYSA *et al.* (1975); WALKER, WRAGG (1980) e SARFARAZI,

GHOROGHCHIAN (1994)] e a alta taxa de transferência de massa obtida também é um outro fator que torna o sistema atrativo para um grande número de processos eletroquímicos.

O processo de eletrodeposição com o eletrodo convencional plano torna-se inviável por se estar numa situação em que se tem grande polarização por concentração levando o sistema a uma baixa eficiência de corrente e alto consumo de energia. Na busca de se minimizar estes problemas é que se viabilizou, como uma opção, a utilização de eletrodos de leito particulados (ELP).

Além de ser um processo de recuperação seletivo (seleção do metal a ser recuperado por corrente ou potencial) este método apresenta entre outras uma série de vantagens (RAJESHWAR E IBAÑEZ, 1997):

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

Este eletrodo tem aplicação em áreas de interesse industrial tais como:

- tratamento de efluentes;
- obtenção de metais (metalurgia extrativa);
- células combustíveis, baterias e
- eletrossíntese orgânica.

Encontra-se na literatura vários trabalhos que utilizam o ELP para remoção de íons metálicos, mas todos partem da condição que favorecem o transporte de massa. Poucos são os autores que começam o seu estudo a partir da condição em

que houvesse a influência tanto da transferência de carga quanto do transporte de massa. Isto motivou a estudar uma metodologia que partindo de uma condição mista chegasse a uma condição de transporte de massa e finalmente a uma correlação adimensional.

1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO

Este trabalho teve por objetivo estudar e desenvolver uma correlação entre os grupos adimensionais que representasse os mecanismo de transporte de massa para remoção de íons cobre de efluentes líquidos, com a máxima confiabilidade. Desenvolver um procedimento para se calcular a correlação que represente as condições de transporte de massa, partindo da situação em que há tanto a influência do processo de transporte de carga como de transporte de massa. Para tanto foram realizados vários experimentos, análises voltamétricas e também vários softwares computacionais foram utilizados como material de apoio.

1.3 APRESENTAÇÃO DA TESE

Esta tese 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 contidas neste capítulo.

No Capítulo 3 são apresentados as técnicas experimentais utilizadas, o aparato experimental empregado e as técnicas de tratamento de dados.

Nos Capítulos 4 são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos no presente trabalho.

No Capítulo 5 são feitos os comentários finais, as conclusões sobre o trabalho

e as sugestões e recomendações para pesquisas futuras.

CAPÍTULO 2

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CARACTERÍSTICAS DO COBRE

O cobre é largamente utilizado nas indústrias 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 tanto na forma elementar como metálica. Segundo FORNARI e ABBRUZZESE (1999), mais de 50% do cobre é utilizado em indústrias eletrônicas e aproximadamente 30 a 40% da produção mundial do cobre é utilizado na produção de ligas.

O cobre é um elemento essencial ao homem e animais, desempenhando, também, papel importante no metabolismo das plantas. 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)]. Porém a presença de excesso do mesmo pode causar diferentes sintomas, desde perturbações hepáticas até danos a nível cerebral [RICHTER (2001)].

No Brasil, a Resolução 357/2005 estabelece o valor de 1,0 mg/L como valor máximo admissível de cobre que pode ser lançado direta ou indiretamente nos corpos de água.

Mediante o que foi exposto acima se conclui que é de fundamental importância o tratamento e/ou recuperação do cobre provenientes dos despejos industriais para minimizar o seu impacto no meio ambiente e, conseqüentemente, à saúde humana.

2.2 TRATAMENTOS DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE METAIS PESADOS

Diversos métodos têm sido objetos de estudo no tratamento de efluentes líquidos. Entretanto, a escolha do melhor processo requer conhecimento das tecnologias disponíveis na área de atuação, dos custos envolvidos e dos índices de eficiência [FÉRIS *et al.* (2001) *apud* SILVA (2005)]. Entre os principais métodos utilizados na remoção de metais pesados, podem ser citados: precipitação-sedimentação, extração por solvente, troca iônica por via química ou eletroquímica, osmose reversa, remediação bioquímica, deposição eletroquímica e a adsorção química ou física [RAJESHWAR e IBANEZ, (1997) e SCOTT (1995)]. Uma opção que vem se tornando cada vez mais viável é o método de recuperação de metais de soluções diluídas utilizando o tratamento eletroquímico. A vantagem do método eletroquímico é sua compatibilidade ambiental, devido ao fato que o seu reagente principal, o elétron, é um “reagente limpo” [JUTTNER *et al.* (2000); WALKER e WRAGG (1980)].

Entre as vantagens dos processos eletroquímicos sobre os processos químicos podemos citar um melhor controle de cada etapa da reação, temperatura de processamento mais baixa, menor geração de produtos indesejáveis, custos mais baixos e possibilidades de recuperação do elemento como metal puro [JUTTNER *et al.* (2000); RAJESHWAR e IBANEZ, (1997)].

Entretanto, o processo eletroquímico esbarra em vários desafios tecnológicos incluindo [PONTE (1998)]:

- a diminuição da concentração com o tempo, provavelmente leva o sistema a apresentar baixa eficiência de corrente;
- um eletrólito suporte deve ser adicionado quando a condutividade da solução for muito baixa;
- a interferência da reação de evolução de hidrogênio e/ou oxigênio tem que ser prevenida ou minimizada;

- a taxa de deposição e a composição da solução, em alguns casos, podem favorecer a produção de dentritas ou depósitos esponjosos.

Os reatores eletroquímicos podem operar tanto continuamente como em bateladas e podem produzir tanto o metal nas suas diversas formas para reutilização ou venda como soluções concentradas para reciclagem. O metal pode ainda ser produzido como uma liga ou um composto insolúvel (hidróxido, óxido ou sulfeto). A escolha da forma depende basicamente do uso ou destinação do material.

2.3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.3.1 Potencial e sobrepotencial do eletrodo

O potencial do eletrodo determina quais reações de transferência de elétrons podem ocorrer. O potencial, ou a densidade de corrente é, em muitos casos, o fator de maior controle da eficiência de corrente do processo [PLETCHER e WALSH (1990)].

Para definir o potencial do eletrodo é importante entender o que ocorre em sua superfície. Para tanto, será considerado um metal puro imerso em uma solução aquosa (eletrólito), por exemplo, cobre em sulfato de cobre, conforme apresentado na Figura 1.

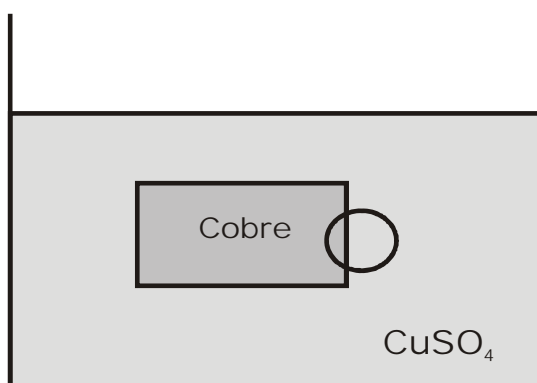
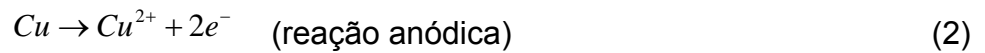


FIGURA 1 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA PLACA DE COBRE IMERSA EM UMA SOLUÇÃO DE SULFATO DE COBRE (PONTE, 1999).

Na superfície do metal irão ocorrer duas reações, sendo uma catódica e outra anódica. As reações são respectivamente:



Após um certo tempo será atingido o equilíbrio entre estas duas reações de forma que a taxa de redução (reação catódica) seja igual a taxa de oxidação (reação anódica). Neste momento, a interface eletrodo/solução, marcada com um círculo na Figura 1, pode ser representada esquematicamente pela Figura 2.

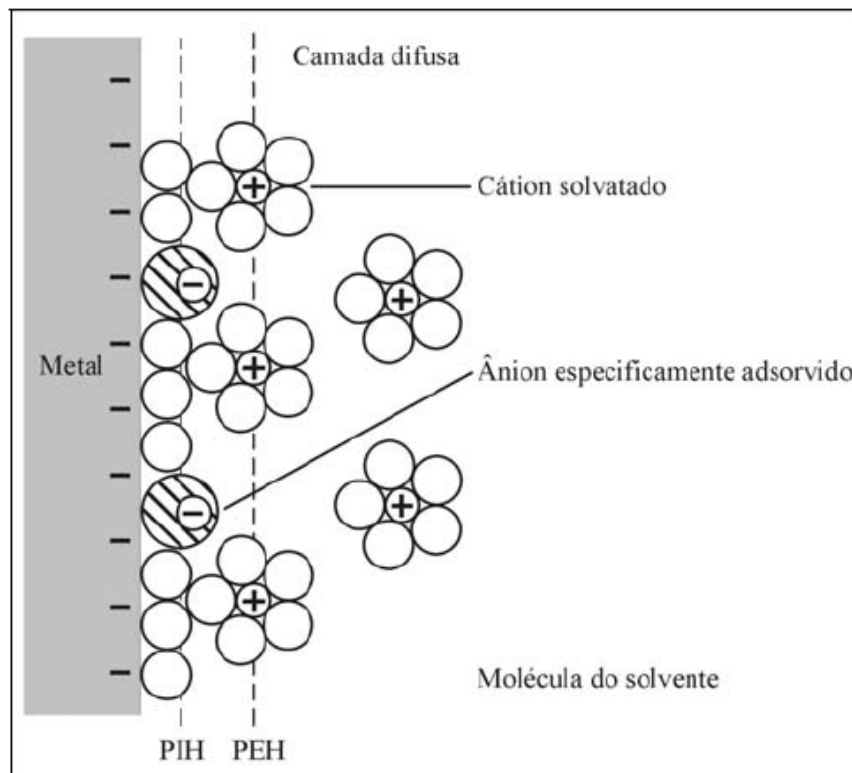


FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA DUPLA CAMADA ELÉTRICA NA SUPERFÍCIE DO ELETRODO (BARD e FAULKNER, 1980).

Os dipolos (moléculas de água) adsorvidos na superfície do metal estão apresentados na Figura 2, bem como ânions especificamente adsorvidos, isto é, atraídos por interações químicas e não elétricas. Também estão representados os

cátions metálicos que se encontram envolvidos por moléculas de solvatação. Esta estrutura formada na interface entre o metal e a solução, que se assemelha à de um capacitor, é denominada de Dupla Camada.

A primeira linha, traçada paralelamente à superfície do metal, representa o plano que passa pelo centro dos íons especificamente adsorvidos. Este plano é denominado de Plano Interno de Helmholtz (PIH). A segunda linha traçada representa o plano que corta a região central das cargas dos cátions solvatados mais próximos da superfície do metal. Este plano é denominado de Plano Externo de Helmholtz (PEH). A região compreendida entre o PEH e a superfície do metal é denominada de Camada de Helmholtz ou simplesmente Camada Interna ou Compacta.

A região compreendida entre o PEH e a região em que a concentração de cátions solvatados passa a ser constante, isto é, no seio da solução, é denominada de Camada Difusa. A maior concentração dos cátions, nas proximidades da superfície do metal, deve-se ao fato da existência de forças de atração de origem eletrostática entre a sua carga, a da superfície do metal e do plano interno. Porém, devido à agitação térmica, quanto mais distante se está da superfície do metal, menor é a influência das forças de atração e, conseqüentemente, mais uniformemente estes cátions estarão distribuídos.

Observa-se, portanto, que ocorre uma diferença de potencial entre a superfície do metal (E_m) e o da solução (E_{sol}) que corresponde ao potencial da solução em que a concentração de cátions se torna constante. Esta diferença de potencial ($E_m - E_{sol}$) é que corresponde ao potencial de equilíbrio do eletrodo (E_{eq}) ou potencial de corrente zero sendo representado pela equação de Nernst (3) [GENTIL (1983)].

$$E_{eq} = E^o + \frac{RT}{z.F} \ln \frac{C_o}{C_R} \quad (3)$$

Sendo:

E_{eq} = Potencial de equilíbrio (V);

E° = Potencial padrão, isto é, o potencial do eletrodo em relação a um eletrodo de referência, quando a concentração da solução é igual a 1 molar (V);

R = Constante dos gases ($8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$);

F = Constante de Faraday ($96487 \text{ C. mol}^{-1}$);

z = Número de elétrons envolvidos na reação;

C_O = Concentração de íon oxidados;

C_R = Concentração de íons reduzidos.

Quando uma corrente de elétrons flui num eletrodo, que antes se encontrava num potencial de equilíbrio (E_{eq}) em que não há corrente resultante, tem-se um deslocamento de potencial dado por:

$$\eta = E - E_{eq} \quad (4)$$

Sendo:

η = Sobrepotencial (V);

E = Potencial metal/solução medido (V);

E_{eq} = Potencial de equilíbrio, calculado pela equação de Nernst (V)

2.3.2 Interação entre o controle da reação por transporte de massa e carga

Os fenômenos relacionados à corrente e ao sobrepotencial e seus efeitos sobre as reações que ocorrem no sistema estão apresentadas na Figura 3.

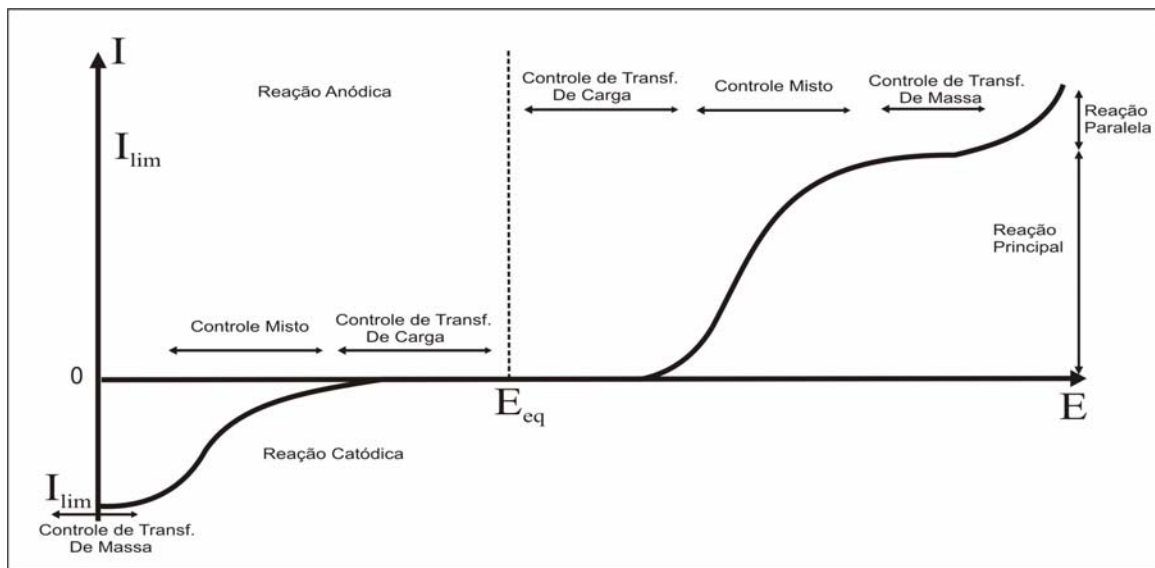


FIGURA 3 – CURVA DE CORRENTE EM FUNÇÃO DO POTENCIAL [PLETCHER e WALSH (1990)]

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 3. 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. Quando a reação ocorre sob controle de transferência de massa, significa que não basta apenas a existência de carga disponível para a reação, mas também a existência do íon que deve estar presente na superfície do eletrodo para que a reação ocorra. O transporte de massa em sistemas eletroquímicos pode ocorrer de três maneiras: difusão, migração ou convecção.

- Difusão: é o movimento de íons ou espécies neutras devido à existência de gradientes de potencial químico ou gradientes de concentração. Em um sistema eletroquímico, o fenômeno de difusão pode aparecer como consequência da reação eletroquímica. Como esta reação ocorre apenas na interface eletrodo/solução consumindo o reagente nesta região, sua concentração torna-se menor quando comparada com aquela do interior da

solução. Quanto maior é a corrente, maior será o consumo de reagente e, portanto, maior será o decréscimo da concentração até que no limite, para corrente muito elevada, a concentração superficial tenderá a zero. Nestas circunstâncias, o fenômeno difusional que é consequência dos gradientes de concentração controla o processo.

- Migração: é o movimento de espécies iônicas devido à ação de campos elétricos ou a gradientes de potencial elétricos. É o fenômeno responsável pela condução da eletricidade nos eletrólitos.
- Convecção: É quando o movimento de uma espécie ocorre devido a um gradiente de velocidade em virtude de forças mecânicas. Existem dois tipos de convecção: a convecção natural que ocorre por pequenas diferenças na densidade da solução e da temperatura e a convecção forçada que é o modo dominante de transporte de massa e pode ser induzido pelo movimento do eletrólito ou do eletrodo.

A terceira região é chamada controle misto e é aquela em que tanto a transferência de massa quanto a transferência de carga exerce influência sobre o processo eletroquímico.

Ao aumentar-se a corrente elétrica ao sistema, atingir-se-á um patamar no qual a reação ocorrerá sob controle de transferência de massa. Quando atinge esta região a corrente é chamada de corrente limite e é com este valor de corrente aplicada que se obtém a maior taxa de reação sem que ocorra reação paralela. Quando se aplica corrente superior a limite começa a surgir reações paralelas que são favorecidas pela existência de sobrepotenciais muito negativos.

O caso ideal de operação de um reator eletroquímico seria fazê-lo funcionar apenas em corrente limite. Entretanto, este caso sofre influência de diversas variáveis ao longo do processo, tais como: velocidade, concentração, temperatura e condutividade do eletrólito.

Vários autores [ORHAN *et al.*, (2004); REYES-CRUZ *et al.*, (2004)] têm

estudado os efeitos dos fatores acima citados, visando a otimização e uma melhor compreensão dos reatores eletroquímicos.

2.3.3 Curvas de Polarização

O conhecimento do comportamento eletroquímico de um metal num potencial diferente do potencial de equilíbrio (ou de corrosão) apresenta interesse prático e teórico. Para impor experimentalmente a um eletrodo um potencial diferente do de equilíbrio é preciso utilizar fontes externas de potencial, como um potenciostato. A curva de polarização representa o efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo [WOLYNEC (2003)].

A influência da polarização sobre a densidade de corrente é obtida através da representação gráfica em diagramas de potencial de eletrodo (E) versus densidade de corrente (j). Esta curva é denominada curva de polarização, sendo muito comum a representação da densidade de corrente em valor absoluto.

A curva de polarização recebe diferentes nomes, como Polarização Linear e Curva de Tafel, dependendo da região explorada.

Experimentalmente pode se obter a Curva de Tafel de duas maneiras: gerando as curvas com seus ramos anódico e catódico no mesmo ensaio ou separadamente no mesmo eletrólito.

A curva de Tafel pode ter controle cinético ou difusional. No controle cinético a velocidade da reação é determinada pela velocidade que o metal transfere elétrons para o eletrólito. Por outro lado no controle difusional, a velocidade da reação é determinada pela velocidade de difusão das espécies eletroativas até a superfície do eletrodo [CLEMENTE SILVA (2000)].

2.4 REATOR ELETROQUÍMICO

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 (eletrodo de leito particulado).

2.4.1 Tipos de Reatores

Os reatores podem ser classificados em ideais e não ideais (PEREIRA, 2006).

- reatores ideais são aqueles para os quais se desenvolve um modelo matemático específico a partir de condições pré-estabelecidas e que aplicado às condições reais se ajusta adequadamente.
- reatores não ideais são aqueles para os quais é necessário um tratamento matemático específico em função de peculiaridades de reação e/ou reator.

Os reatores ideais podem ser:

- a) reator em Batelada ou Descontínuo: é um reator constituído por um tanque com agitação mecânica nos quais todos os reagentes são introduzidos no reator em uma única vez. Em seguida são misturados e reagem entre si. Após um tempo, os produtos obtidos são descarregados de uma única vez [Figura 4 (a)]. Quanto a construção o reator em batelada é simples, necessita de poucos acessórios e é ideal para estudos experimentais de pequena escala sobre cinética de reação. Industrialmente, ele é usado quando são tratadas quantidades relativamente pequenas de material.
- b) reator Contínuo ou em Estado Estacionário: é constituído por um ou mais tanques bem agitados em operação contínua. Sua construção é simples e o controle é automático. É ideal para o processamento industrial quando as velocidades de reação e de produção são bastante elevadas [Figura 4 (b)]. Há

necessidade de muitos acessórios, porém, em compensação, obtém-se um excelente controle de qualidade do produto. Este é um tipo de reator que é largamente utilizado na indústria petrolífera.

- c) reator Semi-Batelada ou Semi-Contínuo: nestes tipos de reatores processa-se uma operação com características intermediárias entre as descritas anteriormente: há variação de composição da massa reagente no tempo (característica do reator de batelada) e, simultaneamente, a adição de um reagente, ou a purga de um ou mais produtos de reação de modo contínuo (característica do reator contínuo) [Figura 4 (c), (d) e (e)]. A sua análise é mais difícil comparada com outros tipos de reatores. Oferece um bom controle de velocidade de reação e de temperatura (NUNES DOS SANTOS, 1990). Este reator possui uma variedade de aplicações desde titulações calorimétricas em laboratório aos altos fornos para produção de aço.

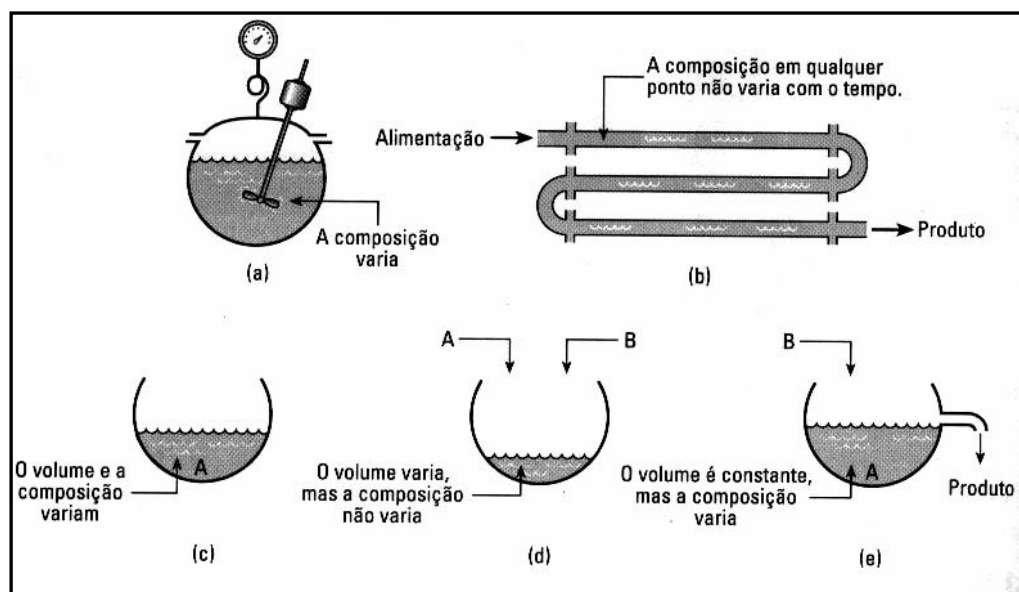


FIGURA 4 – TIPOS DE REATORES IDEAIS: (a) REATOR DE BATELADA; (b) REATOR CONTÍNUO; (c), (d) e (e) VÁRIAS FORMAS DO REATOR SEMI-BATELADA (LEVENSPIEL, 2000).

Em suma, existem diversos tipos de reatores, de acordo com o modo de operação (contínuo ou por bateladas), geometria do eletrodo (plana ou

tridimensional), a movimentação do eletrodo (estático ou dinâmico), a extração do produto (contínua ou intermitente), além do material de construção.

O presente trabalho visa tratar do processo de eletrodeposição em um reator que opera com eletrodo de leito particulado (leito tridimensional) e fluxo de eletrólito. A seguir serão apresentadas algumas considerações sobre este tipo de reator.

2.4.2 Eletrodos de leito particulado (ELP) – Considerações gerais

A utilização do eletrodo de leito particulado (ELP), para a recuperação de metais de soluções diluídas, ocorreu por volta do ano de 1966, segundo COEURET (1980). Desde então, tem sido tema de vários trabalhos como, por exemplo, na aplicação de células combustíveis, baterias, na síntese de peróxido de hidrogênio, na eletrossíntese orgânica [JANSSEN e KOENE (2002); COEURET (1980)], mas sua principal aplicação é na recuperação de metais pesados provenientes de processos industriais [SARFARAZI e GHOROGHCHIAN (1994); SILVA (1996, 2000), BERTAZZOLI *et al.* (1998); RAGNINI *et al.* (2000); KAMINARI (2002, 2005); SCHWAB (2003); SCHULTZ (2003); ORHAN *et al.* (2004); HUNSOM *et al.* (2005)].

Os ELP podem se apresentar sob diversas formas:

- Eletrodos de leito fixo;
- Eletrodos de leito fluidizado;
- Eletrodos de leito circulante (móvel, jorro e vórtice).

Os eletrodos de leito fluidizado podem ser encontrados em duas configurações, de acordo com os fluxos de corrente e eletrólito: paralela (flow-through) ou perpendicular (flow-by) como apresentado na Figura 5.

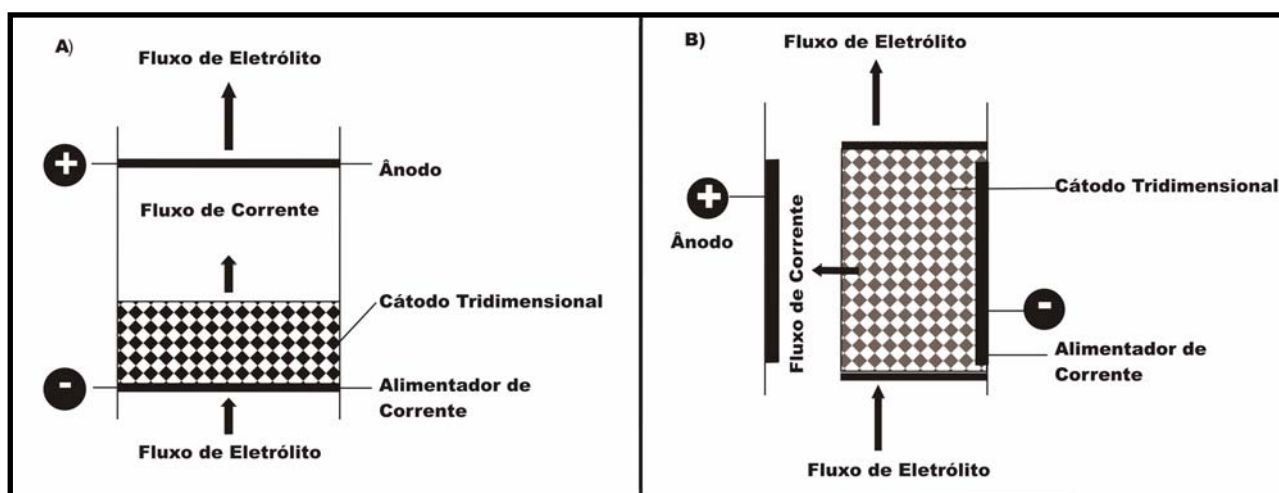


FIGURA 5 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA PARA AS DIFERENTES CONFIGURAÇÕES ENTRE FLUXO DE CORRENTE E ELETRÓLITO: (A) ELETRODO DE FLUXOS PARALELOS; (B) ELETRODOS DE FLUXOS PERPENDICULARES (SCOTT, 1995).

O arranjo de fluxos de corrente e eletrólito paralelos foram utilizados na maior parte dos estudos em escala de laboratório, como MONHEMIUS e COSTA (1975); OLIVE e LACOSTE (1979, 1980); MARRACINO (1987); VILAR e COEURET (1995); BERTAZZOLI *et al.* (1998); RUOTOLO e GUBULIN (2002); KAMINARI (2002, 2005); BIANCHI (2002) e SCHULTZ (2003). Este arranjo normalmente está limitado em termos do aumento de escala devido, principalmente, a 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. Mas em contrapartida este arranjo é mais adequado à investigação de aspectos fundamentais dos ELP em função da facilidade de aumentar-se a distância entre o eletrodo e o contra eletrodo durante um experimento.

No arranjo de fluxos de corrente e eletrólitos perpendiculares obtém-se uma maior conversão da redução de íons metálicos presentes no eletrólito e, conseqüentemente, uma maior taxa de eletrodeposição por passagem do eletrólito no leito. 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 exemplo desse tipo de configuração pode ser encontrado 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).

2.4.3 Pesquisas utilizando o eletrodo de leito particulado

Os eletrodos particulados do tipo fixo foram temas de vários trabalhos mostrando-se bons para sistema de remoção de íons metálicos de soluções diluídas, fornecendo altas eficiências de correntes, porque apresentam uma condutividade efetiva uniforme da fase particulada [SABACK e EVANS (1979), KREYSA *et al.* (1993), SUN *et al.* (1995) *apud* PONTE (1998)].

OLIVE e LACOSTE (1979) utilizaram um eletrodo de leito fixo com configuração paralela e obtiveram uma correlação para a determinação do coeficiente de transporte de massa com o auxílio de medidas das concentrações do eletrólito entre a entrada e a saída do reator. Foram utilizados na obtenção da correlação, diferentes valores para o diâmetro da partícula, vazão do eletrólito empregado e expansão do leito. Um ano mais tarde OLIVE e LACOSTE (1980), propuseram um sistema de equações o qual a partir do estabelecimento de um campo elétrico axial no eletrodo permitia estabelecer condições ótimas para o projeto de um eletrodo particulado fixo. O perfil de potencial no leito foi obtido para diferentes condições nas quais os parâmetros geométricos, como a espessura do leito, e hidrodinâmicos, como as vazões do eletrólito foram alteradas.

As propriedades do transporte de massa para a remoção dos íons chumbo de uma solução ácida (nitrato-borato), simulando as condições reais de um efluente, utilizando um reator eletroquímico onde o cátodo era composto de partículas de carbono vítreo operando em fluxo paralelo foi estudado por BERTAZZOLI *et al.* (1998). Os parâmetros adimensionais de Sh e Re foram correlacionados para caracterizar as propriedades do transporte de massa do reator. O melhor resultado foi obtido para valores de porosidade e vazões elevadas, resultado também obtido

por RAGNINI *et al.* (2000).

RAGNINI *et al.* (2000) estudaram a remoção de chumbo de soluções diluídas utilizando um reator de leito particulado com configuração paralela com espuma de nióbio reciclado como catodo. Obtiveram 99% de eficiência na remoção de 50 para 0,5 ppm de chumbo na solução durante 94 a 150 minutos com vazões de 400 L/h a 50 L/h, respectivamente. Os números adimensionais de Sherwood e Reynolds foram correlacionados para caracterizar as propriedades de transporte de massa do reator. Concluíram que é possível utilizar materiais metálicos reciclados como catodos tridimensionais.

RUOTOLO e GUBULIN (2002) estudaram o comportamento cinético e hidrodinâmico de um reator eletroquímico de leito fixo, em termos da eficiência de corrente e do consumo energético, sendo que o leito era composto por partículas de cobre e os fluxos de corrente e eletrólito eram paralelos. Para a cinética do experimento foi estudada a espessura do leito fixo, a densidade de corrente e a concentração inicial do íon cobre. Para a parte hidrodinâmica foram estudados a permeabilidade do eletrodo e o coeficiente das forças inerciais. Verificaram que para altas densidades de corrente obtiveram 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 da porosidade do eletrodo causava uma diminuição no fluxo do eletrólito, mas isto não influenciou a eficiência de corrente. Além disso, concluíram 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.

Um estudo comparativo com relação ao comportamento eletroquímico das partículas de metal dentro dos reatores de leito particulado, foi realizado por HADŽISMAJLOVIĆ *et al.* (1996). Os eletrodos de leito fluidizado apresentaram uma

distribuição de potencial não uniforme com deposição e dissolução em diferentes partes do leito. Os eletrodos de leito fixo apesar de apresentar uma distribuição de potencial mais uniforme, apresentam problemas devido a coalescência das partículas e obstrução do leito. Os reatores de leito empacotados não conseguem remover os metais com tanta eficiência devido ao tempo de vida do mesmo que é limitado em consequência da aglomeração de partículas provocando a obstrução do mesmo.

XU *et al.* (1992), apresentaram um estudo sobre o comportamento dos eletrodos em reatores de leito empacotados. Desenvolveram modelos de equações para leitos empacotados elíptico e parabólicos que descrevem distribuições bidimensionais do potencial, distribuição de concentração e uma equação algébrica que mostra as relações entre a reação e as taxas de transferência de massa. Este modelo pode ser usado para os sistemas de reação heterogêneos, controlados por transferência de massa e pela reação de ativação e também para aqueles afetados por ambos. Discutiram também as estratégias para uma solução numérica. Este modelo tem sido aplicado em projetos pilotos de reatores para a redução eletroquímica do nitrobenzeno para produzir o *p*-aminofenol.

Entretanto, quando se opera um eletrodo de leito fixo durante um tempo muito prolongado, como consequência do crescimento do depósito metálico há uma aglutinação das partículas e conseqüentemente uma diminuição da porosidade. Este fato impede que o mesmo funcione de modo contínuo fazendo com que surgisse então o eletrodo de leito fluidizado

As duas razões fundamentais para se utilizar eletrodos de leito fluidizado são:

- O aumento do coeficiente de transporte de massa;
- O efeito favorável do choque entre as partículas.

As partículas suspensas estão sujeitas a um movimento caótico, que diminui a espessura da camada difusa, conduzindo a um aumento do coeficiente de transporte de massa.

A influência do choque das partículas pode ser positiva de modo que as bolhas de gás eventualmente formadas sejam rapidamente removidas permitindo, desta forma, uma melhoria na qualidade do depósito formado (SCHULTZ, 2003).

O movimento das partículas, obtido num eletrodo de leito fluidizado, consistindo de partículas eletricamente condutoras, impedem a aglomeração decorrente do processo de deposição permitindo, desta forma, a continuidade do processo com a perspectiva de operar de modo contínuo, e não de batelada, pela remoção e substituição das partículas crescidas.

Em um grande número de trabalhos, como os realizados por, HUTIN e COEURET (1977); OLIVE e LACOSTE (1980); STORCK *et al.* (1982); PONTE *et al.* (1993); PONCE DE LEON e PLETCHER (1996); HADŽISMAJLOVIĆ *et al.* (1996); PONTE (1998) e KAZDOBIN *et al.* (2000), utilizando eletrodos de leito fluidizado, foi analisada a influência de diversos parâmetros na distribuição do potencial metal-solução dentro do reator. Isto foi obviamente necessário para se ter uma melhor compreensão do comportamento do sistema, já que as reações eletroquímicas locais dependem da distribuição do potencial.

O sucesso desta reação requer uma alta eficiência de corrente, uma vez que o custo de energia consumida tem um grande peso sobre o processo. A eficiência de corrente depende de vários parâmetros como: a densidade de corrente, a geometria do reator, a porosidade, as condições de transporte e a concentração de íons metálicos em solução.

Nos leitos fluidizados e empacotados (porosos) um dos objetivos é obter um tratamento uniforme de cada partícula no leito.

STORCK *et al.* (1982) apresentaram dois trabalhos: um teórico e outro experimental para estudar o comportamento dos eletrodos porosos num reator com configuração perpendicular. Realizaram um estudo experimental sobre a eficiência do eletrodo tridimensional trabalhando sob condições de corrente limite. A solução analítica é experimentalmente testada para eletrodos de leito empacotado usando

partículas de níquel esféricas e como reação eletroquímica a redução de íons ferrocianítricos. Este trabalho foi o primeiro trabalho realizado em reatores com arranjo perpendicular que analisou a distribuição de potencial e sobrepotencial em soluções analíticas. Levando-se em consideração os parâmetros hidrodinâmicos, eletroquímicos e geométricos mais importantes no projeto de eletrodos porosos percolados.

Um estudo experimental da transferência de massa para eletrodos porosos finos com configuração de fluxo paralelo, trabalhando em regime laminar, foi feito por VILAR e COEURET (1995). Ambas as situações de distribuição de velocidade uniforme e parabólica foram consideradas. Os resultados foram comparados com o modelo encontrado na literatura. Os resultados mostraram quão erroneamente poderia ser descrita a transferência de massa total em eletrodos porosos finos percolados através de um fluxo estabilizado.

PONCE DE LEON e PLETCHER (1996) e CARREÑO *et al.* (1999) investigaram a remoção eletrolítica de íons chumbo de soluções aquosas contendo diferentes eletrólitos utilizando eletrodo de carbono vítreo. PONCE DE LEON e PLETCHER (1996) estudaram soluções aquosas de perclorato, nitrato, tetrafluorborato, cloreto e sulfato (pH = 2). Um processo simples, controlado pelo transporte da massa, foi encontrado somente quando o ânion da solução utilizada era o cloreto. No nitrato, no perclorato e no tetrafluorborato, a remoção de chumbo prosseguiu mais lentamente do que a taxa predita pelo modelo, que supôs que o processo era controlado pelo transporte de massa. Concluíram que estes ânions são agentes não complexantes, sem capacidade de adsorver os eletrodos na superfície. O íon cloreto, por outro lado, parece adsorver na superfície do eletrodo de carbono vítreo, catalisando possivelmente a deposição de chumbo por um crescimento adiantado na superfície do carbono. A remoção de chumbo das soluções de sulfato foi possível somente em potenciais muito negativos. CARREÑO *et al.* (1999) utilizaram diferentes eletrólitos (nitrato, cloreto e sulfato). Concluíram

que a eficiência do processo eletrolítico da remoção de chumbo é uma função da composição do eletrólito. A solução do eletrólito composto de cloreto forneceu a mais alta eficiência de remoção de chumbo, o que não ocorreu com o eletrólito composto de sulfato, além de este consumir mais energia.

PONTE (1998) apresentou um estudo da reação de redução do íon cobre no interior de um reator particulado tendo como parâmetros do sistema: a distância entre as placas do cátodo e ânodo, a variação da porosidade, a concentração do íon cobre e do ácido e as correntes de alimentação. Os resultados mostraram que a reação de redução dos íons de cobre no reator eletroquímico, diferentemente do que a literatura supõe, está ocorrendo controlado por um processo misto sujeito, provavelmente, a reações paralelas. Este resultado também foi constatado por BIANCHI (2002) que analisou a influência da área superficial anódica na distribuição do sobrepotencial no interior de um leito particulado. Foram utilizados três ânodos de liga Pb/Sb (2%) com área superficial diferentes. A solução utilizada foi de sulfato de cobre pentahidratado, com 1500 ppm de íons cobre e 0,1 mol/L de H₂SO₄ em leito particulado operando com a configuração paralela entre os fluxos de corrente e eletrólito. Como cátodo tridimensional foi utilizado partículas cilíndrica de cobre com 1 mm de diâmetro. Os parâmetros analisados foram eficiências de corrente, consumo energético e rendimento espaço-tempo. Concluindo-se que o aumento da área anódica provoca considerável aumento na área de reação, favorável pelo aumento da penetração do campo elétrico no interior do leito.

SCHWAB (2003) estudou a remoção de íons cobre de soluções contendo uma concentração inicial de 1000 mg/L em um reator de leito particulado operando com a configuração perpendicular entre os fluxos de corrente e eletrólito. Como cátodo tridimensional foi utilizado partículas cilíndricas de cobre com dimensões de 1 mm. Avaliou a conversão, a eficiência de corrente, o consumo energético e o rendimento espaço-tempo do sistema, o que permitiu definir as condições ótimas de operação do reator. Além disso, definiu condições de corrente limite e obteve uma

correlação entre os grupos adimensionais (Sh, Re e Sc), que define as propriedades de transporte de massa para o leito particulado.

Técnicas estatísticas estão sendo aplicadas em reatores de leito fluidizado para obter a eficiência de corrente e o consumo energético [SILVA (1996, 2000); KAMINARI (2002, 2005) e SCHULTZ (2003)]. Com objetivo de avaliar as variáveis estudadas de uma forma econômica, ou seja, com o menor número de experimentos possíveis, sem perder a confiança nos resultados.

Em vários trabalhos experimentais, que foram realizados utilizando eletrodos de leito fluidizado, foi estudada a influência da variação dos parâmetros como a densidade de corrente, porosidade, ângulo da inclinação do reator, altura do leito, expansão do leito e concentração do eletrólito na distribuição do potencial, e comprovado a existência de zonas com diferente atividade eletroquímica no seio do leito.

Dentre as restrições na aplicação dos eletrodos de leito fluidizados podem ser citadas:

- a) Presença das zonas de dissolução. Estudos experimentais a respeito da zona de dissolução dentro do leito indicam que este fenômeno talvez ocorra devido a propriedades bipolares das partículas no leito. Uma condição que foi considerada como ótima para a minimização desta redissolução seria a utilização de baixas expansões no leito e altas densidades de corrente [JUTTNER et al. (2000)].
- b) Deposição no alimentador de corrente (mais acentuada com o aumento da temperatura). Este problema foi resolvido através da inclinação do reator produzindo o que foi definido como leito circulante [GOODRIDGE et al. (1977)] que utilizaram este sistema para a remoção do zinco.
- c) Baixa condutividade da fase dispersa e conseqüente má distribuição de cargas;
- d) Baixa resistência dos materiais usados na construção do diafragma.

Estas desvantagens motivaram alguns pesquisadores a buscar soluções necessárias para a otimização do processo de eletrodeposição com o desenvolvimento de uma nova geração de reatores, como por exemplo, o leito do tipo móvel, jorro e vórtice, os quais compõem a classe dos leitos circulantes.

A principal característica dessas configurações é a presença de duas zonas distintas dentro do leito:

- Uma região em que as partículas são transportadas para cima, pelo jato de líquido, e onde a porosidade do leito é muito alta;
- Outra região onde as partículas encontram-se de forma empacotada, onde a porosidade do leito é próxima ao do leito fixo.

Nos reatores eletroquímicos de jorro cada partícula passa por todas as posições do leito, devido a excelente mistura provocada pela ação do jato, apesar da distribuição de potencial não ser uniforme.

Resultados provenientes da literatura atestam que para estes tipos de eletrodos, praticamente não foram observadas zonas de dissolução no interior dos mesmos e nem deposição no alimentador de corrente de forma significativa.

Surgiram também os eletrodos de leito pulsantes, que consistem de ciclos em que um leito fixo passa a fluidizado operando desta forma durante determinado período de tempo após o qual volta novamente ao fixo. Estes eletrodos procuram aliar a alta eficiência de corrente do leito fixo e a capacidade do leito fluidizado de trabalhar conjuntamente, evitando assim a aglomeração das partículas que ocorre normalmente no leito fixo após um determinado tempo de operação.

2.5 FIGURAS DE MÉRITO

Figuras de mérito são as figuras que permitem avaliar a performance de um reator eletroquímico [WALSH (1993)].

Tais figuras de mérito podem ser usadas para:

- a) racionalizar a performance para diversas condições operacionais;

b) facilitar comparações entre os diversos tipos de reatores eletroquímicos.

É essencial considerar diversas figuras de mérito e realizar as comparações em condições de processo similares.

2.5.1 Taxa de Conversão

É a fração de reagente que é consumida pela reação eletroquímica.

Para um processo em batelada tem-se:

$$X_A = \frac{m(0) - m(t)}{m(0)} = 1 - \frac{m(t)}{m(0)} \quad (5)$$

onde:

X_A = conversão da espécie A;

$m(0)$ = quantidade molar inicial de reagente;

$m(t)$ = quantidade molar de reagente no tempo t.

Se o volume do eletrólito (V) for mantido constante tem-se:

$$C(0) = \frac{m(0)}{V} \quad (6)$$

$$X_A = \frac{C(0) - C(t)}{C(0)} = 1 - \frac{C(t)}{C(0)} \quad (7)$$

Que expressa a conversão em função da concentração inicial $[C(0)]$ e final $[C(t)]$.

Como a eletrólise é um processo heterogêneo, a conversão depende da relação entre a área ativa do eletrodo, o volume da célula e o fluxo do eletrólito. Na maioria dos tipos de células somente se consegue obter uma alta conversão por passe, quando da utilização de vazões baixas o que conduz a um alto tempo de

residência e condições de transporte de massa deficientes. Como o objetivo é atingir altas conversões por passe com altos fluxos, os projetos de células tendem a utilizar eletrodos com alta área superficial por unidade de volume [PLETCHER e WALSH (1990)].

2.5.2 Eficiência de Corrente (EC)

A eficiência de corrente é o rendimento de um processo baseado na carga circulante e pode ser definida como 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.

Da Lei de Faraday a equação final para a eficiência de corrente em percentagem fica:

$$EC = \frac{F \cdot z_i \cdot \Delta m}{M_i \cdot I \cdot \Delta t} \cdot 100 \quad (8)$$

onde:

F = constante de Faraday (96487 C.mol⁻¹);

z_i = número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica;

M_i = massa molar da espécie química i (g.mol⁻¹);

I = corrente aplicada (A);

Δt = intervalo de tempo em que a corrente foi aplicada ao sistema (s);

Δm = massa depositada no intervalo de tempo Δt (g);

2.5.3 Consumo Energético (CE)

O consumo energético é dado pela quantidade de energia consumida para depositar uma unidade de massa do metal, [SILVA (1996)], conforme mostra a equação abaixo:

$$CE = \frac{2,778.10^{-4}.V".I.\Delta t}{\Delta m} \quad (9)$$

Em que:

CE = consumo energético (kWh.kg⁻¹);

V" = potencial aplicado na célula (V);

2.5.4 Coeficiente de transporte de massa (k_m)

A definição da 1ª Lei de Fick relaciona o fluxo (corrente) à variação da concentração das espécies "i" com a distância a partir da superfície do eletrodo. Pode-se também utilizar a Lei de Fick, juntamente com a Lei de Faraday, para relacionar a densidade de corrente à variação química do eletrodo, através do relacionamento do fluxo das espécies com o fluxo de elétrons obtendo-se:

$$\frac{j}{z.F} = -D \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (10)$$

Onde se tem, para um processo controlado por transporte de massa:

$$j = -z.F.D \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = z.F.D \cdot \left(\frac{C_o^* - C_o^\infty}{\delta} \right) \quad (11)$$

Onde:

δ = espessura da camada limite;

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

C_o[∞] = concentração da espécie O no seio da solução.

Observa-se nesta equação, que quando C_o^{*} tem um valor próximo de zero, a densidade de corrente atinge um valor limite definido como densidade de corrente

dada pela expressão:

$$j_{\text{lim}} = \frac{z \cdot F \cdot D \cdot C_o^\infty}{\delta} = z \cdot F \cdot k_m \cdot C_o^\infty \quad (12)$$

O coeficiente de transporte de massa, k_m , é uma constante que caracteriza a taxa de transporte de massa com condições conhecidas de composição, temperatura e fluxo de eletrólito. Ele pode ser definido como:

$$k_m = \frac{I_{\text{lim}}}{z \cdot F \cdot A \cdot C_o^\infty} \quad (13)$$

Sendo desta forma considerada como uma densidade de corrente limite, j_{lim} , normalizada em relação à concentração das espécies eletroativas.

Um parâmetro muito utilizado no projeto de reatores eletroquímicos é o produto do coeficiente de transporte de massa pela área eletroativa por unidade de volume, $k_m \cdot A_S$.

Sendo A_S a área eletroativa por unidade de volume, que é expressa como:

$$A_S = \frac{A}{V_R} = \frac{A_e \cdot V_e}{V_R} \quad (14)$$

onde:

A = área do eletrodo (m^2);

V_R = volume do eletrólito (m^3);

A_e = área superficial específica (m^{-1});

V_e = volume do catodo (m^3).

2.5.5 Rendimento Espaço-Tempo (ρ_{ET})

O rendimento espaço-tempo, ρ_{ET} , é uma das variáveis mais importantes para a estimativa da performance do reator. Ele expressa a massa de produto por unidade de tempo que pode ser obtida por unidade de volume da célula:

$$\rho_{ET} = \frac{w/t}{V_R} \quad (15)$$

Ou em função da variação da concentração:

$$\rho_{ET} = \frac{\Delta C.M}{t} \quad (16)$$

onde:

w = massa de produto recuperada (g);

t = tempo (s);

ΔC = variação da concentração (mol.m^{-3});

M = massa molecular (g.mol^{-1})

Da Lei de Faraday temos:

$$w/t = \frac{EC.I.M}{z.F} \quad (17)$$

Substituindo na equação (15)

$$\rho_{ET} = \frac{EC.I.M}{z.F.V_R} \quad (18)$$

O rendimento espaço-tempo é proporcional à corrente efetiva que circula pela célula e, portanto, da densidade de corrente. Como a geometria do eletrodo é

determinada para a obtenção de uma alta área superficial por unidade de volume do eletrodo, que é essencial para um bom rendimento espaço-tempo, isto favorece a utilização de eletrodos tridimensionais.

Para possibilitar a comparação entre os diversos tipos de reatores é usual expressar o rendimento espaço-tempo normalizado para um determinado nível de conversão, como por exemplo, 90%. Desta forma, o rendimento espaço-tempo seria definido como a quantidade de reagente que atingiria a conversão de 90% por unidade de tempo e por unidade de volume do reator.

2.6 REATOR DE BATELADA

Considerando um volume de eletrólito, V_R , constante e permanentemente bem misturado, a concentração do reagente irá decair de um volume inicial $C(0)$ para um valor $C(t)$ em um determinado tempo. A mistura efetiva torna a concentração uniforme. Assumindo, por simplicidade, que a reação seja de 1ª ordem, a taxa de variação da concentração para o reagente será [PLETCHER e WALSH (1990)]:

$$\frac{dC(t)}{dt} = -\alpha.C(t) \quad (19)$$

Onde α é a constante de velocidade da reação.

O balanço de massa no reator pode ser escrito relacionando-se a taxa de decréscimo da concentração com a corrente da célula, de acordo com a Lei de Faraday:

$$-\frac{dC(t)}{dt} = \frac{I(t)}{z.F.V_R} \quad (20)$$

Onde $I(t)$ é a corrente instantânea no tempo t .

Considerando a reação completamente controlada pelo transporte de massa,

teremos:

$$I(t) = I_{\text{lim}} = k_m \cdot A \cdot z \cdot F \cdot C(t) \quad (21)$$

Substituindo-se a equação (21) em (20) e integrando tem-se:

$$C(t) = C(0) \exp\left(-\frac{k_m \cdot A}{V_R} t\right) \quad (22)$$

que mostra a variação da concentração em função do tempo.

Passando logaritmo natural na equação (22) fica:

$$\ln[C(t)] = \ln[C(0)] - \left(\frac{k_m \cdot A}{V_R} t\right) \quad (23)$$

2.6.1 Cinética do reator eletroquímico

O comportamento cinético global de um reator eletroquímico pode ser ilustrado considerando o exemplo de um reator de batelada simples [PLETCHER e WALSH (1990)]. Considerando o caso geral de corrente de eletrólise constante, I , a variação da concentração do reagente é dada pela Lei de Faraday:

$$\Delta C = C(0) - C(t) = \frac{EC \cdot I \cdot t}{z \cdot F \cdot V_R} \quad (24)$$

O comportamento do reator durante a eletrólise com corrente constante I , depende do valor desta corrente comparado com a corrente limite (I_{lim}). Os casos limites podem ser definidos como processo limitado pela corrente e controle limitado pelo transporte de massa.

a) Processo limitado pela corrente

Existe reagente em abundância para toda corrente a ser utilizada nos estágios iniciais da eletrólise [$t < t'$; $C(t) < C'$], $I < I_{lim}$ e a taxa de decréscimo da concentração é constante, bem como a eficiência de corrente, $EC = EC'$.

$$C(t) = C(0) - \frac{EC' \cdot I \cdot t}{z \cdot F \cdot V_R} \quad (25)$$

Ou

$$EC' = [C(0) - C(t)] \frac{z \cdot F \cdot V_R}{I \cdot t} \quad (26)$$

Através da Figura 6, observa-se que a concentração cai linearmente com o tempo e a eficiência de corrente se mantém constante até que o tempo t' seja atingido.

^{*} Indica a condição de transição entre os processos limitados pela corrente e pelo transporte de massa.

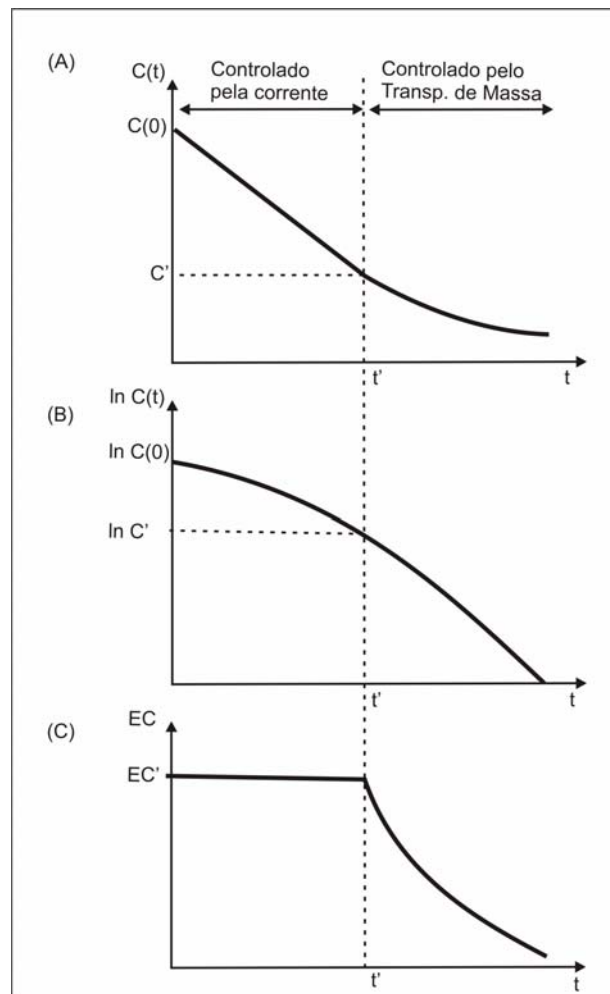


FIGURA 6 – PROCESSAMENTO EM BATELADA COM CORRENTE CONSTANTE, INICIALMENTE $I < I_{lim}$; (A) CONCENTRAÇÃO DO REAGENTE, (B) LOGARITMO DA CONCENTRAÇÃO DO REAGENTE, (C) EFICIÊNCIA DE CORRENTE [PLETCHER e WALSH (1990)].

Aplicando o logaritmo natural:

$$\ln[C(t)] = \ln \left[C(0) - \frac{EC' \cdot I \cdot t}{z \cdot F \cdot V_R} \right] \quad (27)$$

A conversão neste estágio da eletrólise será dada por:

$$X_A = \frac{C(0) - C(t)}{C(0)} = \frac{EC' \cdot I \cdot t}{z \cdot F \cdot V_R \cdot C(0)} \quad (28)$$

Como EC' , I e $C(0)$ são constantes, a conversão aumenta linearmente com o tempo.

O rendimento espaço-tempo é dado por:

$$\rho_{ET} = \frac{M[C(0) - C(t)]}{t} = \frac{M \cdot EC' \cdot I}{z \cdot F \cdot V_R} \quad (29)$$

Onde ρ_{ET} permanece constante.

b) Processo limitado pelo transporte de massa

O processo limitado pela corrente persiste até um tempo limite t' , quando a corrente aplicada supera a corrente limite correspondente à concentração do reagente em solução: $t \geq t'$; $C(t) \leq C'$; $I \geq I_{lim}$

Como a reação passa a ser controlada por transporte de massa, a queda na concentração se torna exponencial com o tempo e passa a ser descrita pela equação (22), e conseqüentemente $C(0) = C'$.

$$C(t) = C' \exp\left[-\frac{k_m \cdot A}{V_R}(t - t')\right] = \frac{I_{lim}}{z \cdot F \cdot A \cdot k_m} \exp\left[-\frac{k_m \cdot A}{V_R}(t - t')\right] \quad (30)$$

Utilizando a equação (11) e com a definição da eficiência de corrente teremos:

$$EC = \frac{k_m \cdot A \cdot C(t) \cdot z \cdot F}{I_{lim}} \quad (31)$$

Combinando a equação (30) e a equação (31) teremos:

$$EC = \frac{z.F.A.k_m}{I_{\text{lim}}} C' \exp \left[-\frac{k_m.A}{V_R} (t-t') \right] \quad (32)$$

Tomando o logaritmo natural da equação (30)

$$\ln[C(t)] = \ln C' - \left[-\frac{k_m.A}{V_R} (t-t') \right] \quad (33)$$

O incremento na conversão para $t > t'$ será:

$$X_A = 1 - \frac{C(t)}{C'} = 1 - \exp \left[-\frac{k_m.A}{V_R} (t-t') \right] \quad (34)$$

Que é uma relação não linear para $t > t'$.

O rendimento espaço-tempo decresce com o tempo para $t > t'$, pois a eficiência de corrente também diminui:

$$\rho_{ET} = \frac{EC.I.M}{z.F.V_R} \quad (35)$$

O comportamento cinético global deste reator de batelada simples está ilustrado na Figura 6.

Na procura por parâmetros cinéticos, os dados da curva concentração versus tempo [Figura 6 (A)], se ajustam a uma determinada ordem de reação a altas concentrações e por outra ordem a baixas concentrações.

Segundo LEVENSPIEL (2000), para reator em batelada com volume constante, a equação que representa a taxa de reação é:

$$-r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_1 C}{1 + k_2 C} \quad (36)$$

Em que:

r = Taxa de reação;

C = Concentração;

k_1 = constante 1;

k_2 = constante 2

Uma reação que segue a equação (36) tem o seguinte comportamento, apresentado na Figura 7.

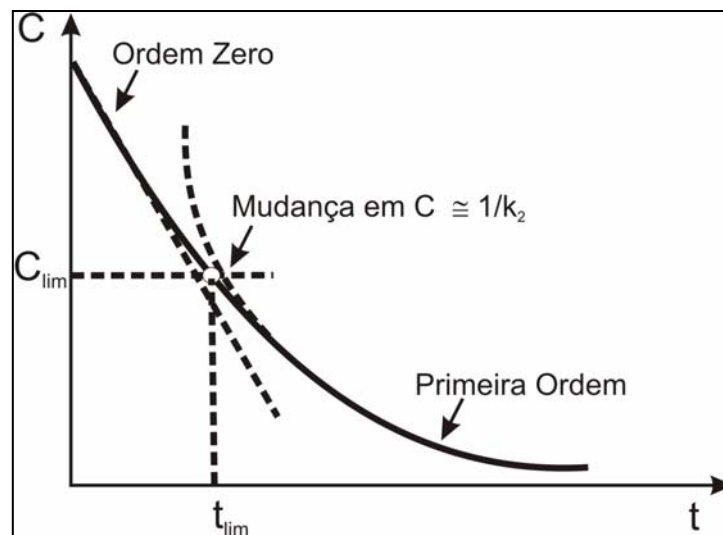


FIGURA 7 – COMPORTAMENTO DE UMA REAÇÃO DE ORDEM VARIÁVEL (LEVENSPIEL, 2000)

- Para valores altos de C (ou $k_2 \cdot C \gg 1$): a reação é de ordem zero, com constante de taxa igual a k_1/k_2 .

- Para valores baixos de C (ou $k_2 \cdot C \ll 1$): a reação é de primeira ordem, com constante de taxa igual a k_1 .

Linearizando a equação (36) tem-se:

$$\frac{C_0 - C}{\ln(C_0 / C)} = \frac{1}{k_2} + \frac{k_1}{k_2} \left[\frac{t}{\ln(C_0 / C)} \right] \quad (37)$$

Com os valores de k_1 e k_2 é possível encontrar as condições em que há maior predominância do transporte de massa.

2.7 GRUPOS ADIMENSIONAIS

Os grupos adimensionais permitem que através de resultados experimentais se obtenha uma descrição global dos fenômenos não se restringindo a uma experiência específica. Desta forma, é possível, por meio de um pequeno número de experimentos bem selecionados realizar uma descrição detalhada do processo com a obtenção de ganhos econômicos e de tempo. A apresentação dos resultados dessa forma facilita o seu uso por outros pesquisadores ou engenheiros permitindo novos desenvolvimentos.

O número de tais grupos adimensionais em uma correlação é dado pelo teorema π de Buckingham [FOX e MCDONALD (2004); WHITE (1994)].

Em engenharia é comum usar grupos adimensionais que relacionam o escoamento propriamente dito e os transportes de massa difusional e convectivo para definir um reator e caracterizar o sistema. Portanto, serão considerados os seguintes grupos adimensionais.

2.7.1 Número de Sherwood (Sh)

O número de Sherwood, que expressa o fluxo mássico com o fluxo difusivo, é dado pela seguinte equação:

$$Sh = \frac{k \cdot l}{D} \quad (38)$$

onde:

k_m = coeficiente de transporte de massa ($m \cdot s^{-1}$);

l = comprimento característico (m);

D = coeficiente de difusão ($m^2 \cdot s^{-1}$)

A equação acima pode ser reescrita utilizando a definição da espessura da camada difusiva (δ). Portanto, o número de Sherwood pode ser determinado como aquele que expressa o tamanho do comprimento característico em comparação com a espessura da camada difusiva:

$$Sh = \frac{l}{\delta} \quad (39)$$

O comprimento característico depende da geometria do eletrodo. No caso de eletrodo de leito particulado pode ser usado como comprimento característico o diâmetro equivalente das partículas, dado pela seguinte equação:

$$d_e = \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)} d_p \quad (40)$$

onde:

d_e = diâmetro equivalente (m)

d_p = diâmetro da partícula (m)

ε = porosidade do leito.

Substituindo o comprimento característico na equação (38) tem-se:

$$Sh = \frac{k_m}{D} \frac{d_p \cdot \varepsilon}{(1-\varepsilon)} \quad (41)$$

2.7.2 Número de Reynolds (Re)

O número de Reynolds (Re) relaciona as forças de inércia com as forças

viscosas:

$$\text{Re} = \frac{v \cdot l}{\nu} = \frac{\rho \cdot v \cdot l}{\mu} \quad (42)$$

onde:

v = velocidade do eletrólito ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$);

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

l = comprimento característico (m);

ρ = massa específica do eletrólito ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$);

μ = viscosidade absoluta ou dinâmica ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

No caso de eletrodo de leito particulado será utilizada como velocidade característica (v_c) a velocidade intersticial no leito que é expressa pela relação entre a velocidade de entrada no reator (v) e a porosidade do leito (ε), dado pela seguinte equação:

$$v_c = \frac{v}{\varepsilon} \quad (43)$$

Substituindo o comprimento característico e a velocidade característica na equação (42) tem-se:

$$\text{Re} = \frac{v \cdot d_p}{\nu \cdot (1 - \varepsilon)} \quad (44)$$

2.7.3 Número de Schmidt (Sc)

O número de Schmidt (Sc) compara a taxa de transporte por convecção e por difusão:

$$\text{Sc} = \frac{v}{D} \quad (45)$$

onde:

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

D = coeficiente de difusão ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$);

O número de Sherwood caracteriza o fluxo mássico, o número de Reynolds caracteriza o fluxo líquido e o número de Schmidt relaciona as propriedades de transporte.

No caso de um reator, onde ocorre transporte de massa, é clássica a correlação (PLETCHER e WALSH, 1990) do tipo :

$$Sh = a \cdot Re^b \cdot Sc^c \quad (46)$$

onde a , b e c são constantes que dependem da geometria do reator e das condições de fluxo (VELOSO, 2003).

Para valores de $Sc > 1000$ o expoente c pode ser assumido como $1/3$. As constantes a e b podem ser obtidas a partir dos dados experimentais que devem ser plotados em um gráfico log - log de $Sh \cdot Sc^{1/3}$ vs Re .

Na pratica, é difícil separar as grandezas do coeficiente de transporte de massa, k_m , e da área superficial por unidade de volume do eletrodo, A_e . As comparações entre os diversos materiais de eletrodos tridimensionais podem ser feitas considerando-se o produto $k_m \cdot A_e$ como um indicador de performance.

Sendo a análise dos grupos adimensionais um método poderoso para expressar o transporte de massa em um reator eletroquímico, é importante citar alguns cuidados que devem ser observados na utilização das correlações [WALSH (1993)]:

- a) as expressões são usualmente obtidas através de um pequeno número de parâmetros experimentais, portanto, extrapolações para outras condições devem ser realizadas com cautela;

- b) as relações fornecem valores médios de Sh em relação às variáveis. Não são mostradas, por exemplo, as variações no fluxo devido a efeitos de parede ou imperfeições na superfície do eletrodo;
- c) a precisão das correlações publicadas varia consideravelmente, sendo que podemos encontrar incerteza em torno de $\pm 20\%$ no valor previsto de Sh para um par de valores de Re e Sc em relação aos valores experimentais.

CAPÍTULO 3

3 MATERIAIS E MÉTODOS

No presente capítulo, apresentaremos os principais materiais utilizados para a realização dos experimentos e também a descrição dos procedimentos e métodos que foram utilizados para a sua realização.

3.1 MATERIAIS

Para o estudo da recuperação do íon cobre uma unidade experimental foi projetada e montada conforme representação esquemática apresentada na Figura 8, sendo constituída pelos seguintes componentes:

- Reator eletroquímico;
- Fonte da marca Power Supply modelo EMG 18134, com capacidade de fornecer 30 V e 10 A e controlada por corrente;
- Bomba centrífuga de 1 CV de potência cujas partes em contato com o eletrólito são de aço inoxidável;
- Válvula do tipo esfera, em PVC, para controle de fluxo do reator;
- Válvula do tipo esfera, em PVC, para regulagem da vazão no “by-pass”;
- Válvula do tipo esfera, em PVC, para esgotamento do sistema (para eventuais limpezas e renovação da solução);
- Reservatório para o eletrólito em polipropileno com capacidade para 50 L;
- Tubulações e conexões em PVC.

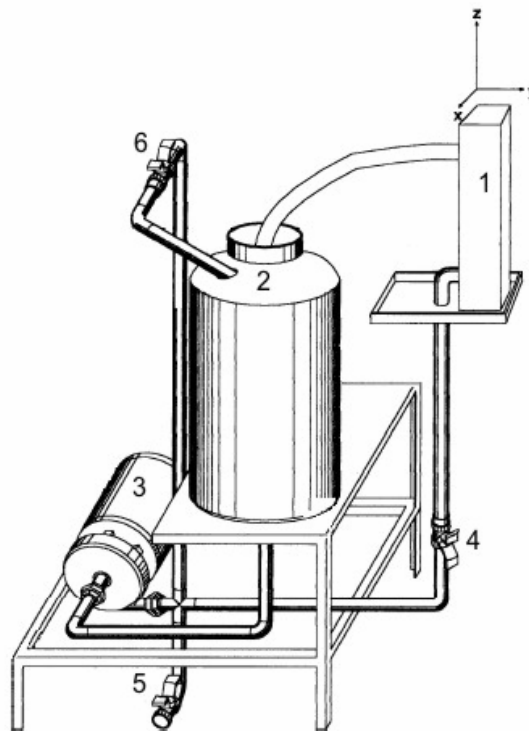


FIGURA 8 – ESQUEMA DA UNIDADE EXPERIMENTAL UTILIZADA. (1) REATOR ELETROQUÍMICO; (2) RESERVATÓRIO DE ELETRÓLITO; (3) BOMBA CENTRÍFUGA; (4) VÁLVULA DA LINHA PRINCIPAL; (5) VÁLVULA DA LINHA DE ESGOTAMENTO; (6) VÁLVULA DO BY-PASS.

Tomou-se a precaução de não se utilizar materiais metálicos (ou utilizar metais inertes como o aço inoxidável) que ao entrar em contato com o eletrólito poderiam causar a contaminação da solução por outros íons metálicos o que causaria interferência nas medidas experimentais. Com relação à parte elétrica da unidade, o contato elétrico entre fonte e reator foi obtido com fios de cobre.

3.1.1 Reator eletroquímico

O reator eletroquímico de leito particulado foi projetado em acrílico transparente, de modo a facilitar a visualização da parte interna. É constituído de diversas placas permitindo, desta forma, variar a distância entre os eletrodos, sendo que neste trabalho foi utilizado o espaçamento entre ânodo e cátodo de 24 mm, valor este definido com base em trabalho de PONTE (1998) e SCHWAB (2003).

Segundo estes autores utilizando este espaçamento obteve-se a melhor eficiência do sistema. O reator utilizado segue a configuração perpendicular entre os fluxos de corrente e o eletrólito, cuja representação esquemática já foi apresentada na Figura 5 (b).

Na Figura 9 apresenta-se uma vista expandida do reator, sendo que foram utilizados para os experimentos os seguintes componentes:

Duas placas de acrílico retangulares de 180 mm de comprimento, 370 mm de altura e 10 mm de espessura, formando a parte anterior e posterior do leito, onde foram coladas placas de acrílico de 5 mm de espessura que funcionam como suporte para os eletrodos;

Duas placas de acrílico com espessuras de 30 mm e 5 mm formam a parte interna do leito;

Todo o conjunto foi unido por 20 parafusos de aço inox permitindo desta forma, a sua montagem e desmontagem.

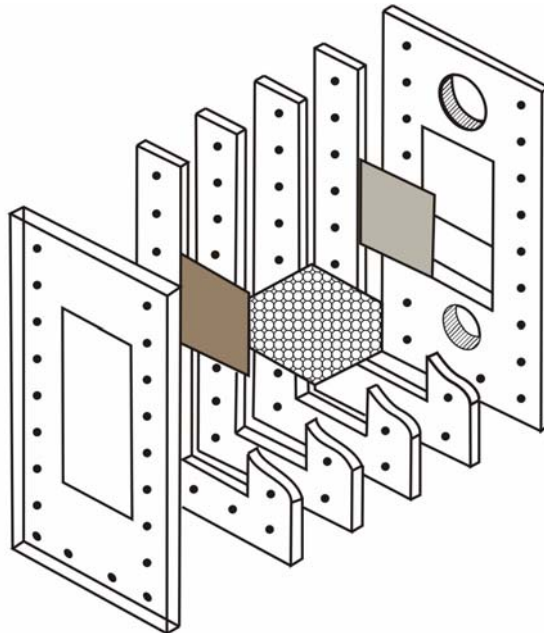


FIGURA 9 – VISTA EXPANDIDA DO REATOR.

A entrada do eletrólito se dava pela base do reator e, visando a obtenção de uma fluidização homogênea em toda a largura do reator, foi construída uma seção

de entrada de 50 mm de altura e 80 mm de comprimento, com área de seção transversal de aproximadamente 19,2 mm. Constituído por um leito fixo de partículas cilíndricas de polietileno com 2,5 mm de diâmetro e 1,5 mm de comprimento suportado na base por uma tela de aço inox e no topo por um conjunto de tela de aço inoxidável isolada com revestimento de poliamida e elastano e uma outra de poliamida, a fim de isolá-la eletricamente.

Como alimentador do cátodo foi utilizada uma placa de cobre com 80 mm de comprimento, 10 mm de altura e 0,4 mm de espessura e como ânodo (contra-eletrodo) foi utilizado uma placa de chumbo/antimônio (96% Pb e 4% Sb) com as mesmas dimensões do cátodo, porém com espessura de 0,6 mm. O antimônio ligado ao chumbo atua como um eletrocatalisador que reduz o sobrepotencial do oxigênio e diminui a corrosão no ânodo e a subsequente contaminação do depósito metálico com chumbo. A fixação destas placas metálicas ao corpo do reator em acrílico é feita com borracha de silicone. O contato elétrico das placas é feito através de um parafuso de cobre no cátodo e uma lâmina de chumbo no ânodo, ambos fixados por pressão. A fim de se evitar o curto-circuito entre as partículas do leito e o ânodo, este foi revestido com três membranas: uma tela de poliamida e elastano seguida por outra de poliamida e a terceira de nylon (comercialmente chamada de charpex).

3.1.2 Voltametria

A voltametria é uma técnica eletroquímica onde as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas a partir do registro das curvas de corrente *versus* potencial. Feitas durante a eletrólise dessa espécie em uma cela eletroquímica constituída de pelo menos dois eletrodos, sendo um deles o eletrodo de trabalho e o outro o eletrodo de referência. O potencial é aplicado entre os dois eletrodos em forma de varredura, isto é, variando-o a uma velocidade constante em

função do tempo. O potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente. A curva corrente vs potencial obtida é chamada de voltamograma (ALEIXO, 2006).

Para o estudo voltamétrico foi utilizado um potenciostato Voltalab PGZ 301 da Radiometer Analytical e o software Voltmaster 4 acoplado a um microcomputador. Foi utilizado um eletrodo auxiliar composto por uma espiral de platina, um eletrodo de referência Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄ Sat.(SSE) e um eletrodo de trabalho de cobre. O eletrodo de trabalho foi confeccionado a partir de um fio de cobre, com área de seção transversal de 0,159 cm², embutido num tubo de vidro tipo pyrex com resina epóxi.

As soluções utilizadas para as análises voltamétricas foram às mesmas utilizadas no reator eletroquímico. Além desta solução foi preparada a solução de branco composta por apenas 0,4 M de H₂SO₄.

3.1.3 Sistema sólido-fluido

Como meio particulado foram utilizadas partículas de cobre com formato cilíndrico cujo comprimento e diâmetro foi de 1 mm (esfericidade* de 0,874), obtidas pelo corte de fio de cobre, a massa específica do cobre é de 8,96 g/cm³. A quantidade utilizada em todas as corridas experimentais foi de 500 g.

Estas partículas foram previamente limpas com uma solução de ácido clorídrico 50% para a remoção dos óxidos seguida de lavagem com água deionizada em abundância. Após este processo procedia-se à lavagem com uma solução de cianeto de sódio 30% para a remoção de materiais gordurosos seguida de nova lavagem com água deionizada.

O eletrólito utilizado nos experimentos foi obtido pela mistura de água

* Razão entre a área superficial da partícula e a área superficial de uma esfera hipotética de mesmo volume.

deionizada, sulfato de cobre penta-hidratado comercial e ácido sulfúrico comercial nas proporções adequadas para a obtenção da concentração de ácido sulfúrico de 0,4 M e da concentração de cobre 0,016 M (1000 mg/L), sendo o volume total da solução de 20 L.

A concentração de ácido sulfúrico utilizado em todos os experimentos foi de 0,4 M. Este valor foi estabelecido a partir de dados obtidos na literatura, bem como em trabalhos desenvolvidos pelo grupo do Laboratório de Tecnologia Ambiental, em que foram realizados estudos com várias concentrações de ácido sulfúrico. Não foram observadas alterações significativas nos voltamogramas com a variação da concentração do ácido. Foi constatado somente um deslocamento do potencial de equilíbrio, para valores mais negativos, com o aumento da mesma (PONTE, 1998). Segundo DARU (1997), a concentração de 0,4 M de ácido sulfúrico foi a que apresentou melhor condutividade, na recuperação de íon cobre utilizada no tratamento de efluente por troca iônica.

3.2 MÉTODOS

A fim de que os objetivos desse trabalho fossem alcançados fez-se necessário o cumprimento das seguintes etapas:

- Planejamento Experimental;
- Preparação e realização dos experimentos;
- Tratamento dos dados e análises dos resultados.

3.2.1 Planejamento Experimental

Após a montagem do reator, o mesmo foi preenchido com as partículas de cobre, previamente pesadas e limpas, até a altura de 0,063 m (leito em repouso). Foram definidas três condições de expansões do leito correspondentes a 10% de expansão ($\epsilon = 0,40$), 20% de expansão ($\epsilon = 0,43$) e 30% de expansão ($\epsilon = 0,47$),

todos estes com relação ao leito fixo que equivale a 0% de expansão ($\epsilon = 0,36$). Estes valores foram definidos baseados na literatura [PONTE (1998), KAMINARI (2002); SCHWAB (2003); SCHULTZ (2003)].

As vazões são medidas na saída do reator, através da retirada de um volume pré-estabelecido. Cada porosidade define uma vazão de eletrólito e suas velocidades correspondentes, que estão apresentadas na Tabela 1.

TABELA 1 – VAZÕES E VELOCIDADES CORRESPONDENTES ÀS POROSIDADES UTILIZADAS

POROSIDADE	0,40	0,43	0,47
VAZÃO ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	0,085	0,135	0,165
VELOC. ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	0,044	0,069	0,085

O método utilizado neste trabalho foi o galvanostático, este foi escolhido por ser um método mais simples e mais fácil de ser controlado do que o método potencioestático. As correntes aplicadas inicialmente neste trabalho foram 4,9 A; 6,5 A e 8,0 A. Estes valores foram definidos com base na literatura como COEURET (1983) e PICKETT (1979), entre outros.

A densidade de corrente (j) foi definida como sendo a relação entre a corrente aplicada ao sistema e a área, neste caso, a área eletroativa da placa de cobre. Desta forma, a área está relacionada com as expansões do leito, isto é, para cada expansão 10% ($H = 0,069$ m), 20% ($H = 0,076$ m) e 30% ($H = 0,082$ m) haverá uma densidade de corrente correspondente apresentada na Tabela 2.

TABELA 2 – DENSIDADE DE CORRENTE [j (A/m^2)]

CORRENTE (A)	j (A/m^2)		
	$\epsilon = 0,40$	$\epsilon = 0,43$	$\epsilon = 0,47$
4,9	887,68	805,92	746,95
6,5	1177,54	1069,08	990,85
8,0	1449,27	1315,79	1219,51

Desta forma, combinando-se as três porosidades com as três correntes foram

obtidas nove condições operacionais diferentes.

Para cada uma das condições operacionais citadas foram realizadas duas vezes (uma replicação), procedimento fundamental para aplicação das análises estatísticas. Em todos os experimentos partiu-se de uma concentração de 1000 mg/L e, operando com corrente constante e pelo tempo necessário até a remoção total do cobre presente na solução (concentração não detectada pelo espectrofotômetro). Durante a realização de cada experimento a solução foi retirada e analisada a cada vinte minutos, estabelecendo-se desta forma, o perfil da concentração com o tempo. Os valores utilizados para a consolidação dos resultados foram médias aritméticas dos resultados encontrados nas análises realizadas em cada experimento.

A partir da análise e manipulação destes resultados de concentrações foram definidas as figuras de mérito e determinadas as regiões de operação controladas preferencialmente pela transferência de cargas e as regiões controladas pelo transporte de massa.

3.2.2 Realização dos experimentos

Para cada experimento, as seguintes etapas foram cumpridas:

- a) Todo o sistema deve estar montado, com o reator previamente limpo e carregado com as partículas inertes do distribuidor de fluxo. As partículas ativas do leito são carregadas mais tarde.
- b) Preparação dos vinte litros da solução de eletrólito com as concentrações de sulfato de cobre e ácido sulfúrico definidas.
- c) Acionamento da bomba com recirculação total da solução para o tanque via válvula de reciclo para homogeneização.
- d) Amostragem e análise da solução para confirmação da concentração de 1000 mg/L.

-
- e) Abertura da válvula de admissão para o reator e recirculação para verificação da estanqueidade do sistema.
 - f) Ajuste da fonte da corrente elétrica a ser aplicada ao sistema, predita pelo planejamento.
 - g) Introdução das partículas ativas (partículas de cobre) previamente limpas no reator. Através do ajuste das válvulas de admissão e de reciclo, estabelecer a vazão e a expansão desejada no leito. É importante sempre manter um fluxo via reciclo para promover uma melhor homogeneização no tanque de solução. A aferição da vazão foi feita através da cronometragem do tempo necessário para encher um volume pré-determinado em um copo de Becker graduado.
 - h) Acoplamento dos contatos elétricos da fonte com os eletrodos.
 - i) Fornecimento de corrente elétrica ao sistema e início da contagem do tempo.
 - j) Acompanhamento contínuo da temperatura da solução via termômetro instalado no tanque de solução. Em todos os experimentos a temperatura foi mantida entre 20 e 22°C. Esta temperatura foi mantida constante com a introdução, sempre que necessário, de recipientes fechados contendo gelo dentro do tanque de solução.
 - k) Coleta de amostra e análise da concentração de cobre a cada 20 minutos.
 - l) Verificação periódica da vazão através do mesmo procedimento descrito no item g.
 - m) A cada 20 minutos, juntamente com a coleta de amostra, era feita a leitura do potencial do sistema.

Para analisar a concentração do íon cobre na solução utilizou-se um espectrofotômetro da marca FEMTO modelo 600 PLUS, operando na região de luz visível. Inicialmente foi necessária a determinação do comprimento de onda ideal para análise da solução de sulfato de cobre e, este foi escolhido de modo a obter a máxima absorvância ou o mínimo de transmitância, pois, deste modo, obtém-se a máxima sensibilidade do equipamento.

O comprimento de onda da radiação incidente que causa o máximo de absorção foi de 800 nm, conforme pode ser observado na Figura 10.

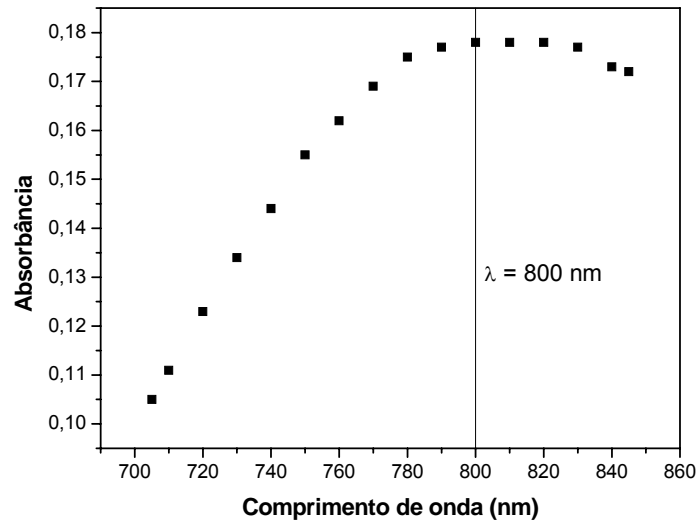


FIGURA 10 – DETERMINAÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA

Na Figura 11 é apresentada a curva de calibração (absorbância *versus* concentração), obtida conforme a Lei de Beer-Lambert (BASSET, 1981). Esta curva foi utilizada para a determinação da concentração desconhecida, dentro do intervalo em estudo.

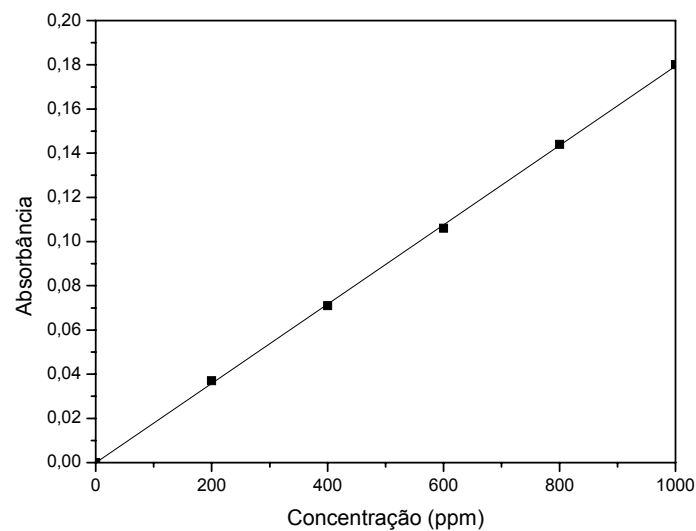


FIGURA 11 – CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O COBRE

3.2.3 Metodologia para o cálculo dos parâmetros eletroquímicos via simulação matemática

As principais reações que caracterizam o sistema em estudo é a dissolução anódica do cobre, a redução do hidrogênio, a redução do oxigênio e a redução do cobre.

Para o sistema cobre(0)/cobre(II) em ácido sulfúrico, existe a oxidação anódica do cobre que pode estar com a sua cinética sob controle ativado. A reação catódica do hidrogênio que pode também estar cineticamente sob controle ativado. Já a reação de redução do oxigênio e do cobre, que podem estar sob controle ativado em uma região e sob controle por transporte de massa em uma outra região.

Quando a cinética da reação catódica está sob controle por transferência de massa, isto é, a velocidade da reação catódica já atingiu as condições de corrente limite ora para redução do oxigênio, ora para redução do cobre(II), é possível determinar a corrente limite (I_{lim}).

No sistema em estudo é possível obter a corrente de decaimento de 100 mV (I_{100}) desde que se possam fazer as considerações a seguir:

- Como a corrente limite é constante, a relação entre a " I_{100} " e o deslocamento de potenciais (η_a) é definido pela reação anódica. Para a determinação da " I_{lim} " deve-se assumir um valor para a inclinação de Tafel da reação anódica (β_a). Para o caso do presente trabalho, usou-se o valor de 40 mV/dec para " β_a " e o valor de " η_a " foi calculado pela razão entre I_{100} e I_{lim} .
- De posse da I_{lim} e de I_{100} , determina-se o " η_m " e o sobrepotencial da reação catódica sob controle ativacional " η_A " é obtido pela diferença dos "100 mV de decaimento" com o " η_m ". Com o " η_m " é possível obter o " η_A " e conseqüentemente o potencial, tanto para a redução do oxigênio, quanto para a redução do cobre.

Neste caso deve ser considerado que:

- Com o decaimento do potencial a 100 mV mais catódico que o potencial de equilíbrio, a reação anódica se torna desprezível com relação a reação catódica.
- De posse dos parâmetros eletroquímicos calculados e experimentais, foi alimentado um programa matemático de simulação desenvolvido por LACERDA *et al.* (2004, 2005), baseado em algoritmos genéticos, conforme esquema apresentado na Figura 12.

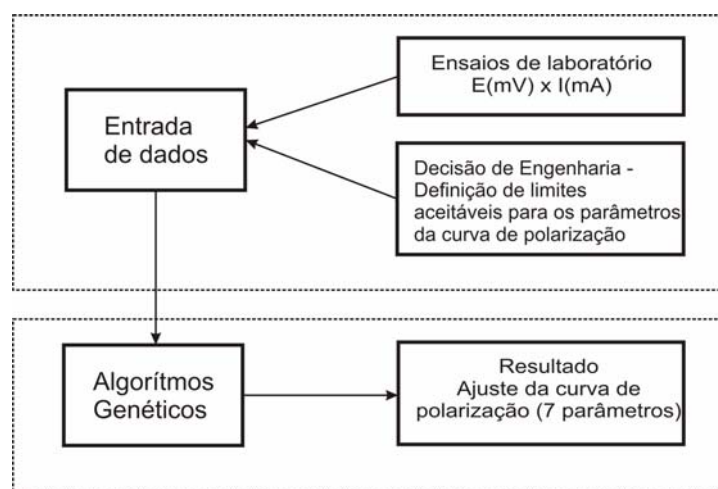


FIGURA 12 – SIMULAÇÃO MATEMÁTICA ATRAVÉS DE ALGORITMOS GENÉTICOS

Os parâmetros eletroquímicos podem então ser obtidos através do programa, que se baseia na equação (47), LACERDA e SILVA (2004, 2005).

$$I = I_c^{H_2} + I_{lim}^{O_2} + I_A^{O_2} + I_{lim}^{Cu} + I_A^{Cu} \quad (47)$$

Em que:

I = Corrente Total;

$I_c^{H_2}$ = Corrente Catódica de redução do Hidrogênio;

$I_{lim}^{O_2}$ = Corrente limite do oxigênio é a corrente Catódica de redução do oxigênio na região controlada por transferência de massa;

$I_A^{O_2}$ = Corrente Catódica de redução do oxigênio sob controle ativacional;

I_{lim}^{Cu} = Corrente limite do Cobre é a corrente Catódica de redução do cobre na região controlada por transferência de massa;

I_A^{Cu} = Corrente Catódica de redução do cobre sob controle ativacional;

3.2.4 Tratamentos dos dados e análises dos resultados

A partir dos dados da variação da concentração determinados experimentalmente para todas as condições operacionais, foram obtidas as conversões, eficiências de corrente e consumo energético através das equações (7), (8) e (9) respectivamente.

Para cada condição analisada os valores obtidos para o rendimento espaço-tempo (ρ_{ET}) foram normalizados para as conversões de 90% e em todas as situações.

As condições de corrente limite foram determinadas mediante análise da curva do decaimento da concentração com o tempo. Comparando a condição de corrente limite com o obtido através da simulação matemática. De posse destas condições, novas curvas foram traçadas e ajustadas conforme a equação (22), utilizando o software matemático e estatístico “Statistica”. As qualidades das equações ajustadas foram verificadas por meio do coeficiente de correlação múltipla ao quadrado (R^2), teste F e análise de resíduos. Sendo possível assim, calcular o valor do coeficiente de transporte de massa (k_m). Tornando-se possível então a determinação da correlação entre os grupos adimensionais do tipo:

$$Sh = a.Re^b.Sc^{1/3} \quad (48)$$

CAPÍTULO 4

4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados do estudo dos sistemas metal/solução através de análises voltamétricas aliadas à simulação matemática, durante a reação de redução do íon cobre. Em seguida, são apresentados os resultados obtidos, através da análise das figuras de mérito e das interpretações das reações de ordem variável. Com base nestes resultados foi possível determinar a melhor condição de operação do reator e a partir daí desenvolver uma correlação entre grupos adimensionais do tipo $Sh = a.Re^b.Sc^{1/3}$ que relaciona o transporte de massa com as condições de fluxo e as propriedades do eletrólito.

4.1 ESTUDO VOLTAMÉTRICO DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE COBRE

O estudo voltamétrico do sistema Cu/CuSO₄ e H₂SO₄ tem como um dos objetivos o de dar subsídio para a definição de um modelo de reação, que expresse a taxa de reação em função de diversos parâmetros. Isto requer o conhecimento dos passos da reação com que elas ocorrem e do coeficiente de transporte de massa para as espécies ativas na solução.

As principais reações que caracterizam o sistema em estudo são:

- a redução do hidrogênio;



- a redução do oxigênio e



- a redução do cobre.



Os parâmetros fundamentais para o estudo voltamétrico são: o potencial de

equilíbrio (E_{eq}), o potencial de pico (E_{pico}), a densidade de corrente de pico (j_{pico}) e a densidade de corrente limite (j_{lim}).

Na Figura 13 são apresentados os parâmetros obtidos por meio da varredura linear de potenciais. Cabe lembrar que este potencial de equilíbrio é para o caso ideal onde ocorre a deposição de um metal sobre ele mesmo com o sistema estático.

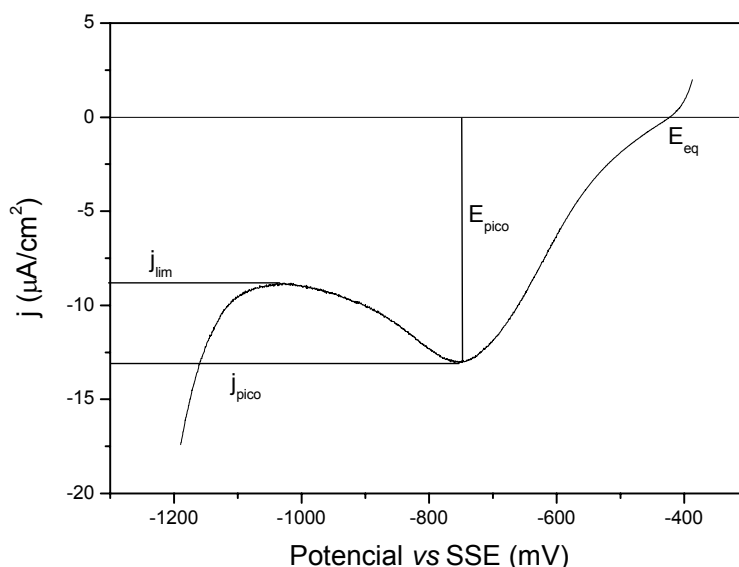


FIGURA 13 – VOLTAMOGRAMA PARA O SISTEMA Cu/CuSO₄ (0,016 mol/L) + H₂SO₄ (0,4 mol/L) COM VELOCIDADE DE VARREDURA DE 10 mV/s

Através da Figura 13 verificou-se que a reação de redução do íon cobre, teve início a partir de um potencial de equilíbrio (E_{eq}) em aproximadamente -423 mV. Para a curva voltamétrica apresentada neste trabalho, o valor de potencial elétrico será sempre expresso em relação ao eletrodo de referência Hg/Hg₂SO₄(sat.), K₂SO₄ (sat.).

Em seguida, observa-se um aumento acentuado do módulo da densidade de corrente aplicada no eletrodo até que se define um pico. Este pico corresponde à reação global da transferência dos dois elétrons. Este ponto de pico é caracterizado por uma densidade de corrente de pico ($j_{pico} = -13,04$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) e um potencial de pico ($E_{pico} = -750$ mV). Após a formação do pico atinge-se uma região em que a reação de

redução do íon cobre está totalmente controlada por transporte de massa, obtendo-se o valor da densidade de corrente limite ($j_{lim} = -8,845 \mu A/cm^2$) para esta reação. A seguir começa a reação de redução do H^+ e conseqüente formação do gás hidrogênio.

A influência da variação da velocidade de varredura no valor do potencial de equilíbrio está apresentada na Figura 14.

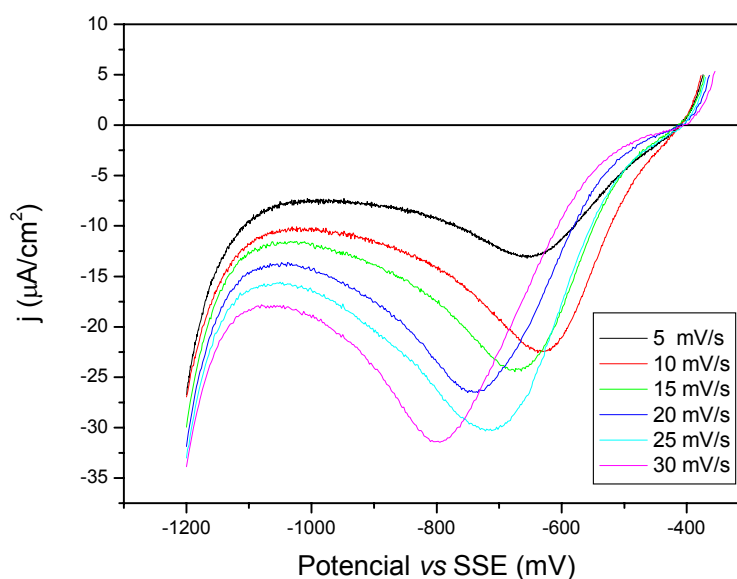


FIGURA 14 - VOLTAMOGRAMA PARA O SISTEMA $Cu/CuSO_4$ (0,016 mol/L) + H_2SO_4 (0,4 mol/L) PARA DIVERSAS VELOCIDADES DE VARREDURA.

Nesta série de voltamogramas, observa-se que o valor do potencial de equilíbrio não é dependente da velocidade de varredura, mantendo-se em -423 mV vs SSE. À medida que aumentamos a velocidade de varredura a densidade de corrente de pico (j_{pico}) aumenta e o potencial de pico (E_{pico}) e a densidade de corrente limite (j_{lim}) desloca-se para valores mais negativos.

4.2 CURVA DE POLARIZAÇÃO

Foram realizados estudos das curvas de polarização para a solução branco (0,4 mol/L de H_2SO_4) aerada, desaerada (sem a presença de oxigênio) e também

para o sistema Cu/H₂SO₄ aerado com 1000 ppm de íons Cu (II). Este estudo foi necessário para obter os valores dos parâmetros eletroquímicos, juntamente com uma análise inversa da simulação matemática baseada em algoritmos genéticos.

4.2.1 Curva de polarização para o branco (0,4 mol/L H₂SO₄) desaerado

A fim de estudar a influência da redução do hidrogênio no comportamento do eletrólito, a solução foi desaerada através do borbulhamento do gás N₂ por um período de aproximadamente 15 minutos, o que segundo pesquisas [LEGLAI e VITTORI (2006) e ZUCCHI *et al.* (2006)] fornecem ao sistema uma atmosfera rica em N₂. O fornecimento de N₂ foi cessado durante os experimentos e os resultados obtidos inicialmente foram a curva de polarização apresentada pela Figura 15, para a solução branco (H₂SO₄ 0,4 mol/L) com velocidade de varredura de 0,2 mV/s, utilizando eletrodo de trabalho de cobre e o sistema foi mantido a uma temperatura constante de 25 °C.

O potencial de equilíbrio ($E_{eq} = -500$ mV) deste sistema foi obtido através da voltametria do potencial de circuito aberto realizado durante o período de 55 minutos. Aumentando 100 mV no sentido catódico [GLASS (1999)] ao potencial de equilíbrio, o valor encontrado para o potencial de decaimento (E_{100}) foi de aproximadamente -600 mV. Com este valor obteve-se o valor da densidade de corrente de decaimento (j_{100}) de aproximadamente 2,8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

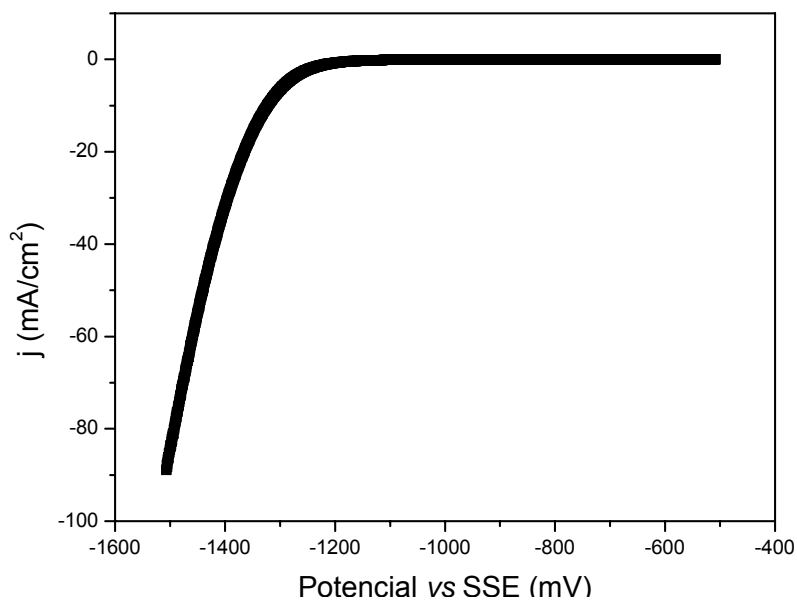


FIGURA 15 – CURVA DE POLARIZAÇÃO PARA O SISTEMA H₂SO₄ 0,4mol/L DESAERADO, VELOCIDADE DE VARREDURA 0,2 mV/s E SOLUÇÃO MANTIDA À 25 °C.

Utilizando-se os resultados apresentados na Figura 15 e aplicando o logaritmo da densidade de corrente, obteve-se a Figura 16 e conseqüentemente o valor da densidade de corrente limite (j_{lim}).

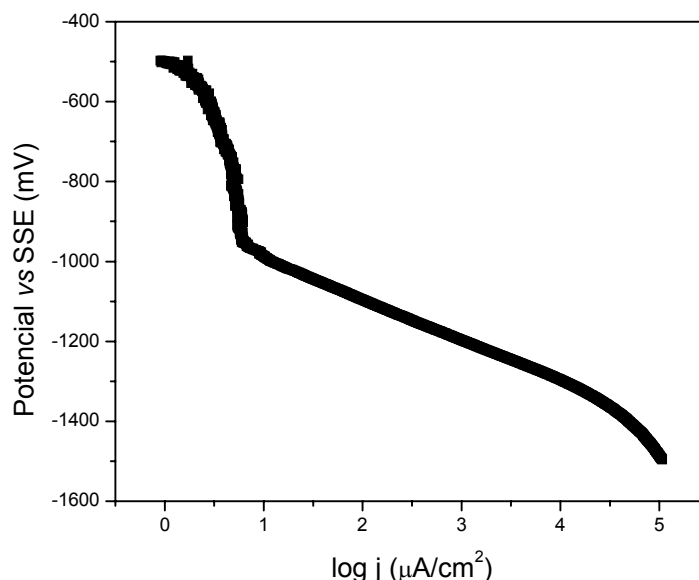


FIGURA 16 – CURVA DE POTENCIAL vs log j PARA O SISTEMA H₂SO₄ 0,4mol/L DESAERADO

Esta densidade de corrente foi obtida sabendo-se que a tendência da curva

de polarização catódica para o sistema em análise segue uma tendência sigmoideal. A partir do potencial de equilíbrio, seguindo no sentido catódico, tem-se a reação catódica com a região ativacional. Em seguida, tem-se as condições limites representadas pela região de transporte de massa da reação de redução do O_2 e, finalmente, a região onde a curva volta-se a apresentar um aumento de corrente devido à interferência da reação de redução do hidrogênio. Estas reações podem ser visualizadas separadamente através da Figura 17.

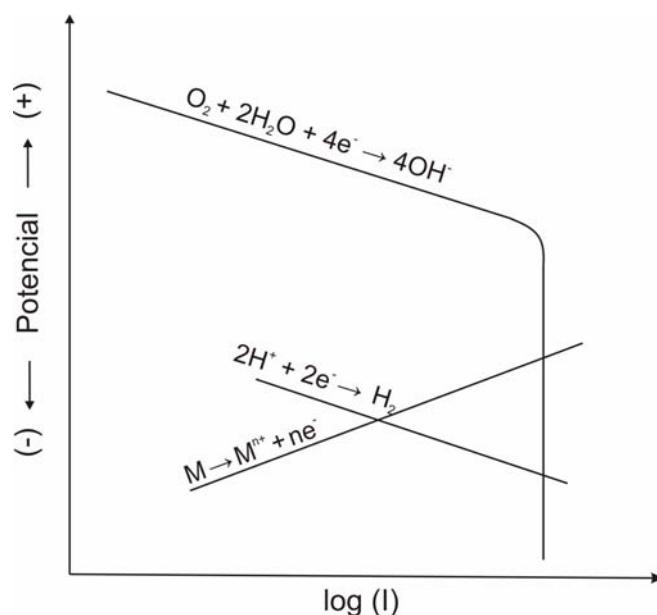


FIGURA 17 – CURVA DE POLARIZAÇÃO PARA O FERRO (JONES, 1992).

O trecho relativo aos valores dos potenciais apresentados na Figura 16 não estão bem definidos para a região de transporte de massa. Por esta razão o valor da densidade de corrente limite (j_{lim}) foi obtido através do ponto médio entre as duas tangentes traçadas entre a região do potencial de equilíbrio e a região da reação de redução do hidrogênio, o valor obtido foi de aproximadamente $5,0 \mu A/cm^2$. Na região da reação de redução do hidrogênio foi obtido um valor de $-120 mV/dec$ para a inclinação de Tafel.

Através da utilização da equação de Nernst o potencial de hidrogênio calculado foi de aproximadamente $-30 mV$. Corrigindo esse potencial de hidrogênio para o sistema utilizado neste trabalho que é o de sulfato mercurioso [$Hg/Hg_2(SO_4)_2$],

obteve-se o valor de -670 mV. Na Figura 16 a evolução de hidrogênio ocorre em valores próximos a -1000 mV, entretanto ZHANG *et al.* (2006), obteve valores próximos a -800 mV e BONOU *et al.* (2002) obtiveram valores próximos de -700 mV. Já PORTELA *et al.* (2006) constatou que a evolução de hidrogênio aconteceu na faixa de -700 mV à -1200 mV.

O potencial do cobre obtido foi de -524 mV. Para obtenção deste valor, determinou-se o exponencial anódico, através da j_{100} e da j_{lim} [equação (52)].

$$\text{Exponencial anódico} = \frac{j_{lim} - j_{100}}{j_{lim}} \quad (52)$$

O exponencial anódico apresentou um valor de 0,4. Ao aplicar o logaritmo, obteve-se o sobrepotencial anódico de 24 mV, assumindo o valor de 40 mV/dec para a inclinação de Tafel para o processo anódico. A partir do potencial de equilíbrio e do sobrepotencial anódico, obteve-se -524 mV para o potencial do cobre.

Com os valores da j_{100} e da j_{lim} foi possível obter 6 mV para o sobrepotencial por transporte de massa [equação(53)] para a reação de redução do O_2 , e conseqüentemente, o valor de 94 mV para o sobrepotencial ativacional para a reação de redução do O_2 [equação (53)].

$$\eta_m = -15 \log \left(\frac{j_{lim} - j_{100}}{j_{lim}} \right) \quad (53)$$

$$100 = \eta_A + \eta_m$$

Conhecido o valor do sobrepotencial ativacional da redução do O_2 , calculou-se o potencial do O_2 obtendo o valor de -406 mV [equação (54)].

$$\eta_A = E - E_{eq} \quad (54)$$

A partir das condições teóricas acima definidas, alimentou-se um programa

matemático [LACERDA e SILVA (2004, 2005)], com objetivo de determinar os parâmetros eletroquímicos do sistema (0,4 mol/L H₂SO₄) desaerado. Os valores utilizados para alimentar o algoritmo genético estão apresentados na Tabela 3.

TABELA 3 – VALORES UTILIZADOS E OBTIDOS ATRAVÉS DA SIMULAÇÃO MATEMÁTICA PARA O SISTEMA H₂SO₄ DESAERADO.

VARIÁVEIS	VALOR MÍNIMO	VALOR DESEJADO	VALOR MÁXIMO	VALOR OBTIDO
POTENCIAL DO COBRE	-600 mV	-524 mV	-500 mV	-500 mV
INCLINAÇÃO (TAFEL) DO COBRE	30 mV/dec	40 mV/dec	50 mV/dec	40 mV/dec
POTENCIAL DO O ₂	-500 mV	-406 mV	0 mV	-464 mV
INCLINAÇÃO (TAFEL) DO O ₂	-60 mV/dec	-150 mV/dec	-200 mV/dec	-150 mV/dec
DENSIDADE DA CORRENTE LIMITE DO O ₂	4 μA/cm ²	5 μA/cm ²	5,5 μA/cm ²	5 μA/cm ²
POTENCIAL DO H ₂	-1000 mV	-900 mV	-500 mV	-898 mV
INCLINAÇÃO (TAFEL) DO H ₂	-100 mV/dec	-120 mV/dec	-130 mV/dec	-100 mV/dec

A partir do conjunto de parâmetros eletroquímicos, obtidos experimentalmente, pôde-se guiar o estudo matemático e prever como seria o comportamento do sistema. Na Figura 18 a reta vermelha, refere-se à redução do hidrogênio, a reta azul, refere-se à redução do oxigênio, a curva cheia verde representa a somatória das reações parciais teóricas e a curva cheia preta refere-se aos resultados experimentais.

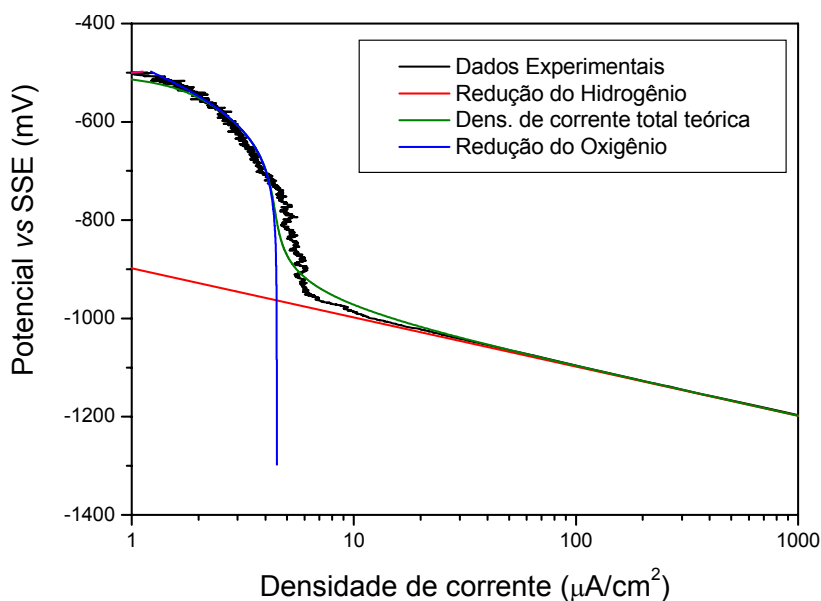


FIGURA 18 – REPRESENTAÇÃO DOS VALORES OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE E ATRAVÉS DA SIMULAÇÃO MATEMÁTICA – BRANCO DESAERADO.

Através da Figura 18, pode-se analisar a influência da reação de redução do oxigênio e do hidrogênio no sistema branco desaerado. É observada uma perfeita concordância entre a curva experimental e teórica, confirmando a possibilidade da utilização da simulação matemática para a análise das reações envolvidas no processo.

4.2.2 Curva de polarização para o branco (0,4 mol/L H₂SO₄) aerado

Com o objetivo de estudar a influência da redução do oxigênio no comportamento do eletrólito foi traçada a curva de polarização (Figura 19), para a solução branco (H₂SO₄ 0,4 mol/L) com velocidade de varredura de 0,2 mV/s, utilizando o eletrodo de trabalho de cobre e o sistema foi mantido a uma temperatura constante de 25 °C.

Os parâmetros eletroquímicos experimentais foram obtidos seguindo a mesma seqüência detalhada no item 4.2.1 para o sistema branco desaerado.

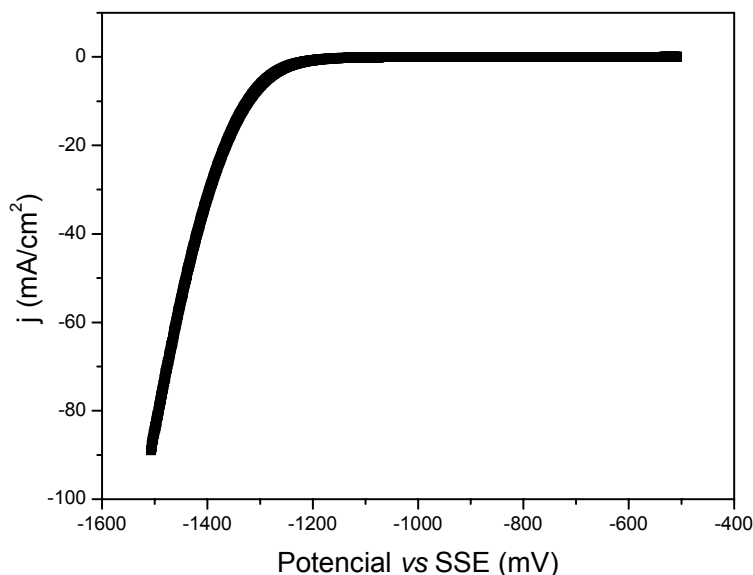


FIGURA 19 – CURVA DE POLARIZAÇÃO PARA O SISTEMA H₂SO₄ 0,4mol/L AERADA, VELOCIDADE DE VARREDURA 0,2 mV/s E SOLUÇÃO MANTIDA À 25 °C.

Na Figura 20 é apresentada a curva de potencial vs log j , através do qual pode-se obter a j_{lim} , sabendo-se que a curva de polarização catódica para o sistema

em análise segue uma tendência sigmoidal.

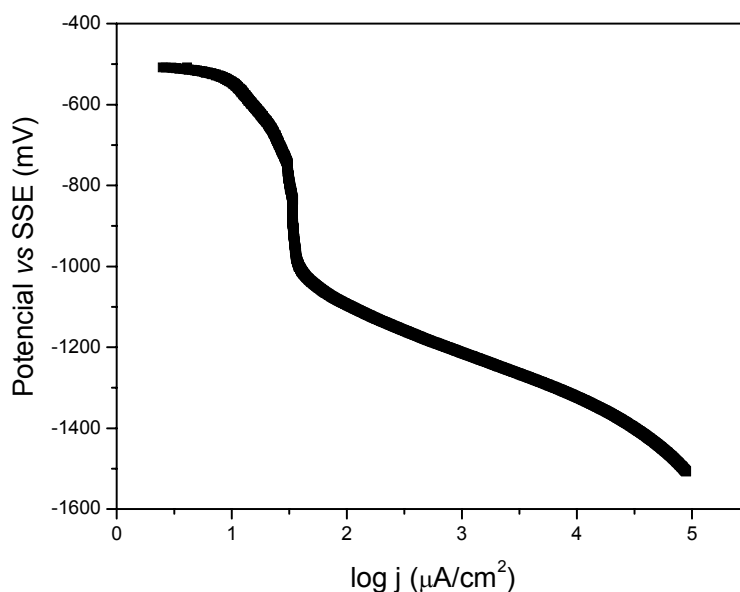


FIGURA 20 – CURVA DE POTENCIAL vs log j PARA O SISTEMA H₂SO₄ 0,4mol/L AERADO

Os valores utilizados para alimentar o algoritmo genético estão apresentados na Tabela 4.

TABELA 4 – VALORES UTILIZADOS E OBTIDOS ATRAVÉS DA SIMULAÇÃO MATEMÁTICA PARA O SISTEMA H₂SO₄ AERADO.

VARIÁVEIS	VALOR MÍNIMO	VALOR DESEJADO	VALOR MÁXIMO	VALOR OBTIDO
POTENCIAL DO COBRE	-600 mV	-516 mV	-500 mV	-505 mV
INCLINAÇÃO (TAFEL) DO COBRE	30 mV/dec	40 mV/dec	50 mV/dec	40 mV/dec
POTENCIAL DO O ₂	-500 mV	-404 mV	0 mV	-438 mV
INCLINAÇÃO (TAFEL) DO O ₂	-60 mV/dec	-60 mV/dec	-100 mV/dec	-100 mV/dec
DENSIDADE DA CORRENTE LIMITE DO O ₂	30 μA/cm ²	32 μA/cm ²	35 μA/cm ²	30 μA/cm ²
POTENCIAL DO H ₂	-900 mV	-670 mV	-500 mV	-893 mV
INCLINAÇÃO (TAFEL) DO H ₂	-100 mV/dec	-120 mV/dec	-130 mV/dec	-108 mV/dec

A partir do conjunto de parâmetros eletroquímicos, obtidos experimentalmente, pode-se guiar o estudo matemático e prever como seria o comportamento do sistema. Na Figura 21 a reta vermelha, refere-se a redução do hidrogênio, a reta azul, refere-se a redução do oxigênio, a curva cheia verde apresenta a somatória das reações parciais teóricas e a curva cheia preta refere-se

aos resultados experimentais.

Através da Figura 21, pode-se analisar a influência da reação de redução do oxigênio e do hidrogênio no sistema branco aerado. É observada uma perfeita concordância entre a curva experimental e teórica, confirmando a possibilidade da utilização da simulação matemática para a análise das reações envolvidas no processo.

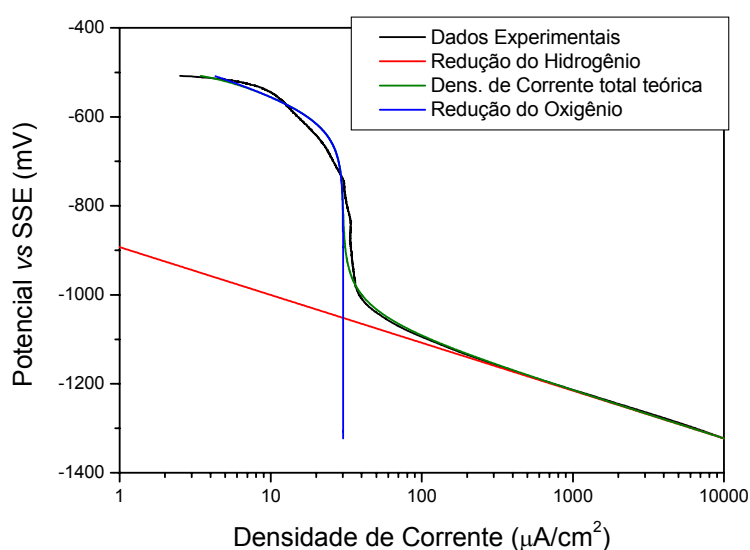


FIGURA 21 – REPRESENTAÇÃO DOS VALORES OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE E ATRAVÉS DA SIMULAÇÃO MATEMÁTICA – BRANCO AERADO.

4.2.3 Polarização para o Cu/H₂SO₄ 0,4 mol/L aerado 1000 ppm de Cu(II)

A fim de estudar as reações do sistema Cu (0)/Cu (II), foi traçada a curva de polarização para solução contendo 1000 ppm de íons cobre e 0,4 mol/L de H₂SO₄, com velocidade de varredura de 0,2 mV/s, utilizando eletrodo de trabalho de cobre e mantendo o sistema a uma temperatura constante de 25 °C (Figura 22). As reações que aparecem neste sistema são: a reação catódica do hidrogênio que está cineticamente sob controle ativado, a reação de redução do oxigênio e do cobre, que podem estar sob controle ativado em uma região e sob controle por transporte de massa em uma outra região como está evidenciado na Figura 17, anteriormente apresentada.

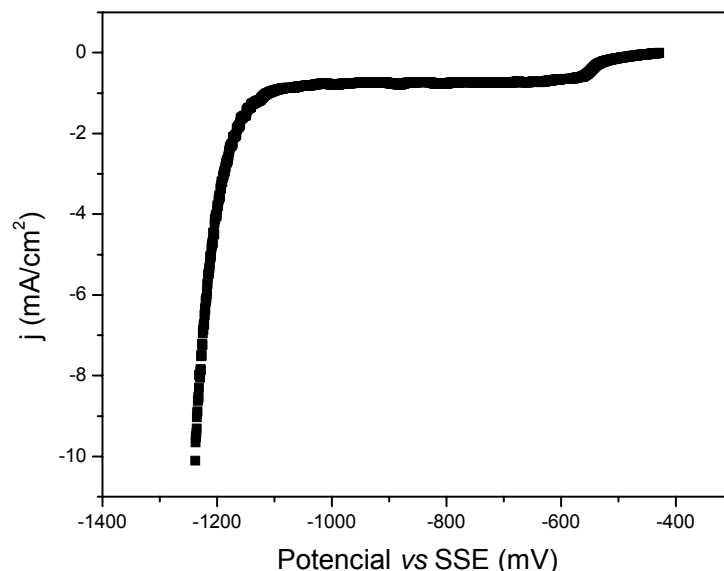


FIGURA 22 – CURVA DE POLARIZAÇÃO PARA O SISTEMA H₂SO₄ 0,4 mol/L AERADO COM 1000 ppm de Cu (II), COM VELOCIDADE DE VARREDURA DE 0,2 mV/s E SOLUÇÃO MANTIDA À 25 °C.

Os parâmetros eletroquímicos experimentais foram obtidos conforme a seqüência detalhada no item 4.2.1 para o sistema branco desaerado.

Utilizando-se os resultados apresentados na Figura 22 e aplicando o logaritmo da densidade de corrente (Figura 23), obteve-se a densidade de corrente limite (j_{lim}). A partir do potencial de equilíbrio ($E_{eq} = -425$ mV), seguindo no sentido catódico, tem-se a reação catódica com a região ativacional da reação de redução do O₂. Em seguida, encontra-se as condições limites representadas pela região de transporte de massa da reação de redução do O₂. Para valores de potenciais mais catódicos, tem-se a região ativacional da reação de redução do Cu (II), seguida das condições limites representadas pela região de transporte de massa da reação de redução do Cu (II). Finalmente, a curva volta a apresentar um aumento de corrente devido à interferência da reação de redução do hidrogênio.

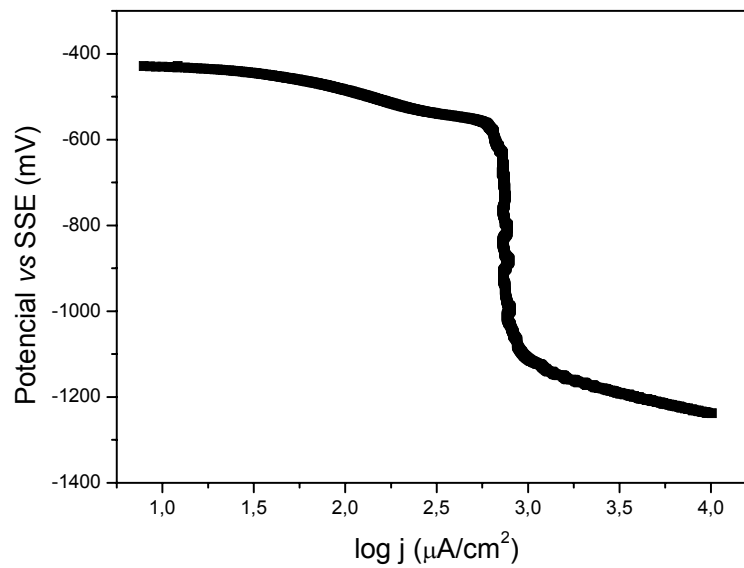


FIGURA 23 – CURVA DE POTENCIAL vs log j PARA O SISTEMA H₂SO₄ 0,4mol/L AERADO COM 1000 ppm DE Cu (II).

Na Figura 23 a evolução de hidrogênio ocorre em valores próximos a -1100 mV, NAVA *et al.* (2006) encontrou valor próximo à 1200 mV e PORTELA *et al.* (2006) constatou que a evolução de hidrogênio acontecia na faixa de -700 mV à -1200 mV. Portanto o valor encontrado está dentro do valor citado na literatura. O potencial do cobre obtido foi de -434 mV [MATOS *et al.* (2004) obtiveram -430 mV].

Os valores utilizados para alimentar o algoritmo genético estão apresentados na Tabela 5.

TABELA 5 - VALORES UTILIZADOS E OBTIDOS ATRAVÉS DA ANÁLISE INVERSA VIA ALGORITMO GENÉTICO PARA O SISTEMA H_2SO_4 AERADO COM 1000 ppm DE $Cu(II)$.

VARIÁVEIS	VALOR MÍNIMO	VALOR DESEJADO	VALOR MÁXIMO	VALOR OBTIDO
POTENCIAL DO COBRE	-900 mV	-434 mV	-350 mV	-460 mV
INCLINAÇÃO (TAFEL) DO COBRE	20 mV/dec	40 mV/dec	60 mV/dec	31 mV/dec
POTENCIAL DO O_2	-900 mV	-327 mV	-100 mV	-408 mV
INCLINAÇÃO (TAFEL) DO O_2	20 mV/dec	60 mV/dec	160 mV/dec	98mV/dec
DENSIDADE DA CORRENTE LIMITE DO O_2	0 $\mu A/cm^2$	32 $\mu A/cm^2$	50 $\mu A/cm^2$	30 $\mu A/cm^2$
POTENCIAL DO H_2	-1200 mV	-670 mV	-350 mV	-890 mV
INCLINAÇÃO (TAFEL) DO H_2	20 mV/dec	120 mV/dec	130 mV/dec	90 mV/dec
POTENCIAL DE REDUÇÃO DO COBRE	-900 mV	-	-100 mV	-335 mV
INCLINAÇÃO (TAFEL) REDUÇÃO DO COBRE	20 mV/dec	-	160 mV/dec	74 mV/dec
DENSIDADE DA CORRENTE LIMITE DA REDUÇÃO DO COBRE	700 $\mu A/cm^2$	740 $\mu A/cm^2$	800 $\mu A/cm^2$	768 $\mu A/cm^2$

A partir do conjunto de parâmetros eletroquímicos, obtidos experimentalmente, pode-se guiar o estudo matemático e prever como seria o comportamento do sistema em análise. Na Figura 24, a reta vermelha, refere-se a redução do hidrogênio, a reta azul, refere-se a redução do oxigênio em meio aerado, a reta verde, refere-se a redução do cobre, a curva cheia azul escura apresenta a somatória das reações parciais teóricas e a curva preta refere-se aos resultados experimentais.

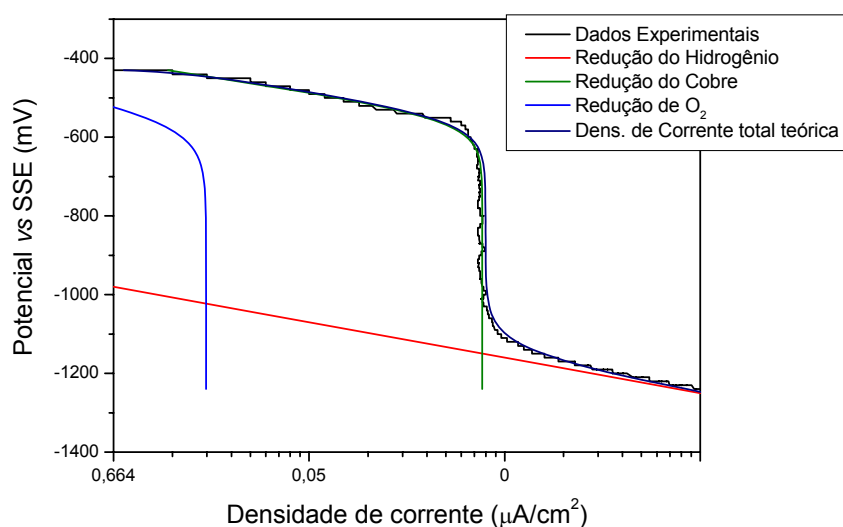


FIGURA 24 – REPRESENTAÇÃO DOS VALORES OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE E ATRAVÉS DA SIMULAÇÃO MATEMÁTICA – PARA O SISTEMA Cu/H_2SO_4 AERADO COM 1000 ppm DE $Cu(II)$.

Os parâmetros eletroquímicos foram obtidos através do programa de simulação matemática, que se baseia na equação (47).

4.2.4 Análise dos parâmetros eletroquímicos obtidos entre as curvas de polarização

A Tabela 6 apresenta os parâmetros eletroquímicos obtidos no sistema Cu/H₂SO₄ com 1000 ppm de Cu(II) e aerado. Verificando um potencial de equilíbrio próximo de -430 mV quando não é aplicada corrente externa ao sistema, valor próximo obtido através do voltametria -423 mV (Figura 13), apresentando uma pequena diferença em torno de 2%.

TABELA 6 – PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS OBTIDOS NO SISTEMA Cu/H₂SO₄ AERADO

j_{exp}	E_{exp}	$j_a (O_2)$	$j_{lim} (O_2)$	$j_a [Cu(II)]$	$j_{lim} [Cu(II)]$	$j (H_2/H^+)$	$j (teórico)$
10 $\mu A/cm^2$	-430 mV	-30 $\mu A/cm^2$	30 $\mu A/cm^2$	-770 $\mu A/cm^2$	770 $\mu A/cm^2$	0	12 $\mu A/cm^2$
780 $\mu A/cm^2$	-1000 mV	0	30 $\mu A/cm^2$	0	770 $\mu A/cm^2$	15 $\mu A/cm^2$	815 $\mu A/cm^2$
3,6 mA/cm ²	-1200 mV	0	30 $\mu A/cm^2$	0	770 $\mu A/cm^2$	2,8 mA/cm ²	3,6 mA/cm ²
10 mA/cm ²	-1240 mV	0	30 $\mu A/cm^2$	0	770 $\mu A/cm^2$	7,7 mA/cm ²	8,6 mA/cm ²
80 mA/cm ²	-1250 mV	0	30 $\mu A/cm^2$	0	770 $\mu A/cm^2$	10 mA/cm ²	11 mA/cm ²
110 mA/cm ²	-1250 mV	0	30 $\mu A/cm^2$	0	770 $\mu A/cm^2$	10 mA/cm ²	11 mA/cm ²
130 mA/cm ²	-1250 mV	0	30 $\mu A/cm^2$	0	770 $\mu A/cm^2$	10 mA/cm ²	11 mA/cm ²

É importante observar (vide Tabela 6) que houve uma diminuição dos processos ativacionais (do oxigênio e do cobre) com o aumento da corrente aplicada. Esses processos ativacionais tendem a zero quando o potencial aplicado está próximo de -1000 mV. A partir de -1000 mV existem somente os processos relacionados com o transporte de massa para as reduções do oxigênio e do cobre.

Com relação à redução do hidrogênio, verifica-se uma baixa corrente quando está próximo ao potencial de equilíbrio. Esta corrente aumenta com o aumento da corrente aplicada e com a evolução do potencial a valores mais negativos. Existe uma região em que toda corrente aplicada é praticamente usada para a redução do hidrogênio. Como por exemplo, em -1240 mV a densidade de corrente limite do oxigênio (30 $\mu A/cm^2$) e da redução do cobre (770 $\mu A/cm^2$), representam

aproximadamente 10% (são desprezíveis) da densidade de corrente envolvida na redução do hidrogênio ($7.700 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Neste caso esta densidade de corrente é praticamente a densidade de corrente aplicada ao sistema.

A reação de redução do hidrogênio pode ser representada por uma equação exponencial decrescente de primeira ordem [WOLYNEC (2003)], que ao extrapolar-se, observa-se que a evolução de potenciais a valores mais negativos é muito lenta com o aumento da corrente aplicada. Ao verificar os resultados na Tabela 6 observa-se que uma densidade de corrente aplicada de $80 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $110 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ou $130 \text{ mA}/\text{cm}^2$ não alteram os resultados referente aos processos eletroquímicos. Estes valores de densidades de corrente $80 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ($800 \text{ A}/\text{m}^2$), $110 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ($1100 \text{ A}/\text{m}^2$) e $130 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ($1300 \text{ A}/\text{m}^2$) são os valores médios aproximados quando se aplica a corrente de 4,9 A, 6,5 A e 8,0 A respectivamente, cujo valor exato está apresentado na Tabela 2.

Neste sentido pode-se verificar que ao aplicar uma densidade de corrente de $80 \text{ mA}/\text{cm}^2$, o potencial se desloca muito pouco (próximo de -1250 mV). Neste caso, a densidade de corrente envolvida na redução do hidrogênio está próxima de $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$, o que equivale aproximadamente, a 12,5% da corrente aplicada. A partir deste potencial a corrente aplicada passa ser fortemente dependente das concentrações das espécies envolvidas em processos difusionais.

Quando se aplica alta corrente (4,9 A; 6,5A e 8,0 A), há uma sobra de corrente ou energia. Esta sobra de corrente pode estar relacionada com outros efeitos. Entretanto quando existem muitos elétrons na superfície reacional, estes atraem as espécies reativas que estão no seio da solução. Deste modo, teoricamente a redução dos íons Cu(II) será mais intensa e conseqüentemente maior será o deslocamento da corrente limite e assim a taxa de conversão possivelmente poderá ser maior. No entanto, parece existir um ponto de ótimo neste sistema. O ponto de ótimo poderá ser obtido quando a corrente envolvida na redução de hidrogênio for aproximadamente de 12,5% da corrente aplicada, pois neste caso pode-se considerar que a corrente envolvida no processo de redução do

hidrogênio será desprezível com relação à corrente aplicada.

Para densidades de correntes maiores que 80 mA/cm^2 , isto é, para correntes maiores que a corrente ótima, não se deveria esperar melhor eficiência reacional, pois estaria sendo consumida uma grande quantidade de energia e, portanto, desnecessária para um pequeno aumento na eficiência.

Dos resultados obtidos foi constatado que a redução do hidrogênio e a redução do oxigênio têm influência no processo de redução do Cu(II).

A simulação matemática baseada em algoritmo genético foi aplicada com sucesso na obtenção dos parâmetros eletroquímicos no estudo da redução do Cobre em ácido sulfúrico ($0,4 \text{ mol/L}$) em condições aeradas contendo 1000 ppm de Cu(II).

4.3 FIGURAS DE MÉRITO

4.3.1 Leito com 10% de expansão ($\varepsilon = 0,40$)

Na Figura 25 é apresentado o gráfico da distribuição de concentração em função do tempo tendo como parâmetro a corrente. Observa-se que a concentração é dependente da corrente. Conseqüentemente a concentração tende a zero, no menor tempo, aproximadamente $3,5 \text{ h}$, quando da utilização da maior corrente. Esta variação da concentração com o aumento da corrente ocorre devido ao aumento da taxa de reação, como menciona COEURET (1992) e PONTE (1998). O comportamento é praticamente o mesmo para todas as correntes, embora a concentração atinja valores próximos de zero em um tempo maior para as correntes de $6,5 \text{ A}$ e $4,9 \text{ A}$.

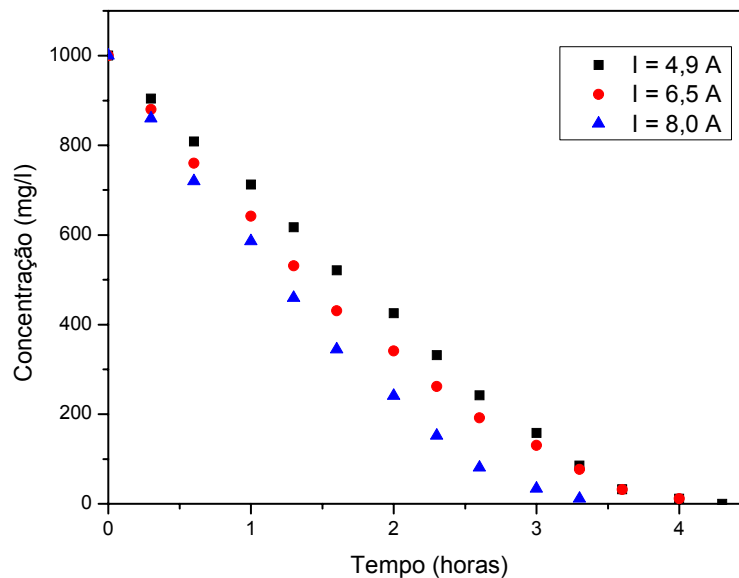


FIGURA 25 – DISTRIBUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO – 10% DE EXPANSÃO

O gráfico da taxa de conversão do íon cobre em função do tempo está apresentado na Figura 26. A curva apresentou um comportamento coerente com os valores obtidos na Figura 25 e também através da equação (7).

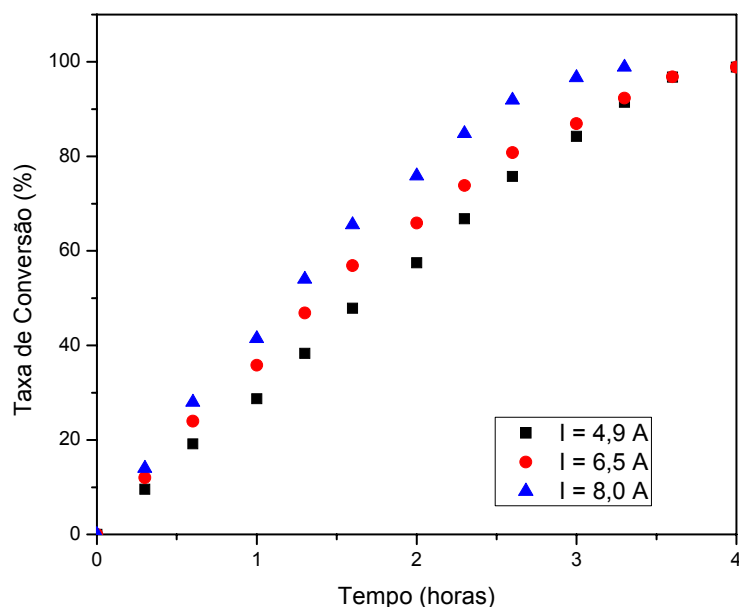


FIGURA 26 – TAXA DE CONVERSÃO DO ION COBRE EM FUNÇÃO DO TEMPO – 10% DE EXPANSÃO

Observa-se que a eficiência de corrente atinge quase 100% (Figura 27) nas

duas primeiras horas de operação na condição de menor corrente ($I = 4,9 \text{ A}$), isto ocorre provavelmente porque nesta condição o reator não atingiu o potencial de outras reações tornando o sistema mais eficiente. Nas demais correntes ($6,5 \text{ A}$ e $8,0 \text{ A}$) a eficiência atinge seus maiores valores (90%) e de forma constante, na primeira hora de operação. Este fato parece estar relacionado com um sistema controlado pela transferência de carga. Após 2 horas para a corrente de $4,9 \text{ A}$ e após 1 hora para as correntes de $6,5 \text{ A}$ e $8,0 \text{ A}$, a eficiência sofre um decréscimo contínuo com o passar do tempo, isto é, quanto mais o tempo passa, menor é a eficiência. Analisando para um tempo de 3 horas, a eficiência é próxima de 30% , 50% e de 80% quando as correntes são $8,0 \text{ A}$, $6,5 \text{ A}$ e de $4,9 \text{ A}$, respectivamente. O decréscimo da eficiência aumenta provavelmente quando a corrente está relacionado com um sistema controlado pelo transporte de massa uma vez que houve uma variação na concentração do íon metálico.

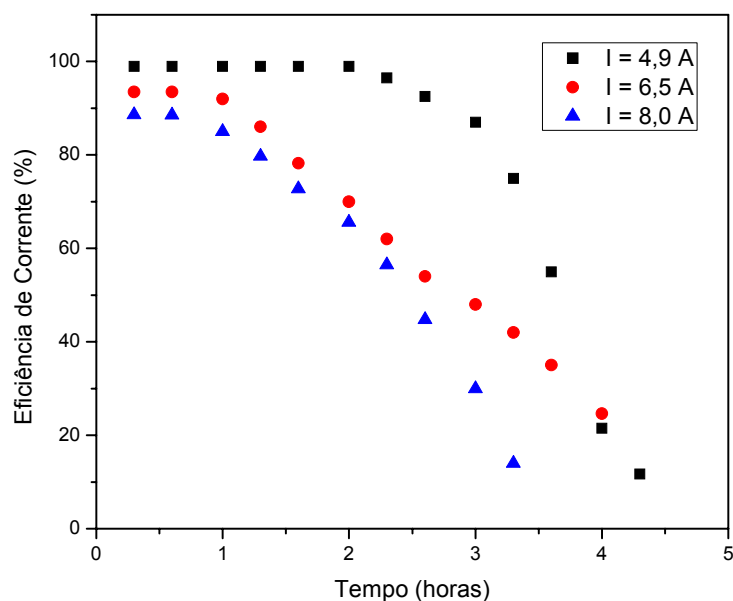


FIGURA 27 – EFICIÊNCIA DE CORRENTE EM FUNÇÃO DO TEMPO – 10% DE EXPANSÃO

O gráfico do consumo energético em função do tempo está apresentado na Figura 28. Segundo a equação (9) o consumo energético é inversamente proporcional à eficiência de corrente e, desta forma, apresenta valores crescentes à

medida que a eficiência de corrente diminui. Pode ser constatado ainda que para valores de correntes mais baixos, o consumo energético é menor, porém necessitando de maiores tempos de operação para atingir a conversão desejada.

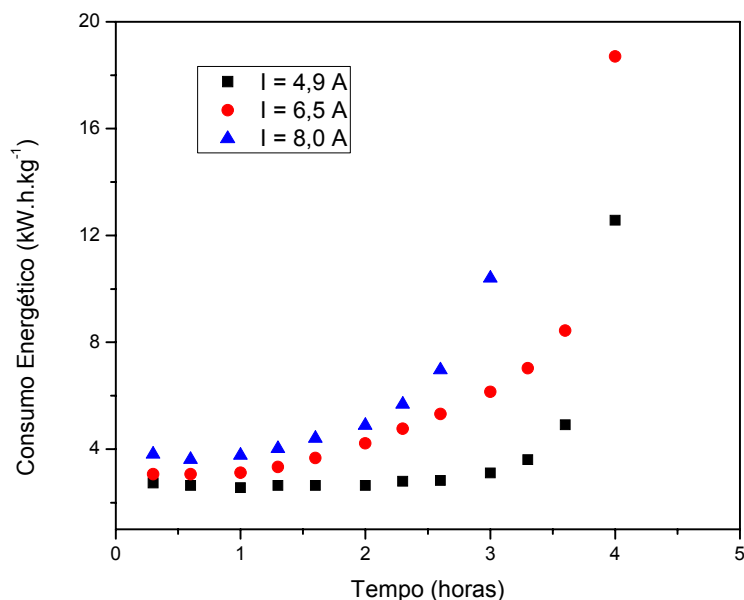


FIGURA 28 – CONSUMO ENERGÉTICO EM FUNÇÃO DO TEMPO – 10% DE EXPANSÃO

Na Tabela 7 é apresentada o rendimento espaço-tempo normalizados para a taxa de conversão de 90%. Observa-se que o aumento da corrente proporciona um aumento no rendimento espaço-tempo, demonstrando que o ganho em tempo de processamento compensa as menores eficiências de corrente.

TABELA 7 – RENDIMENTO ESPAÇO-TEMPO EM $\text{g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ – POROSIDADE 0,40

I (A)	4,9	6,5	8,0
ρ_{ET90}	0,228	0,229	0,230

4.3.2 Leito com 20% de expansão ($\epsilon = 0,43$)

Para o reator operando com uma porosidade de 0,43, condição que teoricamente favorece o transporte de massa em relação à porosidade de 0,40. Observa-se através da Figura 29, que a variação da concentração é dependente da corrente, conseqüentemente a concentração tende a zero, no menor tempo,

aproximadamente 3,3 h, quando da utilização da maior corrente. A variação da concentração ocorre em maior tempo para a condição de menor corrente.

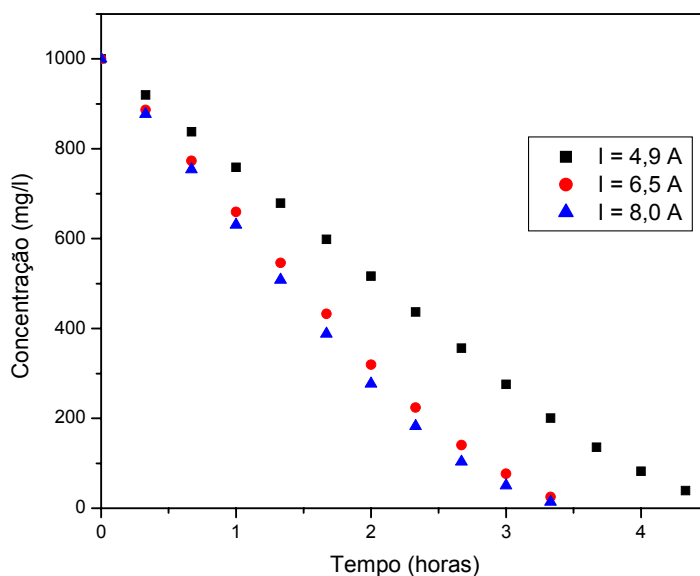


FIGURA 29 – DISTRIBUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO – 20% DE EXPANSÃO

A conversão também é fortemente dependente da corrente (Figura 30), o que já era esperado, pois a taxa de conversão é função da concentração. As maiores conversões ocorrem na situação de aplicação de maior corrente, principalmente nesta situação em que o reator está trabalhando no favorecimento do transporte de massa.

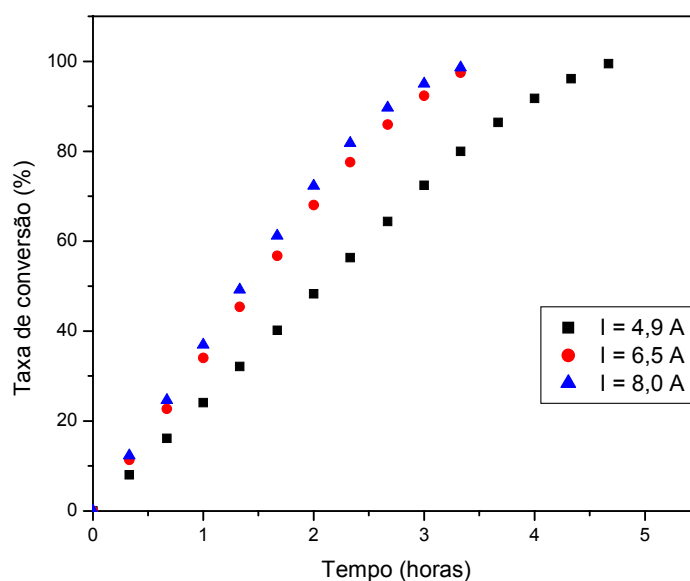


FIGURA 30 – TAXA DE CONVERSÃO DO ION COBRE EM FUNÇÃO DO TEMPO – 20% DE EXPANSÃO

Na Figura 31 é observada que a eficiência de corrente é maior para a condição de corrente intermediária, diferentemente do que ocorreu no item anterior provavelmente o efeito da fluidização começa a prevalecer sobre o efeito da corrente. E a observação da eficiência através da lei de Faraday não seja suficiente para explicar o fenômeno que está ocorrendo. Durante um certo tempo, para todas as condições, a eficiência de corrente permanece constante e, em seguida começa a cair. Neste ponto ocorre a mudança de controle por transferência de carga para o controle por transporte de massa, caracterizado pelo fato da concentração da solução ter atingido valores bem baixos em aproximadamente três horas. O mesmo só ocorre para a corrente de 4,9 A após um tempo maior.

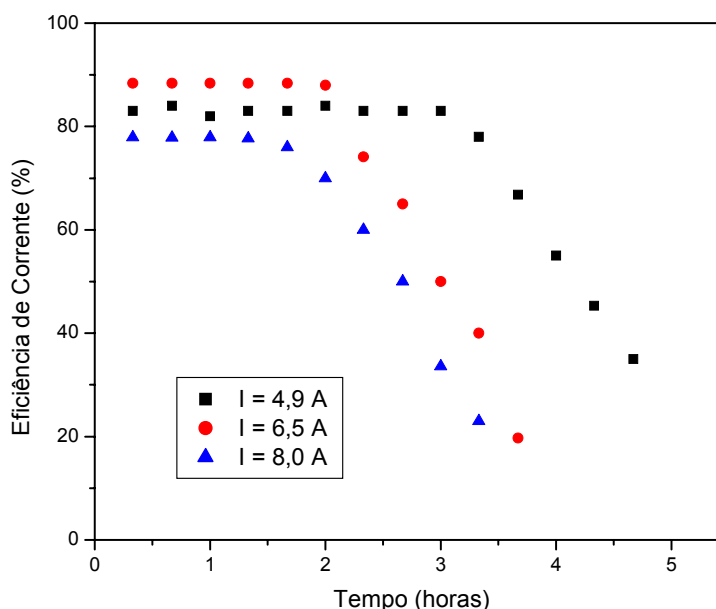


FIGURA 31 – EFICIÊNCIA DE CORRENTE EM FUNÇÃO DO TEMPO – 20% DE EXPANSÃO

Segundo a Figura 32 os valores dos consumos energéticos se mantêm aproximadamente constantes e muito próximos para todas as correntes aplicadas enquanto prevalece o regime controlado por transferência de cargas. Quando o regime passa a ser controlado por transporte de massa, o consumo energético aumenta em função da diminuição da eficiência de corrente.

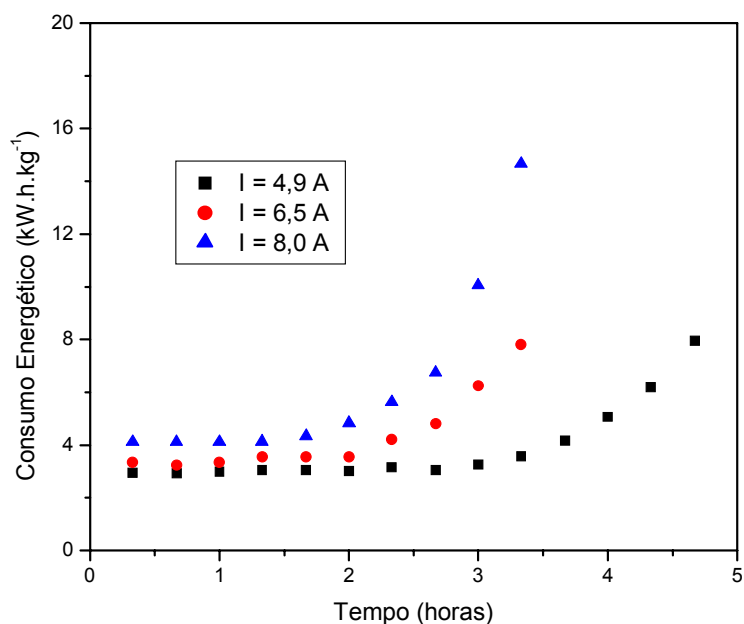


FIGURA 32 – CONSUMO ENERGÉTICO EM FUNÇÃO DO TEMPO – 20% DE EXPANSÃO

As maiores correntes apresentam rendimento espaço-tempo maior (Tabela 8) o que já era esperado devido às maiores taxas de conversões obtidas com o aumento da corrente.

TABELA 8 – RENDIMENTO ESPAÇO-TEMPO EM $\text{g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ – POROSIDADE 0,43

I (A)	4,9	6,5	8,0
ρ_{ET90}	0,171	0,220	0,240

4.3.3 Leito com 30% de expansão ($\epsilon = 0,47$)

Na Figura 33 é apresentada um gráfico da distribuição de concentração em função do tempo, com o reator operando com uma porosidade de 0,47, condição que teoricamente favorece mais o transporte de massa que o da porosidade anterior. Constata-se, novamente, que a variação da concentração é dependente da corrente, ou seja, apresenta uma queda mais acentuada para as maiores correntes e sendo esta variação melhor evidenciada.

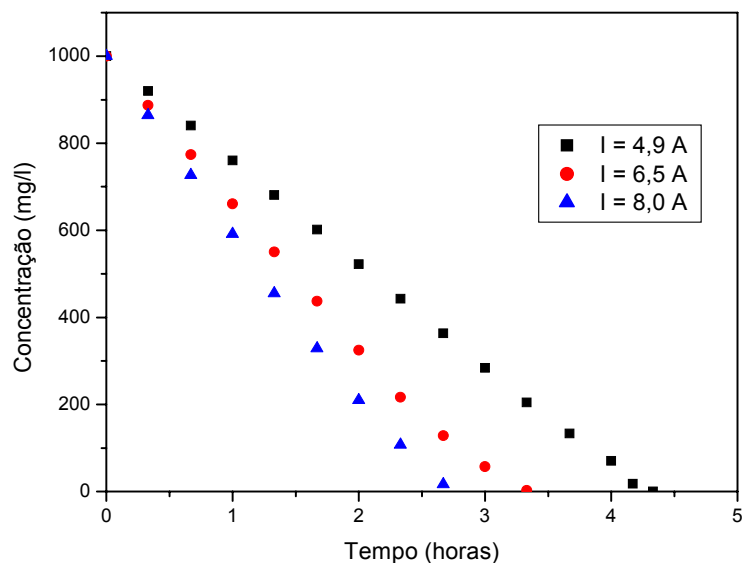


FIGURA 33 – DISTRIBUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO – 30% DE EXPANSÃO

Na Figura 34 é apresentado um gráfico da taxa de conversão do íon cobre em função do tempo. O aumento da corrente aplicada proporciona as maiores taxas de conversões em menores tempos de operação, o que já era previsto, pois a conversão está diretamente relacionada com a concentração.

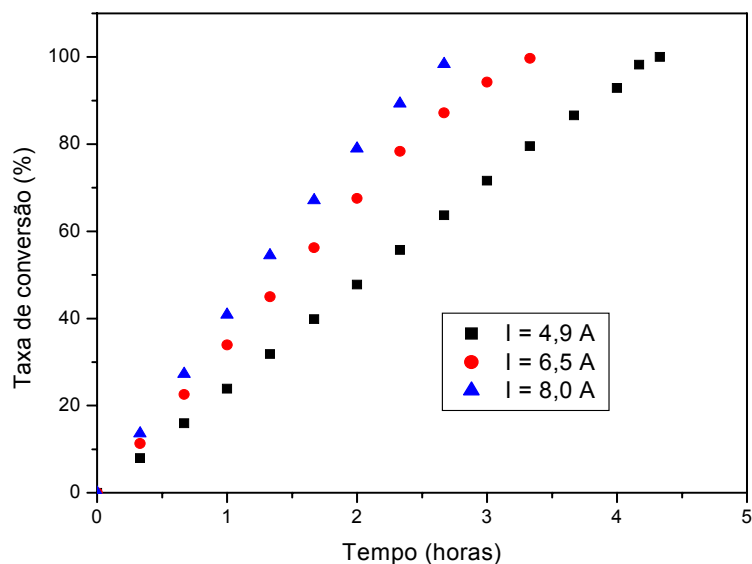


FIGURA 34 – TAXA DE CONVERSÃO DO ION COBRE EM FUNÇÃO DO TEMPO – 30% DE EXPANSÃO

Na Figura 35 é apresentada o gráfico da eficiência de corrente em função do

tempo. Em todas as condições observa-se que os valores das eficiências de corrente encontram-se bastante próximos quando o controle é feito preferencialmente por transferência de cargas, o valor da eficiência de corrente começa a cair quando o controle passa a ser feito por transporte de massa. À medida que aumenta a corrente o mecanismo de transporte de massa passa a predominar devido ao efeito da fluidização e conseqüente diminuição da espessura da camada limite.

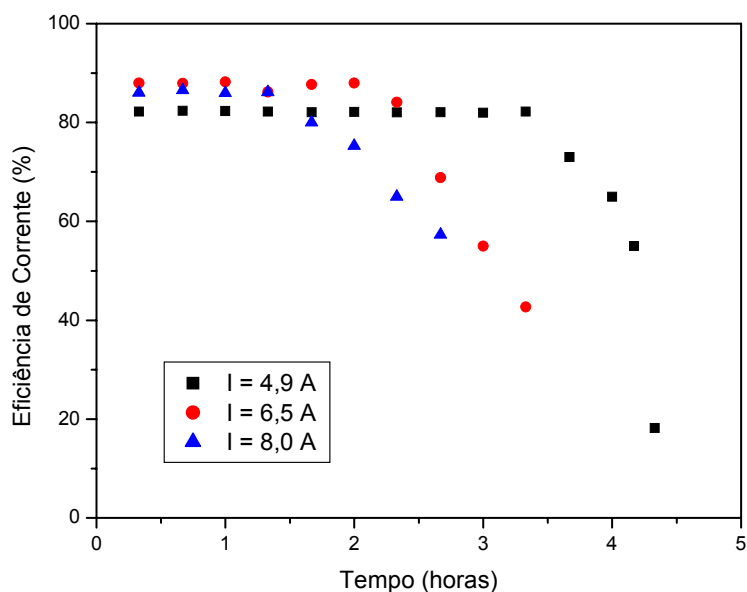


FIGURA 35 – EFICIÊNCIA DE CORRENTE EM FUNÇÃO DO TEMPO – 30% DE EXPANSÃO

Como o consumo energético é dependente da eficiência de corrente os valores obtidos se mantêm aproximadamente constantes quando o controle é preferencialmente por transferência de cargas (Figura 36). Quando a corrente aplicada supera a condição de corrente limite, o sistema passa a ser controlado pelo transporte de massa e, então os valores de consumo energético se tornam crescentes devido à queda na eficiência de corrente.

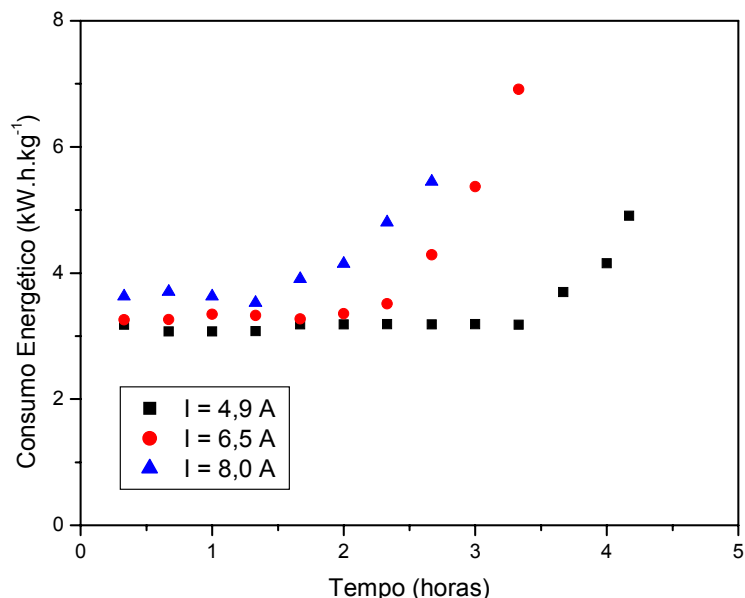


FIGURA 36 – CONSUMO ENERGÉTICO EM FUNÇÃO DO TEMPO – 30% DE EXPANSÃO

Da mesma forma que nas situações anteriores, o rendimento espaço-tempo (ρ_{ET}) é maior para as maiores correntes aplicadas (Tabela 9), pois está diretamente relacionado com o menor tempo de operação.

TABELA 9 – RENDIMENTO ESPAÇO-TEMPO EM $g.L^{-1}.h^{-1}$ – POROSIDADE 0,47

I (A)	4,9	6,5	8,0
ρ_{ET90}	0,173	0,222	0,284

4.4 DETERMINAÇÃO DA CONDIÇÃO LIMITE

Mediante análise das figuras de mérito principalmente dos gráficos de concentração *versus* tempo, é observado que a curva representa uma reação de ordem variável, isto é, os dados se ajustam à uma determinada ordem de reação a altas concentrações e por uma outra ordem a baixas concentrações.

As Figura 25, Figura 29 e Figura 33 que mostram a variação da concentração em função do tempo apresentaram um comportamento similar com o da equação (36) e conseqüentemente com o da Figura 7. Com base neste estudo pode-se obter a condição limite que é o ponto quando a reação de ordem zero passa para reação de primeira ordem. A reação de ordem zero representa o sistema controlado pela

transferência de carga (corrente) e a reação de primeira ordem representa o sistema controlado pelo transporte de massa.

4.4.1 Cálculo da Concentração limite (C_{lim}) – 10% de expansão ($\varepsilon = 0,4$)

Foram analisadas os experimentos realizados para as três correntes (4,9 A, 6,5 A e 8,0 A), por um período de 3 horas.

Para o cálculo da C_{lim} foi necessário primeiramente obter o valor de k_2 , pois $C_{lim} = 1/k_2$, via regressão linear obtendo conseqüentemente o valor do t_{lim} . A regressão linear foi realizada a partir da equação (37)

$$\frac{C_0 - C}{\ln(C_0/C)} = \frac{1}{k_2} + \frac{k_1}{k_2} \left[\frac{t}{\ln(C_0/C)} \right] \quad (37)$$

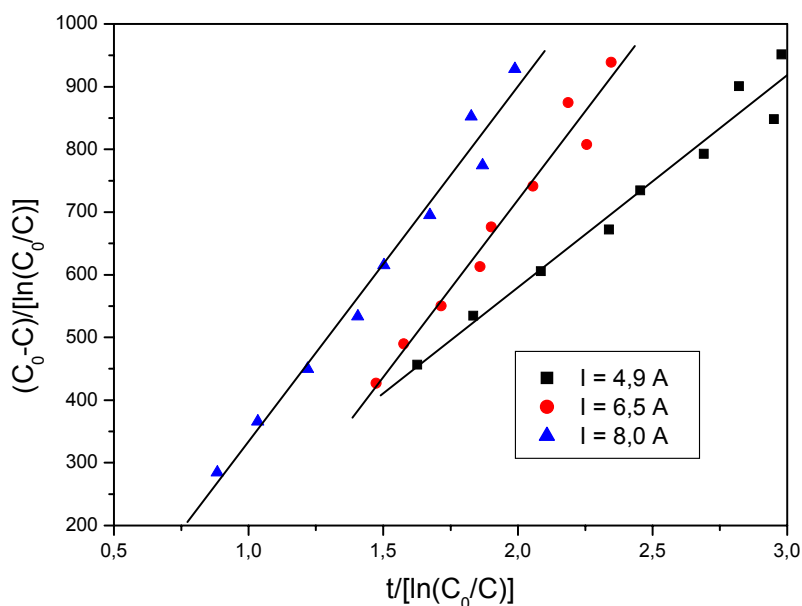


FIGURA 37 – CÁLCULO DA C_{lim} PARA $\varepsilon = 0,40$ E $I = 4,9A$; $6,5A$ E $8,0 A$

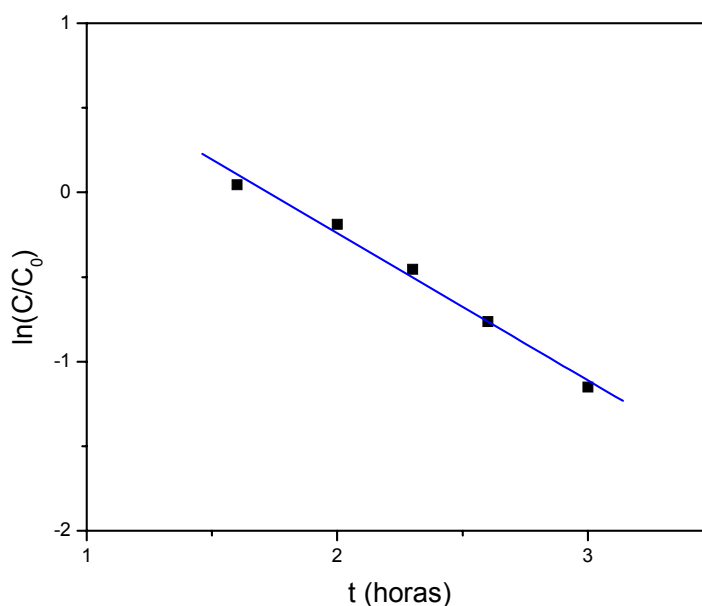
Os valores dos parâmetros para obter o tempo limite e conseqüentemente a concentração limite estão apresentados na Tabela 10. Estes valores foram obtidos através da regressão linear das curvas apresentadas na Figura 37 utilizando a equação (37).

TABELA 10 – VALORES OBTIDOS DA CONDIÇÃO LIMITE – POROSIDADE 0,40

I (A)	k_1 (s ⁻¹)	k_2 (s ⁻¹)	C_{lim} (ppm)	t_{lim} (h)	ρ_{ET} (g.L ⁻¹ .h ⁻¹)
4,9	3,50	10,30E-3	97	3,33	0,2234
6,5	1,37	2,43E-3	400	1,68	0,3034
8,0	2,44	4,31E-3	232	1,95	0,2967

Com base nos valores encontrados pode-se refinar o estudo para a região onde predomina o transporte de massa. Quando se trabalha com a corrente de 4,9 A o sistema está praticamente controlado pela transferência de carga (corrente) sendo que o transporte de massa somente irá predominar após 3,33 h de operação. Já para condição máxima, corrente de 8,0 A, somente após 2 horas de operação é que predomina o transporte de massa. A condição que apresentou região com maior predomínio do transporte de massa foi quando trabalhou-se com a corrente intermediária ($I = 6,5$ A). O transporte de massa começou a predominar após aproximadamente 1,68 h de operação e também foi a condição em que se obteve o maior rendimento espaço-tempo (Tabela 10).

Partindo da condição limite ($C_{lim} = 400$ ppm) encontrado para a corrente de 6,5 A, foi traçada a Figura 38, a análise foi feita para um período de $t = 1,68$ h até 3 h onde há o predomínio do transporte de massa .

FIGURA 38 – $\ln(C/C_0)$ vs t PARA $\varepsilon = 0,40$ E $I = 6,5$ A

Utilizando as equações (33) e (21) foram encontrados os valores para o coeficiente de transferência de massa (k_m) e a corrente limite (I_{lim}) respectivamente. E os valores obtidos são: $k_m = 1,01 \text{ E-}5 \text{ m/s}$ e $I_{lim} = 6,0 \text{ A}$.

4.4.2 Cálculo da Concentração limite (C_{lim}) – 20% de expansão ($\varepsilon = 0,43$)

As corridas para as três correntes (4,9 A, 6,5 A e 8,0 A) estão apresentadas na Figura 39. A C_{lim} e a I_{lim} foram calculados conforme mencionado no item anterior.

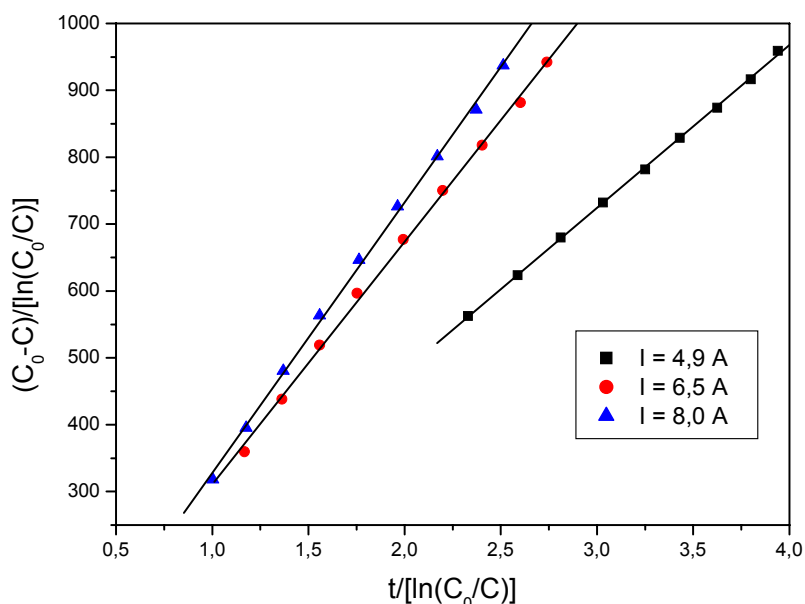


FIGURA 39 – CÁLCULO DA C_{lim} PARA $\varepsilon = 0,43$ E $I = 4,9\text{A}$; $6,5\text{A}$ E $8,0 \text{ A}$

Os parâmetros da equação (37) e os valores da C_{lim} estão apresentados na Tabela 11.

TABELA 11 – VALORES OBTIDOS DA CONDIÇÃO LIMITE – POROSIDADE 0,43

$I \text{ (A)}$	$k_1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_2 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$C_{lim} \text{ (ppm)}$	$t_{lim} \text{ (h)}$	$\rho_{ET} \text{ (g.L}^{-1}\text{.h}^{-1}\text{)}$
4,9	39,18	161E-3	6	4,21	0,1025
6,5	6,85	18,8E-3	53	3,05	0,1749
8,0	5,24	12,93E-3	78	2,50	0,1983

Refinando o estudo para a região onde predomina o transporte de massa segundo os valores encontrados na Tabela 11. Quando se trabalha com a corrente de 4,9 A e 6.5 A o sistema está praticamente controlado pela transferência de carga, pois somente após 4,21 h e 3,05 h é que começará a predominar o transporte de massa, para a corrente de 4,9 A e 6,5 A, respectivamente. Nesta porosidade o transporte de massa só irá predominar no caso de trabalhar com corrente de 8,0 A e somente a partir de 2,5 h de operação. O maior rendimento espaço-tempo também foi obtido para esta condição de 8,0 A.

Partindo da condição limite ($C_{lim} = 78$ ppm), conforme mencionado no item anterior, foi traçada a curva $\ln(C/C_0)$ versus tempo, Figura 40.

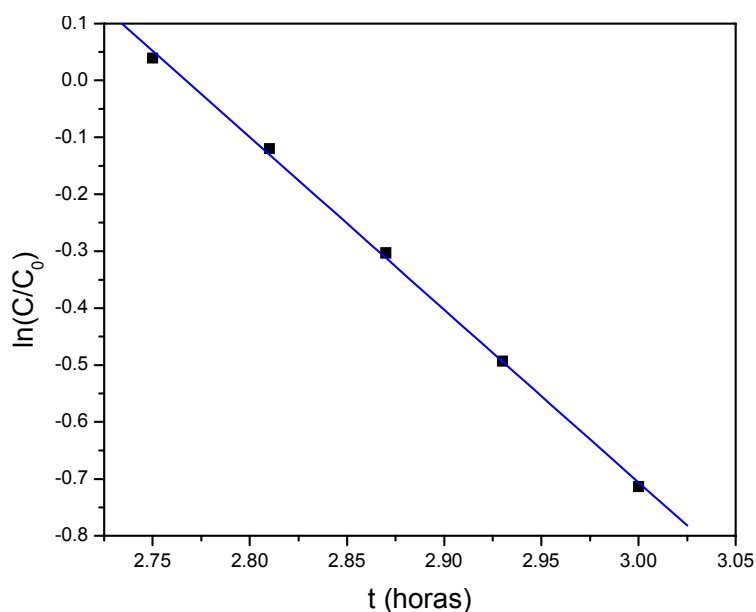


FIGURA 40 – $\ln(C/C_0)$ vs t PARA $\epsilon = 0,43$ E $I = 8,0$ A

Utilizando as equações (33) e (21) foram encontrados os valores para o coeficiente de transferência de massa (k_m) e a corrente limite (I_{lim}), respectivamente. Os valores obtidos são: $k_m = 3,38 \text{ E-}5$ m/s e $I_{lim} = 4,0$ A.

4.4.3 Cálculo da Concentração limite (C_{lim}) – 30% de expansão ($\epsilon = 0,47$)

Na Figura 41 estão apresentadas as regressões lineares utilizadas para o

cálculo das C_{lim} para as três correntes.

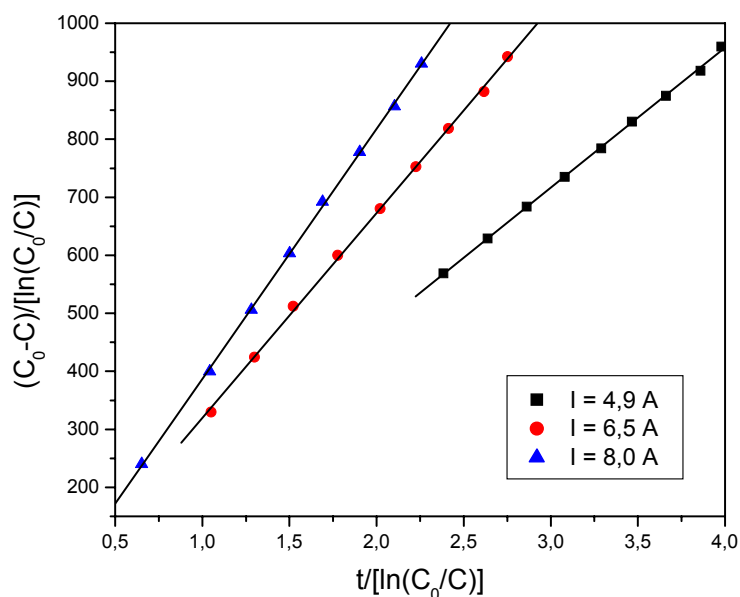


FIGURA 41 – CÁLCULO DA C_{lim} PARA $\varepsilon = 0,47$ E $I = 4,9A$; $6,5A$ e $8,0A$

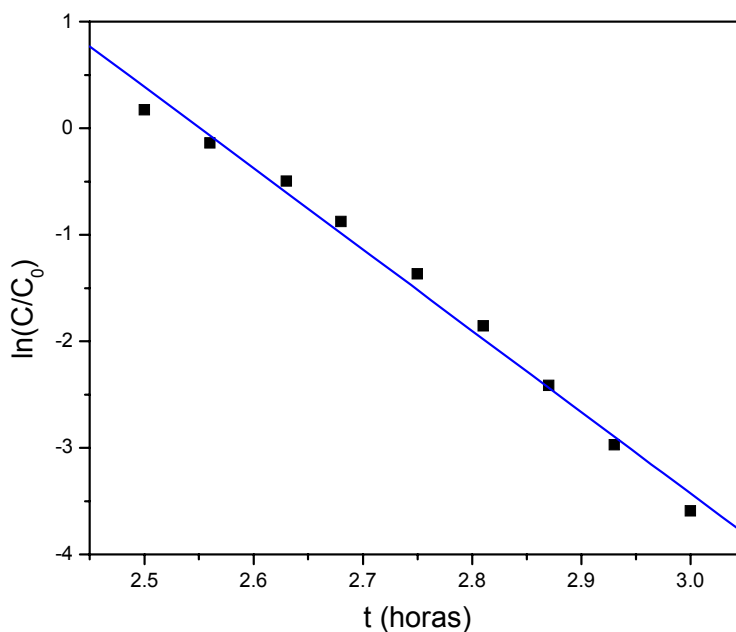
Na Tabela 12, estão apresentadas as condições limite para a porosidade de 0,47.

TABELA 12 – VALORES OBTIDOS DA CONDIÇÃO LIMITE – POROSIDADE 0,47

I (A)	k_1 (s^{-1})	k_2 (s^{-1})	C_{lim} (ppm)	t_{lim} (h)	ρ_{PET} ($g.L^{-1}.h^{-1}$)
4,9	32,06	133E-3	7,5	4,27	0,0984
6,5	10,47	29,6E-3	34	3,06	0,1916
8,0	9,87	22,9E-3	44	2,50	0,2827

Segundo a Tabela 12, quando se trabalha com a corrente de 4,9 A e 6,5 A o sistema está praticamente controlado pela corrente. Nesta porosidade o melhor rendimento espaço-tempo foi obtido para a condição de corrente de 8,0 A. O transporte de massa também só irá predominar no caso de trabalhar com corrente de 8,0 A e a partir de 2,5 h de operação.

Partindo da condição limite ($C_{lim} = 44$ ppm) para a corrente de 8,0 A, foi traçada a Figura 42, a análise foi feita para um período de $t = 2,5$ h até 3 h onde predomina o transporte de massa.

FIGURA 42 – $\ln(C/C_0)$ vs t para $\epsilon = 0,47$ e $I = 8,0$ A

Utilizando as equações (33) e (21) foram encontrados os valores para o coeficiente de transferência de massa (k_m) e a corrente limite (I_{lim}), respectivamente. Os valores obtidos são: $k_m = 8,47 \text{ E-}5 \text{ m/s}$ e $I_{lim} = 5,6 \text{ A}$

4.4.4 Cálculo do coeficiente de transporte de massa (k_m) - região controlada por transporte de massa

Com base nestes resultados foram realizadas mais três corridas experimentais (em duplicatas) utilizando as 3 porosidades (0,40; 0,43 e 0,47) com os novos valores de C_{lim} e I_{lim} apresentado na Tabela 13. Ressaltando que agora as C_{lim} são as C_0 e as alíquotas foram retiradas a cada 15 minutos, sendo este o intervalo de tempo mínimo para a mistura da solução no reservatório.

TABELA 13 – VALORES DAS CONDIÇÕES LIMITES PARA TODAS AS POROSIDADES

Porosidade	C_{lim} (ppm)	I_{lim} (A)
0,40	400	6,0
0,43	78	4,0
0,47	44	5,6

Para se ter uma maior precisão as curvas foram “plotadas” com as suas respectivas replicações (vide Figura 43, Figura 44 e Figura 45).

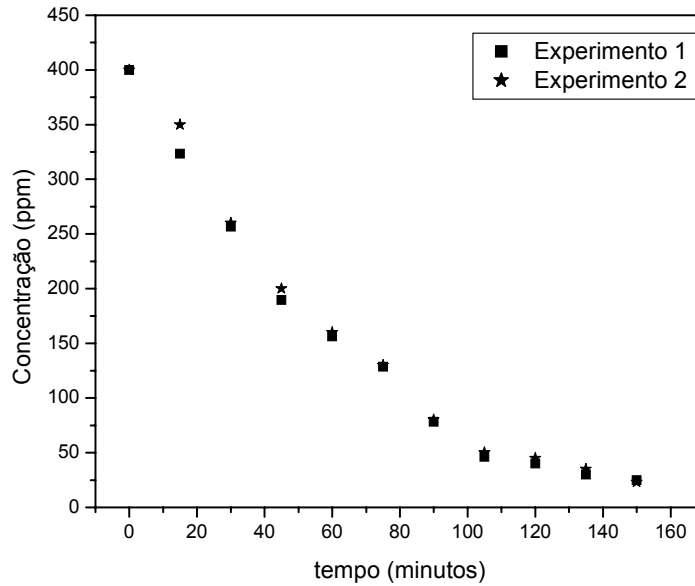


FIGURA 43 – CONDIÇÃO LIMITE PARA POROSIDADE DE 0,40

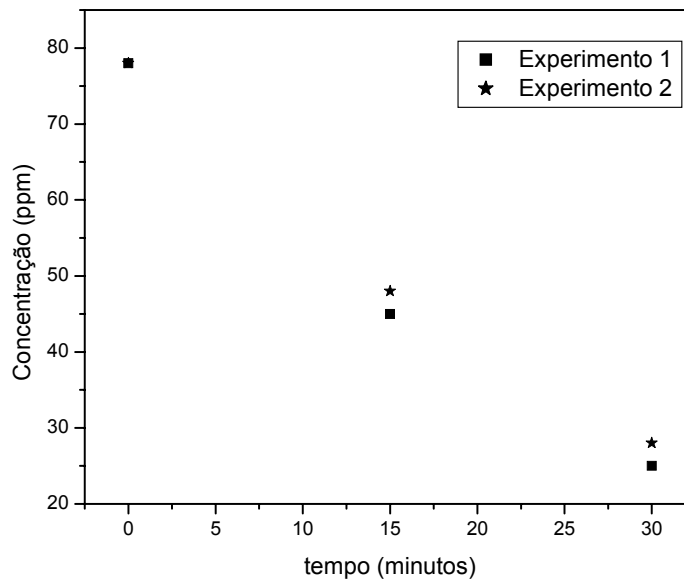


FIGURA 44 – CONDIÇÃO LIMITE PARA POROSIDADE DE 0,43

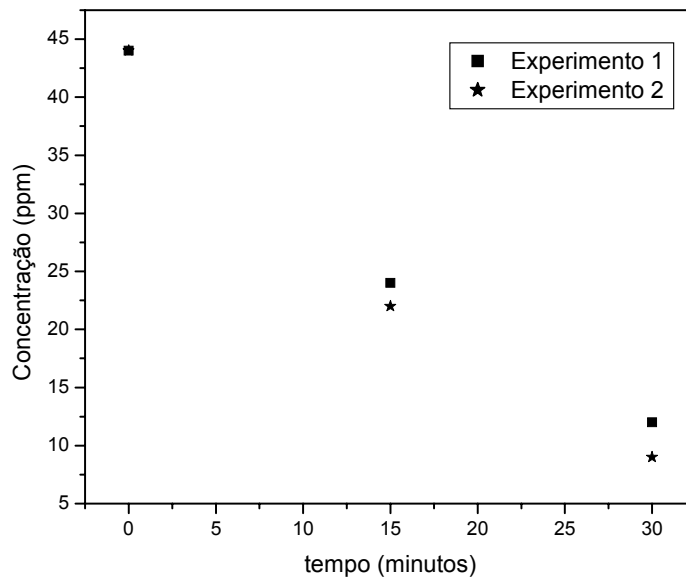


FIGURA 45 – CONDIÇÃO LIMITE PARA POROSIDADE DE 0,47

Com o auxílio do software Statistica, estes pontos experimentais foram ajustados de acordo com a equação (22). Este ajuste foi necessário porque para as porosidades de 20% e 30% de expansão só foram obtidos três pontos experimentais. Estas curvas estão apresentadas nas Figura 46, Figura 47 e Figura 48.

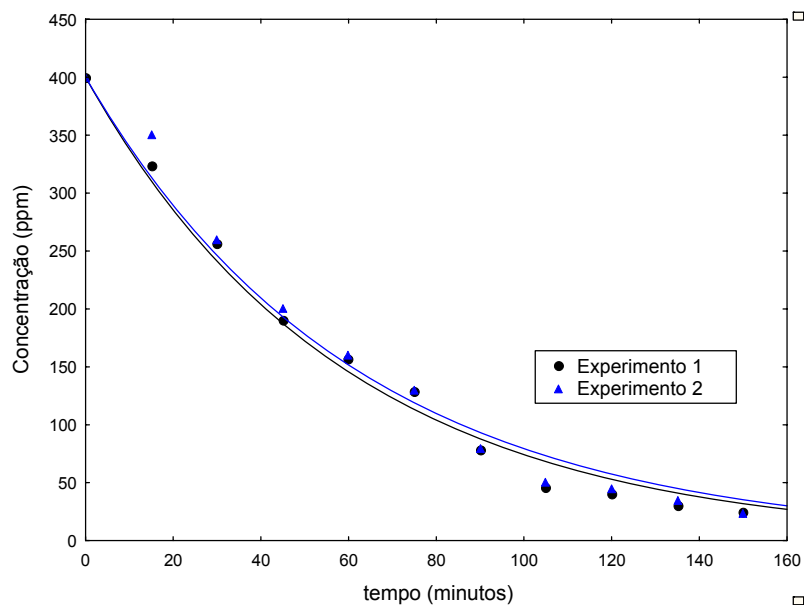


FIGURA 46 – PONTOS DO EXPERIMENTO 1 E 2 AJUSTADOS PARA A POROSIDADE 0,40

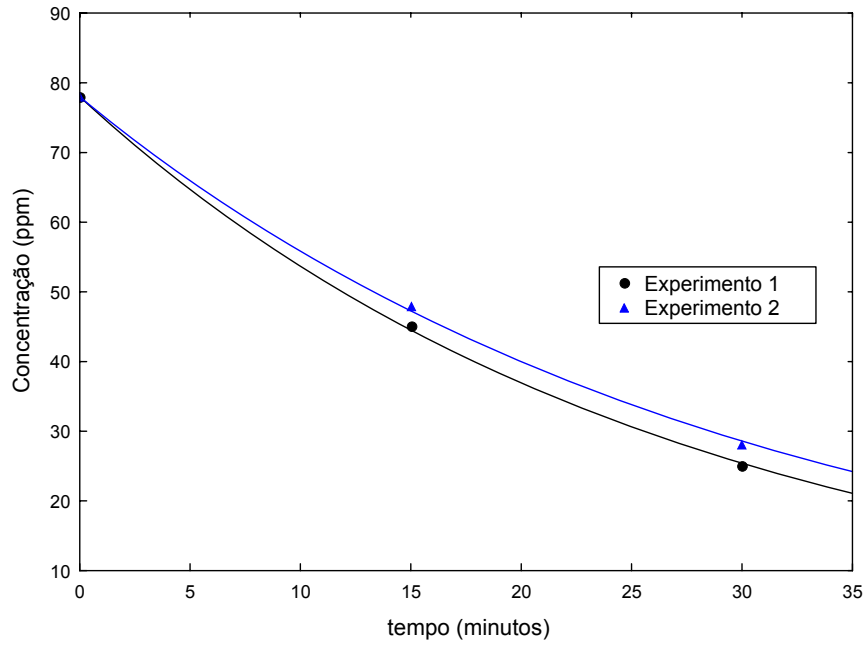


FIGURA 47 – PONTOS DO EXPERIMENTO 1 E 2 AJUSTADOS PARA A POROSIDADE 0,43

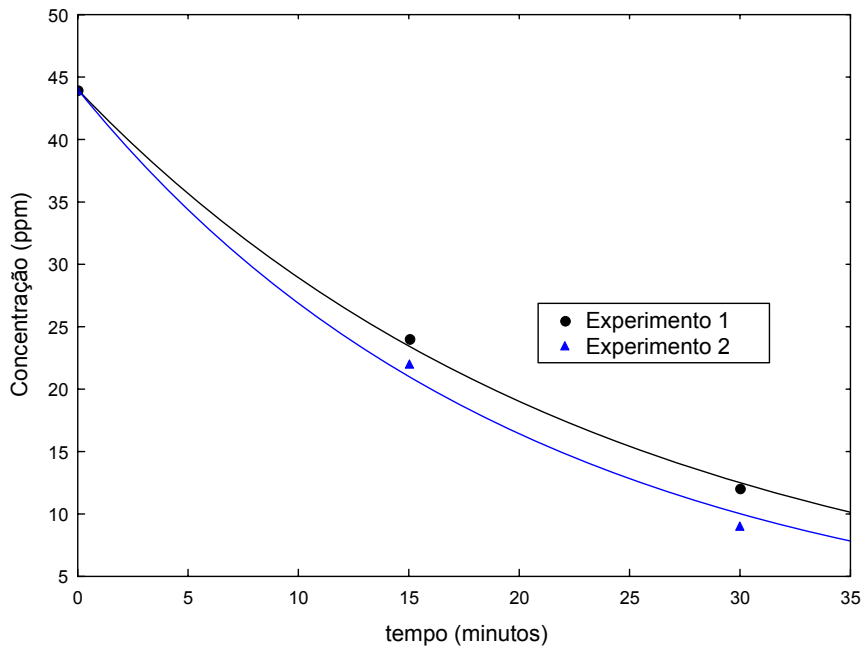


FIGURA 48 – PONTOS DO EXPERIMENTO 1 E 2 AJUSTADOS PARA A POROSIDADE DE 0,47

As equações de ajuste obtidas mediante a utilização do software Statistica e seus respectivos coeficientes de correlação estão apresentados na Tabela 14.

TABELA 14 – EQUAÇÕES DE AJUSTE E SEUS RESPECTIVOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO

POROSIDADE	EXPERIMENTOS	Equação de Ajuste	Coefic. de correlação (R ²)
0,40	Experimento 1	$C = 400 \cdot \exp(-16,84E-3) \cdot t$	98,98%
	Experimento 2	$C = 400 \cdot \exp(-16,17E-3) \cdot t$	98,34%
0,43	Experimento 1	$C = 78 \cdot \exp(-37,38E-3) \cdot t$	99,97%
	Experimento 2	$C = 78 \cdot \exp(-33,42E-3) \cdot t$	99,92%
0,47	Experimento 1	$C = 44 \cdot \exp(-41,93E-3) \cdot t$	99,89%
	Experimento 2	$C = 44 \cdot \exp(-49,27E-3) \cdot t$	99,67%

A análise de variância (ANOVA) das equações de ajuste estão apresentadas nas Tabela B 1 a Tabela B 6 (vide Apêndice B). Foram realizados dois testes para verificar se o fator encontrado era significativo. Os testes utilizados foram a “distribuição F de Snedecor” e o “valor-p” admitindo um nível de confiança de 5%. Para um nível de confiança de 5%, dizer que um fator é significativo, equivale a afirmar que a probabilidade da resposta se manter inalterada quando se muda de nível, é igual ou inferior a 5% [CASTRO (2001) *apud* SCHULTZ (2003)]. A distribuição F de Snedecor é utilizada para verificar a hipótese nula (H_0) e alternativa (H_1):

H_0 = não existe diferença entre as médias;

H_1 = pelo menos uma das médias é diferente das demais.

Se o valor calculado for maior que o tabelado, então a hipótese nula é rejeitada. Logo as equações de ajuste encontradas são estatisticamente significativas.

Em um teste de hipótese podem ocorrer dois tipos de erros:

- Erro do tipo I: rejeitar H_0 quando H_0 é verdadeira;

- Erro do tipo II: aceitar H_0 quando H_0 é falsa.

Especificamente, o valor-p (nível p) representa a probabilidade de se cometer o erro do tipo I. Em muitas áreas de pesquisa, o valor-p de 0,05 é habitualmente tratado como margem de erro aceitável (STATSOFT, 1999). Quando os valores-p dos testes de significância são menores que 0,05 tem-se feitos significativos desses

fatores (NETO, 2002) e, neste caso, rejeita-se a hipótese H_0 [OLANDOSKI (2002) *apud* SCHULTZ (2003)].

Foram traçadas também as curvas dos valores observados e preditos pelas equações de ajuste (Tabela B 1 a Tabela B 6 – Apêndice B) fornecendo uma boa visualização desse ajuste, na qual verifica-se que os valores experimentais estão bem próximos dos valores encontrados pela equação. Isto é confirmado pelo coeficiente de correlação (R^2) que para todas as equações de ajustes foram maiores que 98%, implicando em boa qualidade do ajuste dos pontos experimentais.

A distribuição aleatória dos resíduos, apresentados nas Figura B 7 a Figura B 12 (Apêndice B) confirmam a validade da correlação, pois os resíduos estão distribuídos aleatoriamente em torno do zero, sem nenhuma observação muito discrepante e os pontos parecem respeitar as probabilidades de uma distribuição normal.

De posse das equações de ajuste, o software matemático Maple foi alimentado para que se pudessem obter mais pontos. O Maple é um software de álgebra computacional utilizado para solucionar e resolver problemas matemáticos. Através das equações de ajuste apresentada na Tabela 14 foi possível obter mais pontos para que se pudesse realizar a regressão linear das curvas $\ln[C(t)]$ em função do tempo. Isto foi necessário para que se pudesse obter o coeficiente de transporte de massa (k_m) com uma maior precisão. As curvas de $\ln[C(t)]$ em função do tempo e suas respectivas regressões estão apresentadas nas Figura 49, Figura 50 e Figura 51.

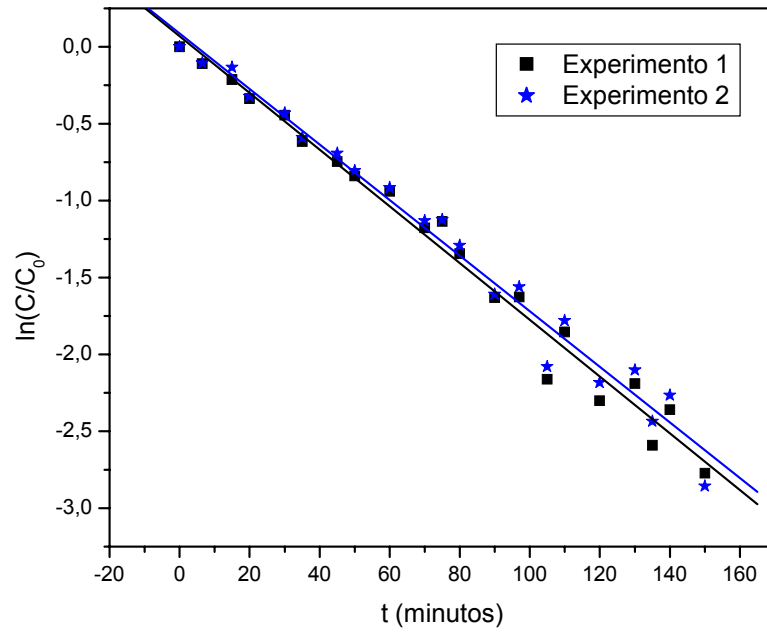


FIGURA 49 – $\ln(C/C_0)$ vs t PARA $\epsilon = 0,40$ E $I = 6,0$ A

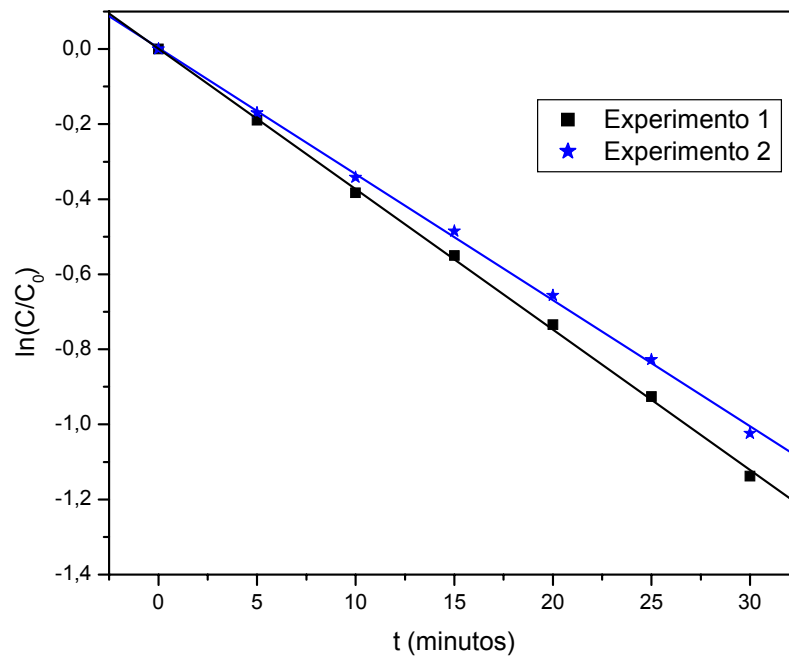
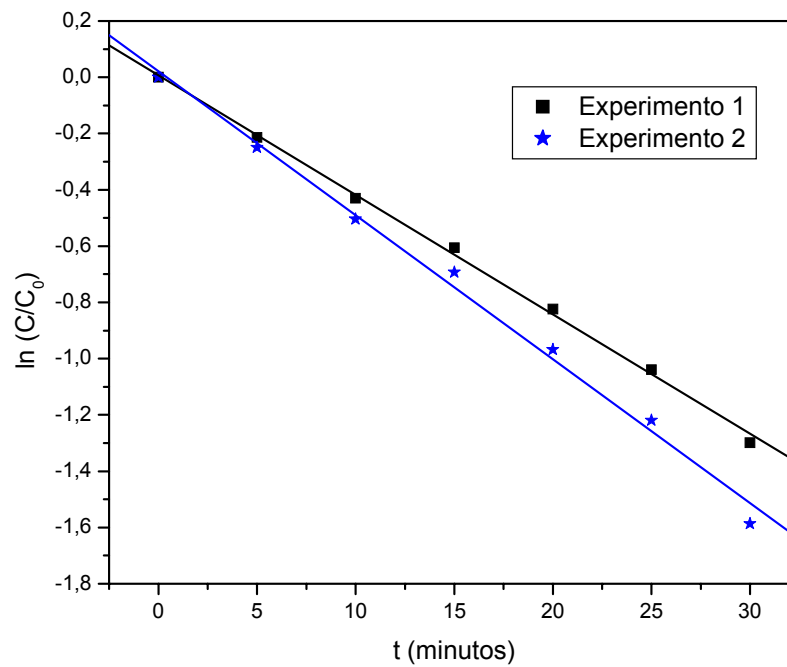


FIGURA 50 - $\ln(C/C_0)$ vs t PARA $\epsilon = 0,43$ E $I = 4,0$ A

FIGURA 51 - $\ln(C/C_0)$ vs t PARA $\varepsilon = 0,47$ E $I = 5,6$ A

Os valores de k_m estão apresentados na Tabela 15 e foram calculado através da equação (33) via regressão linear.

TABELA 15 – VALORES DE k_m PARA CONDIÇÃO DE TRANSPORTE DE MASSA

POROSIDADE	I (A)	k_m (m/s)
0,40	6,0	1,29E-5
		1,26E-5
0,43	4,0	2,50E-5
		2,24E-5
0,47	5,6	2,82E-5
		3,40E-5

Os valores de k_m apresentados na Tabela 15 aumentam com o aumento da porosidade, isto já era esperado, pois o aumento da porosidade acarreta uma diminuição da espessura da camada difusiva e consequentemente o aumento de k_m . Pois, o k_m é inversamente proporcional a espessura da camada difusiva ($k_m = D/\delta$).

4.5 DETERMINAÇÃO DA CORRELAÇÃO ENTRE OS GRUPOS ADIMENSIONAIS

A análise dos grupos adimensionais é uma metodologia para expressar uma correlação quando o processo de redução do íon está limitado por transporte de massa em um reator eletroquímico. Assim, faz-se necessário o estabelecimento das condições de corrente limite para o processo analisado.

De acordo com PLETCHER *et al.* (1991), o sistema pode ser modelado satisfatoriamente como um reator de batelada simples.

A correlação foi calculada segundo a equação (48) com os dados da Tabela 16. Correlação esta que correlaciona o Sh, Sc e Re.

TABELA 16 – VALORES DOS PARÂMETROS PARA O CÁLCULO DA CORRELAÇÃO

POROSIDADE	Sh	Re _p	ln (Re _p)	ln(Sh/Sc ^{1/3})
0,40	14,32	66,67	4,20	15,78 E-2
	14,02			13,60E-2
0,43	31,42	110,05	4,70	94,28E-2
	28,21			83,52E-2
0,47	41,75	145,80	4,98	1,23
	50,31			1,41

As constantes a e b foram obtidas a partir da curva $\ln(\text{Sh}/\text{Sc}^{1/3}) \times \ln(\text{Re})$ via regressão linear.

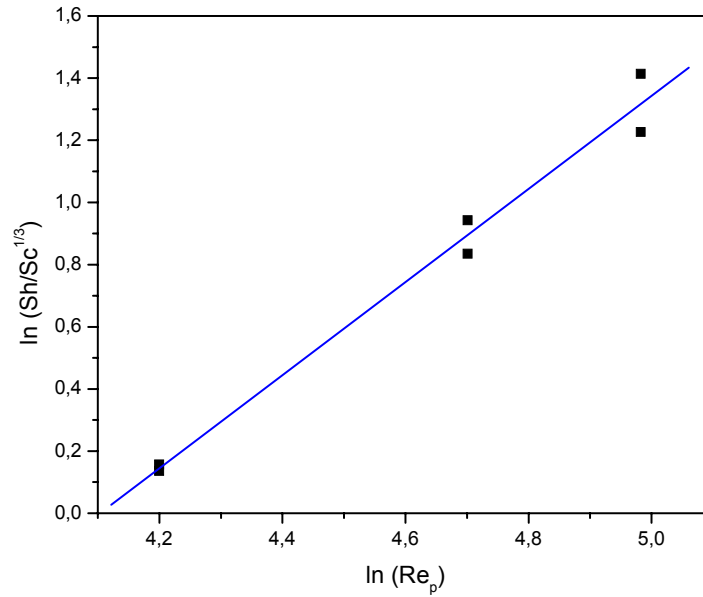


FIGURA 52 – CORRELAÇÃO ENTRE OS ADIMENSIONAIS ($R^2 = 98,36\%$)

Desta forma pode-se escrever a equação (48) como:

$$Sh = 2,14E-3.Re_p^{1,50}.Sc^{1/3} \tag{55}$$

O resultado do ajuste também foi avaliado utilizando o gráfico da paridade (Figura 53) entre os valores de k_m onde é visível a boa qualidade do ajuste.

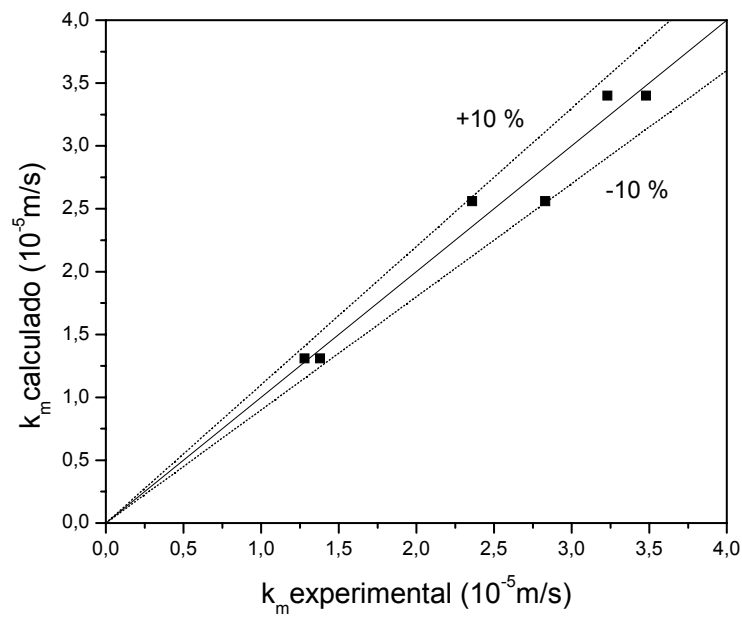


FIGURA 53 – GRÁFICO DA PARIDADE

A correlação obtida [equação (55)], conseguiu ajustar bem os dados experimentais sendo que os resíduos estão distribuídos em torno de $\pm 10\%$ (vide Figura 53).

Foi feita uma comparação entre as seguintes correlações encontradas na literatura:

OLIVE e LACOSTE (1979) chegaram a correlação [equação (56)], utilizando reatores fluidizados com configuração paralela para estudar o fenômeno de transporte de massa na recuperação de íons cobre de efluentes industriais.

$$Sh = 4,3.Re^{0,35}.Sc^{1/4} \quad (56)$$

A equação (57) foi determinada para descrever o comportamento do eletrodo particulado (configuração perpendicular – regime laminar) operando sob condições limite [STORCK et al. (1982)].

$$Sh = 1,875.Re^{0,45}.Sc^{1/3} \quad (57)$$

A equação (58) desenvolvida por BENZINA et al. (1983), foi realizada em células cilíndricas com anodo interno e externo e por último em uma célula cônica. A solução eletrolítica utilizada foi $CuSO_4$ e H_2SO_4 , em regime laminar.

$$Sh = 2,277.Re^{1/3}.Sc^{1/3} \quad (58)$$

Para estudar a recuperação de íons metálicos de efluentes industriais, principalmente o íon cobre, em reator particulado (configuração perpendicular – regime turbulento) SIMONSSON (1984), chegou à correlação apresentada na equação (59).

$$Sh = 1,46.Re^{0,72}.Sc^{1/3} \quad (59)$$

HUNSOM *et al.* (2002) estudaram a recuperação de íons cobre utilizando reator de leito particulado com configuração axial e técnica galvanostática. O mecanismo de transporte de massa foi avaliado através da equação (60) obtida para a melhor condição de vazão e corrente testadas neste estudo.

$$Sh = 1,20.Re_p^{0,411}.Sc^{1/4} \quad (60)$$

SCHWAB (2003), desenvolveu a correlação [equação (61)], em um reator de leito particulado com configuração perpendicular para a recuperação de íons cobre, trabalhando em regime turbulento.

$$Sh = 0,004.Re_p^{1,275}.Sc^{1/3} \quad (61)$$

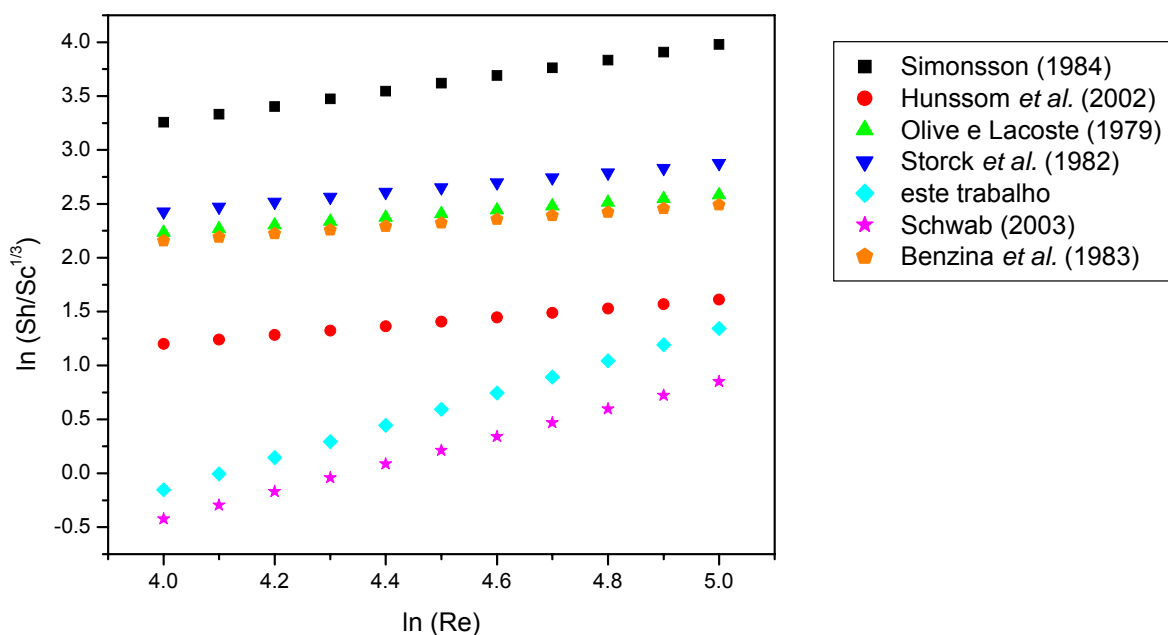


FIGURA 54 – COMPARAÇÃO ENTRE AS CORRELAÇÕES

Analisando a Figura 54, as correlações de STORCK *et al.* (1982); OLIVE e LACOSTE (1979); BENZINA *et al.* (1983) e a curva de HUNSSON *et al.* (2002) apresentam a mesma tendência, provavelmente porque estas correlações foram

obtidas em condições de regime laminar. A correlação de HUNSSON *et al.* (2002), equação (60), está deslocada das demais, como apresentada na Figura 54, este fato pode estar relacionado a vários fatores como: a configuração do reator; a composição do cátodo poroso; a solução (eletrólito) utilizada e outros.

As correlações deste trabalho, de SCHWAB (2003) e SIMONSSON (1984) também apresentaram a mesma tendência, também pelo fato destas correlações terem sido obtidas em condições de regime turbulento. A correlação de SCHWAB (2003) [equação (61)] e a correlação obtida neste trabalho [equação(55)] apresentaram uma certa diferença apesar de partirem da mesma condição de trabalho como apresentada na Figura 54. Esta diferença pode ser atribuída a metodologia utilizada na determinação das condições limites que foram bem distintas. A diferença entre a correlação de SIMONSSON (1984) [equação (59)] e as outras duas do regime turbulento [equação (55) e equação (61)] se deve possivelmente as diferentes condições de operação e do sistema. E também pelo fato da equação (59) ter sido obtido em condições que favoreciam o transporte de massa explicando assim a diferença de magnitude encontrada na Figura 54.

CAPÍTULO 5

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 CONCLUSÕES

Para todas as variáveis apresentadas nos gráficos das figuras de mérito pode-se notar claramente duas regiões distintas de operação que identificam os regimes controlados preferencialmente pela transferência de cargas (corrente abaixo do I_{lim}) e pelo transporte de massa (corrente acima do I_{lim}).

Assim para a variação da concentração com o tempo e para a conversão existe uma zona de variação linear que indica o controle pela transferência de cargas e uma zona de variação mais lenta, tendendo para uma curva logarítmica (concentração) ou exponencial (conversão) onde prevalece o transporte de massa.

Para a eficiência de corrente observou-se uma primeira região onde os valores permanecem praticamente constantes, controle por transferência de cargas, e na segunda parte a eficiência cai indicando controle por transporte de massa.

Da mesma forma que para a eficiência de corrente, o consumo energético também apresenta uma região onde os valores são praticamente constantes e na outra zona os valores são crescentes, evidenciando a alteração do regime controlado pela transferência de cargas para o transporte de massa.

As seguintes conclusões podem ser feitas a partir dos dados obtidos analisando-se a corrente aplicada e a porosidade:

a) O sistema se mostrou, em todas as situações analisadas, viável para a redução da concentração de íons cobre de soluções diluídas até níveis extremamente baixos, possibilitando, desta forma, a sua utilização em sistemas de tratamento de efluentes ou de reaproveitamento e reciclagem de despejos industriais.

b) Com porosidade constante, o aumento da corrente provoca um aumento no consumo energético, porém reduzindo o tempo de processamento.

c) A operação acima da corrente limite apresenta, como já era esperado, baixa eficiência de corrente com conseqüente elevação do consumo de energia.

d) A operação com baixa expansão do leito (10%) apresentou maiores eficiências de corrente, devido ao fato deste tipo de configuração se aproximar bastante do leito fixo e apresentar um maior contato entre as partículas quando comparado ao leito operando com maiores expansões.

e) Com corrente constante, as maiores eficiências de corrente e os menores consumos energéticos foram obtidos para a menor expansão (10%), sendo que as diferenças foram mais significativas para a menor corrente utilizada (4,9 A).

A técnica utilizada para a determinação das condições limite a partir das figuras de mérito apresentou um resultado satisfatório, pois a correlação obtida a partir desta técnica conseguiram representar os dados experimentais. As condições limites encontradas estão na região prevista pelo estudo feito através da simulação matemática utilizando dados da curva de polarização.

A correlação obtida conseguiu representar os dados experimentais, com bom ajuste ($R^2 = 98,36\%$) e boa concordância entre os valores calculados e os valores experimentais apresentando um erro de aproximadamente 10%. Sendo que na literatura os erros encontrados nas correlações são maiores, cerca de 20 a 25%. O procedimento utilizado neste trabalho conseguiu atingir os objetivos propostos, obtendo uma correlação com a máxima confiabilidade.

5.2 SUGESTÕES

Como sugestão para trabalhos futuros propõe-se:

- Estudos semelhantes aos aqui desenvolvidos utilizando-se outros metais pesados, por exemplo, o zinco, o chumbo entre outros.
- Realização de um estudo cinético mais profundo, tentando correlacionar o potencial na correlação obtida.
- Desenvolvimento de um reator em escala industrial para que possa realizar medidas in situ.
- Realização de medidas on-line das variáveis como potencial, corrente e concentração, através da adaptação do reator com os respectivos equipamentos. Evitando assim o acúmulo de erros experimentais.

CAPÍTULO 6

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERTI, E. L. Desenvolvimento de técnicas de diagnóstico da corrosão em pés de torres de linha de transmissão, por meio de aplicação de técnicas eletroquímicas. Curitiba, 2004. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia – PIPE – Universidade Federal do Paraná

ALEIXO, L. M. Voltametria: conceitos e técnicas. Disponível em: [www. Chemkeys.com](http://www.chemkeys.com)
Acesso em: 28 dez. 2006.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, N.Y., 1980.

BENZINA, M.; MOWLA, D.; LACOSTE, G. Mass transfer studies in porous electrodes: application of the limiting current technique. *The Chemical Engineering Journal*, 27, 1-7, 1983.

BERTAZZOLI, R.; RODRIGUES, C. A.; DALLAN, E. J.; FUKUNAGA, M. T.; LANZA, M. R. V.; LEME, R. R.; WIDNER, R. C. Mass transport properties of a flow-through electrolytic reactor using a porous electrode: performance and figures of merit for Pb(II) removal. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 15, 396-405, 1998.

BIANCHI, J.C. Análise do efeito da área anódica na distribuição de sobrepotenciais em reatores eletroquímicos de leito fluidizado. Curitiba, 2002. 99 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia – PIPE – Universidade Federal do Paraná.

BOCKRIS, J. O'M ;DRAZIC, D. M. *Electro-chemical Science*, Taylor & Francis LTD, London, 1972.

BONOU, L.; EYRAUD, M.; DENOYEL, R.; MASSIANI, Y. Influence of additives on Cu electrodeposition mechanisms in acid solution: direct current study supported by non-electrochemical measurements, *Electrochimica Acta*, 47, 4139-4148, 2002.

BOX, G. E. P.; DRAPER, N. R. *Empirical model-building and response surfaces*. Ew York, John Wiley & Sons, 1987.

CARREÑO, G.; SOSA, E.; GONZÁLEZ, I.; PONCE DE LEON, C.; BATINA, N.; OROPEZA, M.T. Anion influence in lead removal from aqueous solution by deposition onto a vitreous carbon electrode. *Electrochimica Acta*, v. 44, p. 2633-2643, 1999.

CLEMENTE SILVA, G. Comportamento eletroquímico do Crômio em soluções contendo íons cloreto. Araraquara, 2000. 224 f. Tese (Doutorado em Química – Área de concentração Físico-Química) – Universidade Estadual Paulista – UNESP – Instituto de Química.

COEURET, F. The fluidized bed electrode for the continuous recovery of metals. *Journal of Applied Electrochemistry*, 10, 687-696, 1980.

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.

DARÚ, L. C. Tratamento de efluente por troca iônica com a recuperação do íon cobre. Curitiba, 1997. Relatório de Iniciação Científica CNPQ, Universidade Federal do Paraná.

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.

FLETT, D.S. Electrowinning of copper from solute copper sulfate solutions with a fluidized bed cathode. *Chemistry & Industry*, 11, p. 300, 1971.

FORNARI, P.; ABBRUZZESE, C. Copper and nickel selective recovery by electrowinning from electronic and galvanic industrial solutions. *Hidrometallurgy*, 52, p. 209-222, 1999.

FOX, R.W.; MACDONALD, A.T. Introdução à Mecânica dos Fluidos. Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, 1998.

GENTIL, V. Corrosão, 2 ed, Rio de Janeiro, Ed. Guanabara Dois, 1983.

GERMAIN, S.; GOODRIDGE, F. Copper deposition in a fluidised bed cell. *Electrochimica Acta*, v. 21, p. 545-550, 1976.

GLASS, G.K. Technical Note: The 100-mV potential decay cathodic protection criterion. *Corrosion – NACE*, 55 (3), 1999.

GOMES, A. C. T. Análise da corrosão e da erosão-sorrosão do aço carbono em meio com NaHCO_3 e CO_2 . Curitiba, 2005. 137 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia – PIPE – Universidade Federal do Paraná.

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.

HADŽISMAJLOVIĆ, D. E.; POPOV, K. I.; PAVLOVIĆ, M. G. The visualization of the electrochemical behavior of metal particles in spouted, fluidized and packed beds. *Powder Technology*, 86, 145-148, 1996.

HINATSU, J T.; FOULKES, F R. Electrochemical kinetic parameters for the cathodic deposition of copper from dilute aqueous acid sulfate solutions. *The Canadian J. of Chemical Engineering*, 69, 571- 1991.

HUNSOM M.; VERGNES, H.; DUVERNEUIL, P.; PRUKSATHORN, K.; DAMRONGLERD, S. Recovering of copper from synthetic solution in 3PE reactor, *Science Asia*, 28, 153-159, 2002.

HUNSON, M.; PRUKSATHORN K.; DAMRONGLERD, S.; VERGNES, H.; DUVERNEUIL, P. Electrochemical treatment of heavy metals (Cu^{2+} , Cr^{6+} , Ni^{2+}) from industrial effluent and modeling of copper reduction. *Water Research*, 39, 610-616, 2005.

- JONES, D.A. Principles and prevention of corrosion, Department of Chemical and Metallurgical Engineering – University of Nevada, Reno, Maxwell Macmillan Canada, 2 ed., 1992.
- JANSSEN, L. J. J.; KOENE, L. The role of electrochemical technology in environmental protection. *Chemical Engineering Journal*, 85, 137-146 (2002).
- JUTTNER, K.; GALLA, U.; SCHMIEDER, H. Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. *Electrochimica Acta*, 45, 2575-2594, 2000.
- KAMINARI, N. M. S.; PONTE, M. J. J. S.; PONTE, H. A.; NETO, A. C. Study of the operational parameters involved in designing a particle bed reactor for the removal of lead from industrial wastewater - central composite design methodology. *Chemical Engineering Journal*, 105, 111-115, 2005.
- KAMINARI, N. M. S. Estudo de parâmetros de um projeto de reator de leito particulado para a recuperação de chumbo de efluentes industriais. Curitiba, 2002. 131 f. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.
- KAZDOBIN, K.; SHVAB, N.; TSAPAKH, S. Scaling-up of fluidized-bed electrochemical reactors. *Chemical Engineering Journal*, 79, 203-209, 2000.
- KREYSA, G.; PIONTECK, S.; HEITZ, E. Comparative investigations of packed and fluidized bed electrodes with non-conducting particles. *J. Appl. Electrochem.*, 5, 305-312, 1975.
- KREYSA G.; JUTTNER, K.; BISANG, J. M. Cylindrical three-dimensional electrodes under limiting current conditions. *J. of Appl. Electrochem.*, 23, 707-714, 1993.
- LACERDA, L. A.; SILVA, J. M. Identification of Polarization Curves of Buried Structures with the Boundary Element Method, XXVI Iberian Latin-American Congress on Computational Methods in Engineering – CILAMCE 2005, Brazil, 19-25 de Outubro de 2005, artigo CIL 06-0029.
- LACERDA, L. A., et al. Analysis of a 2D Cathodic Protection System for a Buried Slender Structure With the Dual Boundary Element Method, European Congress on Computational Methods in Applied Sciences and Engineering – ECCOMAS 2004, 24-28 de Julho de 2004.
- LEGEAI, S.; VITTORI, O. A Cu/Nafion/Bi electrode for on-site monitoring of trace heavy metals in natural waters using anodic stripping voltammetry. An alternative to mercury-based electrodes. *Analytica Chimica Acta*, vol. 560, 184-190, 2006.
- LEVENSPIEL, O. Engenharia das reações químicas. 3ª ed. Editora Edgard Blucher Ltda, 2000.
- MAREK, M.I. Fundamentals of Corrosion – Introduction. ASM HANDBOOK – 4a impressão: Corrosion, volume 13(1992).
- MARRACINO, J. M.; COEURET, F.; LANGLOIS, S. A first investigation of flow-through porous electrodes made of metallic felts or foams. *Electrochimica Acta*, v. 32, n.2, p. 1303-1309, 1987
- MATOS, J.B.; PEREIRA, L.P.; AGOSTINHO, S.M.L.; BARCIA, O.E.; CORDEIRO, G.G.O.; D'ELIA, E. Effect of cysteine on the anodic dissolution of copper in sulfuric acid medium. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 570, 91-94, 2004.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria 518/GM de 25 de março de 2004 – Norma da qualidade da água para consumo humano. Disponível em: <http://dtr2001.saude.gov.br/sas/PORTARIAS/Port2004/GM/GM-518.htm> Acesso em: 18 set. 2006.

MONHEMIUS, A .J.; COSTA, P. L. N. Interactions of variables in the fluidised-bed electrowinning of cooper. *Hydrometallurgy*, 1, 183-203, 1975.

NAVA, J.L.; SOSA, E.; CARRENO, G.; PONCE-DE-LEON, C.; OROPEZA, M.T. Modelling of the concentration-time relationship based on global diffusion-charge transfer parameters in a flow-by reactor with a 3D electrode. *Electrochimica Acta*, 51, 4210-4217, 2006.

NETO, A.C. Apostila de técnicas estatísticas aplicadas à engenharia da qualidade. Curitiba, Universidade Federal do Paraná, 2002.

NUNES DOS SANTOS, A. M. Reactores Químicos. Vol. 1 Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1990.

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. *Electrochimica Acta*, 24, 1109-1114, 1979.

_____. II. Design of an axial field flow through porous electrodes. *Electrochimica Acta*, 25, 1303-1308, 1980.

ORHAN, G.; GÜRMESEN, S.; TIMUR S. The behavior of organic components in copper recovery from electroless plating bath effluents using 3D electrode systems. *Journal of Hazardous Materials B112*, 261-267, 2004.

PEDROZO, M. F. M.; LIMA, I.V. Ecotoxicologia do cobre e seus compostos, Série Cadernos de Referência Ambiental v.2, 2001.

PEREIRA, M. A. Curso de cálculo de reatores – FAENQUIL. Disponível em www.marco.eng.br/reatores. Acesso em 17 out. 2006.

PLETCHER, D.; WALSH, F. C. *Industrial Electrochemistry*. Second edition, Chapman and Hall, Londres, 1990.

PONCE DE LEON, C.; PLETCHER D. The removal of Pb(II) from aqueous solutions using a reticulated vitreous carbon cathode cell – the influence of the electrolyte medium. *Electrochimica Acta*, 41, 533-541, 1996.

PONTE, H. A. Fundamentos da Eletrodeposição: Introdução. Curitiba, 1999. 27 p. Departamento de Tecnologia Química, Universidade Federal do Paraná.

PONTE, M. J .J .S.; PONTE, H.A.; GUBULIN, J.C. Distribuição de sobrepotenciais em um eletrodo de leito fluidizado. In; XXI Encontro sobre Escoamentos em Meios Porosos, Ouro Preto, 1993. Anais Ouro Preto, 1993, 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.

PONTE, M. J .J .S.; GUBULIN, J.C. Eletrodeposição de metais pesados em sistemas particulados: uma revisão bibliográfica. In; XX Encontro sobre Escoamentos em meios Porosos, São Carlos, 1992. Anais São Carlos, UFSCar, 1992, p. 669-678.

- PORTELA, A. L.; TEIJELO, M. L. e LACCONI, G. I. Mechanism of copper electrodeposition in the presence of picolinic acid. *Electrochimica Acta*, 51, 3261-3268, 2006.
- RAGNINI, C. A. R.; DI IGLIA, R. A.; BIZZO, W.; BERTAZZOLI, R. Recycled niobium felt as an efficient three-dimensional electrode for electrolytic metal iron removal. *Elsevier Science Ltd*, vol. 34, 13, 3269-3276, 2000.
- REYES-CRUZ, V.; GONZÁLEZ, I.; OROPEZA, M. T. Electro-recovery of gold and silver from a cyanide leaching solution using a three-dimensional reactor. *Electrochimica Acta*, 49, 4417-4423, 2004.
- 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.; GUBULIN, J. C. Electrodeposition of copper ions on fixed bed electrodes: Kinetic and hydrodynamic study. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 19, n. 1, 105-118, jan./mar. 2002.
- SABACKY, B. J.; EVANS, J. W. Electrodeposition of metals in fluidized bed electrodes II – Experimental investigation of copper electrodeposition at high current density. *J. Electrochem. Soc.*, 126, 1180-1187, 1979.
- SARFARAZI, F.; GHOROGHCHIAN, J. Electrochemical copper removal from dilute solutions by packed bed electrodes. *Microchemical Journal*, 50, 33-43, 1994.
- 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.
- SCHULTZ, D. R. Recuperação de metais pesados (Pb, Cu e Ni) de efluentes industriais utilizando reator eletroquímico de leito particulado. Curitiba, 2003. 173 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia – PIPE – Universidade Federal do Paraná.
- SCOTT, K. *Electrochemical process for clean technology*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1995
- SILVA, A. P. Eletrodeposição de cobre em eletrodo de leito fluidizado. São Carlos, 1996. 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Setor de Pesquisa e desenvolvimento de Processos Químicos, Universidade Federal de São Carlos.
- SILVA, A. P. Eletrosseparação de íons cobre, em eletrodo de leito fluidizado, em escala piloto. São Carlos, 2000. 158 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Setor de Pesquisa e desenvolvimento de Processos Químicos, Universidade Federal de São Carlos.
- 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.
- SIMONSSON, D. A flow-by packed bed electrode for removal of metal ions from waste water. *Journal of Applied Electrochem.*, v.14, 595-604, 1984.
- 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.

STATSOFT Electronic Statistics Textbook. Tulsa: Statsoft, 1999. Disponível em: <http://www.statsoft.com/textbook/stathome.html>. Acesso em: 13 Jan. 2007.

STORCK, A.; ENRIQUEZ-GRANADOS, M.A.; ROGER, M.; COEURET, F. The behaviour of porous electrodes in a 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.

VELOSO, G. O. Modelagem física e matemática dos processos de extração de óleo de soja em fluxos contracorrente cruzados. Porto Alegre, 2003. 158 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – PROMEC, Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

VILAR. E. O.; COEURET, F. Mass transfer to flow-through thin porous electrodes under laminar flow. *Electroquímica Acta*, 40, 585 – 590, 1995.

VOGEL, A. I. *Análise inorgânica quantitativa*. Rio de Janeiro: Guanabara Dois SA. 1981.

XU, W.; DING, P.; YUAN W. The Behavior of packed bed electrode reactor. *Chemical Engineering Science*, 47, 2307-2312, 1992.

WALKER, A.T.S. e WRAGG, A.A. Mass transfer in fluidized bed electrochemical reactors. *Electrochim. Acta*, 25, 323-330, 1980.

WALSH, F. *A first course in Electrochemical Engineering*. The electrochemical Consultancy, 1993.

WHITE, F.M. *Fluid Mechanics*. McGraw-Hill, N.Y.,1994.

WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*, São Paulo, Edusp, 2003.

ZHANG, D.Q.;GAO, L.X. and ZHOU, G.D. Inhibition of copper corrosion by bis-(1,1'-benzotriazolyl)- α , ω -diamide compounds in aerated sulfuric acid solution. *Applied Surface Science*, 252, 4975-4981, 2006.

ZUCCHI, F.; GRASSI, V.; MONTICELLI, C.; TRABANELLI, G. Hydrogen embrittlement of duplex stainless steel under cathodic protection in acidic artificial sea water in the presence of sulphide ions. *Corrosion Science*, vol. 48, 522-530, 2006.

APÊNDICE A – DESENVOLVIMENTO DA CORRELAÇÃO ENTRE ADIMENSIONAIS

O sistema pode ser descrito pelas variáveis: k_m , v , l , D e ν . Estas variáveis possuem duas dimensões: L e T. Desta forma, é possível compor uma correlação entre três grupos adimensionais.

Foram escolhidas como variáveis presentes em todos os adimensionais v e ν .

$$\Pi_1 = f(k_m, \nu, v)$$

$$(\text{LT})^0 = \left(\frac{\text{L}}{\text{T}}\right) \left(\frac{\text{L}^2}{\text{T}}\right)^a \left(\frac{\text{L}}{\text{T}}\right)^b$$

$$\text{assim: } a = 0 \text{ e } b = -1$$

Portanto:

$$\Pi_1 = \frac{k_m}{v} = \text{St}$$

$$\Pi_2 = f(v, \nu, l)$$

$$(\text{LT})^0 = \left(\frac{\text{L}}{\text{T}}\right) \left(\frac{\text{L}^2}{\text{T}}\right)^a (\text{L})^b$$

$$\text{assim: } a = -1 \text{ e } b = 1$$

Portanto:

$$\Pi_2 = \frac{vl}{\nu} = \text{Re}$$

$$\Pi_3 = f(v, \nu, D)$$

$$(\text{LT})^0 = \left(\frac{\text{L}^2}{\text{T}}\right) \left(\frac{\text{L}}{\text{T}}\right)^a \left(\frac{\text{L}^2}{\text{T}}\right)^b$$

$$\text{assim: } a = 0 \text{ e } b = -1$$

Portanto:

$$\Pi_3 = \frac{\nu}{D} = \text{Sc}$$

Correlacionando-se os três adimensionais:

$$\text{St} = a \cdot \text{Re}^y \cdot \text{Sc}^z$$

Como $\text{Sh} = \text{St} \cdot \text{Re} \cdot \text{Sc}$, então:

$$\text{Sh} = a \cdot \text{Re}^b \cdot \text{Sc}^c$$

APÊNDICE B – DADOS ESTATÍSTICOS DAS CURVAS DE AJUSTE

O quadro de análise de variância para o ajuste das equações de ajuste para as porosidades 0,40, 0,43 e 0,47 estão apresentados nas Tabela B 1 a Tabela B 6. O valor de F_{tabelado} está apresentado abaixo de cada tabela, o nível de significância adotado foi de 5%, cuja tabela da distribuição de F está apresentada no Anexo 1.

TABELA B 1 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA O AJUSTE DO EXPERIMENTO 1 – POROSIDADE 0,40

FONTE DE VARIÂÇÃO	SOMA DOS QUADRADOS	GRAU DE LIBERDADE	QUADRADO MÉDIO	F	VALOR-p
REGRESSÃO	417177,9	1	417177,9	2488,209	0
RESÍDUO	1676,6	10	167,7		
TOTAL	418854,5	11			

$F_{\text{tabelado}} = 4,96$

TABELA B 2 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA O AJUSTE DO EXPERIMENTO 2 – POROSIDADE 0,40

FONTE DE VARIÂÇÃO	SOMA DOS QUADRADOS	GRAU DE LIBERDADE	QUADRADO MÉDIO	F	VALOR-p
REGRESSÃO	442417,2	1	442417,2	1545,955	0
RESÍDUO	2861,8	10	286,2		
TOTAL	445279,0	11			

$F_{\text{tabelado}} = 4,96$

TABELA B 3 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA O AJUSTE DO EXPERIMENTO 1 – POROSIDADE 0,43.

FONTE DE VARIÂÇÃO	SOMA DOS QUADRADOS	GRAU DE LIBERDADE	QUADRADO MÉDIO	F	VALOR-p
REGRESSÃO	8733,601	1	8733,601	43780,11	0,000023
RESÍDUO	0,399	2	0,199		
TOTAL	8734,000	3			

$F_{\text{tabelado}} = 18,51$

TABELA B 4 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA O AJUSTE DO EXPERIMENTO 2 – POROSIDADE 0,43

FONTE DE VARIÂÇÃO	SOMA DOS QUADRADOS	GRAU DE LIBERDADE	QUADRADO MÉDIO	F	VALOR-p
REGRESSÃO	9171,050	1	9171,050	19305,06	0,000052
RESÍDUO	0,950	2	0,475		
TOTAL	9172,000	3			

$F_{\text{tabelado}} = 18,51$

TABELA B 5 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA O AJUSTE DO EXPERIMENTO 1 – POROSIDADE 0,47

FONTE DE VARIACÃO	SOMA DOS QUADRADOS	GRAU DE LIBERDADE	QUADRADO MÉDIO	F	VALOR-p
REGRESSÃO	2655,45	1	2655,450	9654,170	0,000104
RESÍDUO	0,55	2	0,275		
TOTAL	2656	3			

F_{tabelado} = 18,51

TABELA B 6 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA O AJUSTE DO EXPERIMENTO 2 – POROSIDADE 0,47

FONTE DE VARIACÃO	SOMA DOS QUADRADOS	GRAU DE LIBERDADE	QUADRADO MÉDIO	F	VALOR-p
REGRESSÃO	2498,95	1	2498,954	2443,149	0,000409
RESÍDUO	2,05	2	1,023		
TOTAL	2501	3			

F_{tabelado} = 18,51

A representação dos valores observados e preditos por cada equação de ajuste estão apresentados nas Figura B 1 a Figura B 6.

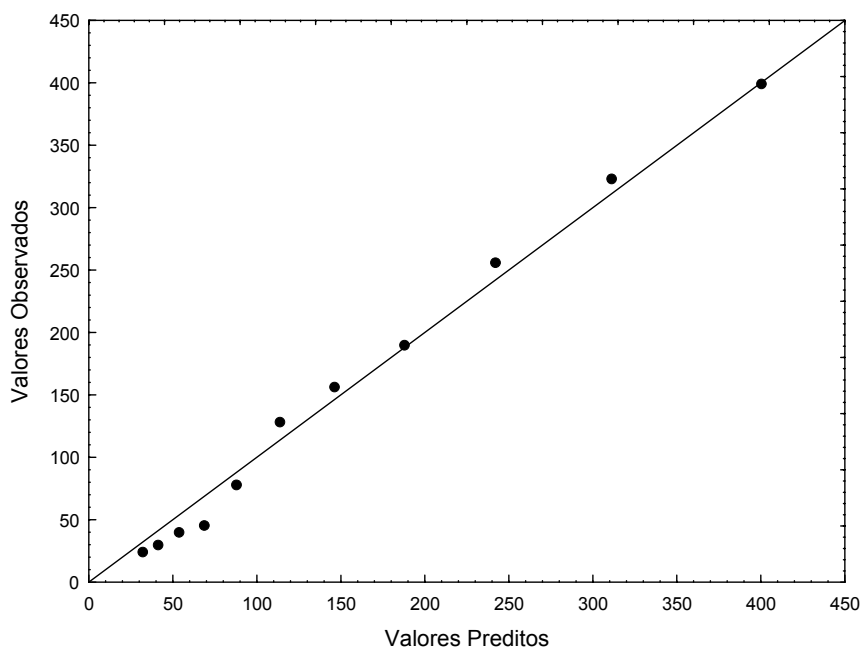


FIGURA B 1 - VALORES PREDITOS E OBSERVADOS PELA EQUAÇÃO DE AJUSTE DO EXPERIMENTO 1 – POROSIDADE 0,40

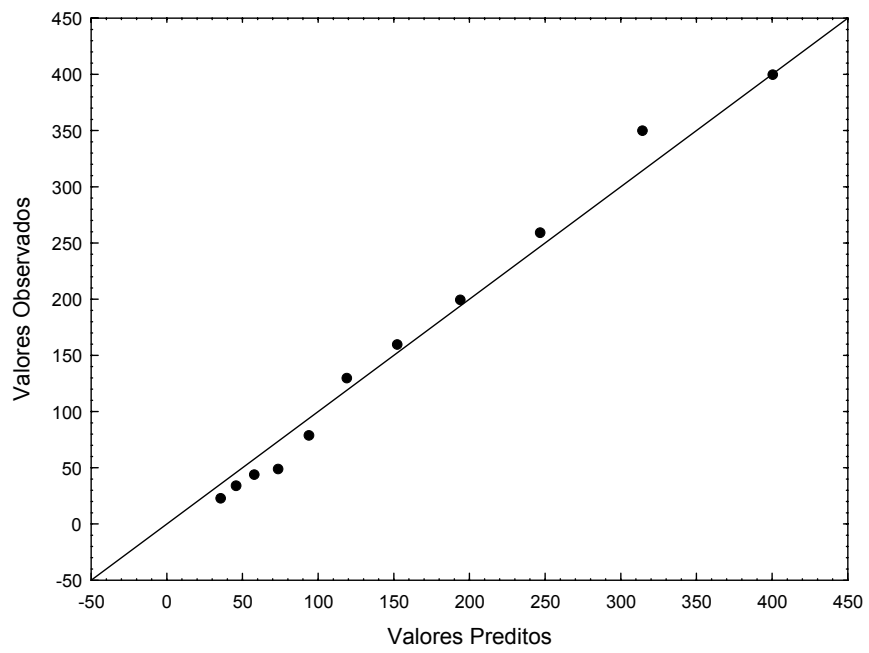


FIGURA B 2 - VALORES PREDITOS E OBSERVADOS PELA EQUAÇÃO DE AJUSTE DO EXPERIMENTO 2 – POROSIDADE 0,40.

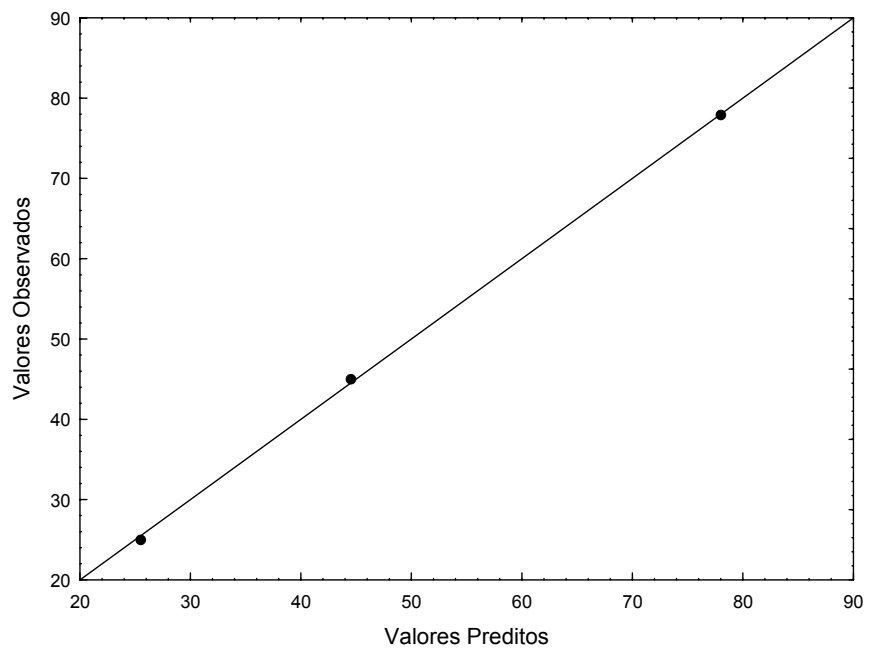


FIGURA B 3 - VALORES PREDITOS E OBSERVADOS PELA EQUAÇÃO DE AJUSTE DO EXPERIMENTO 1 – POROSIDADE 0,43.

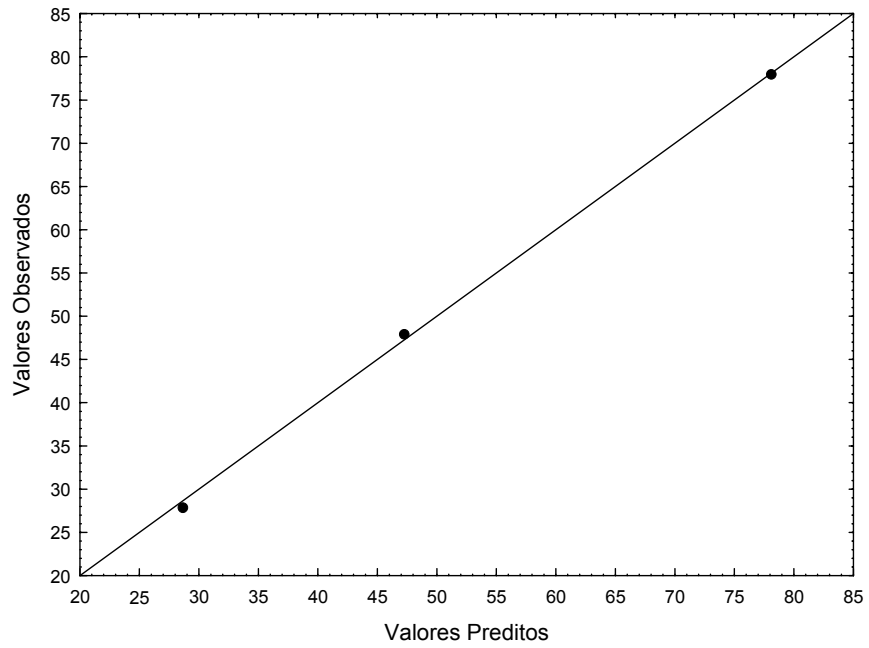


FIGURA B 4 - VALORES PREDITOS E OBSERVADOS PELA EQUAÇÃO DE AJUSTE DO EXPERIMENTO 2 – POROSIDADE 0,43.

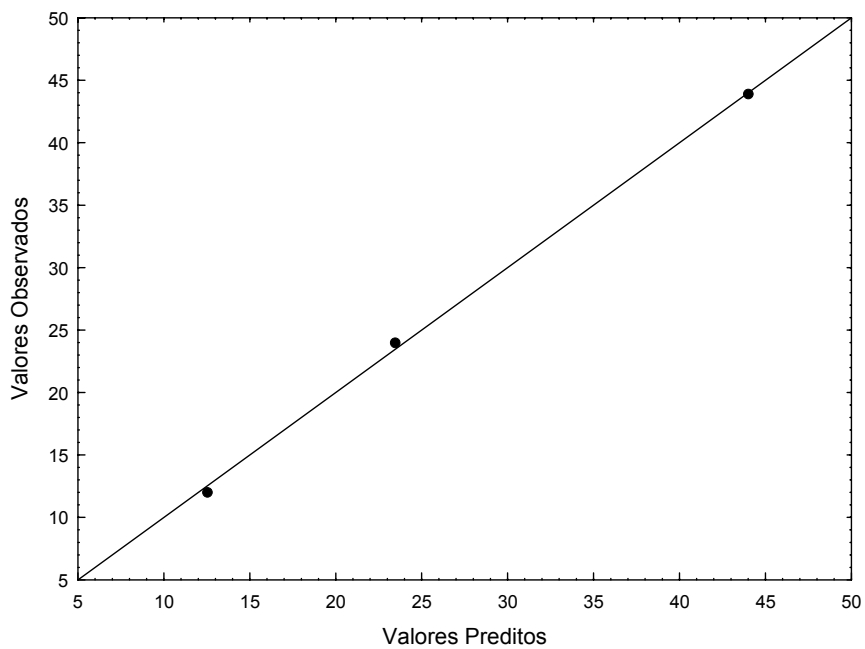


FIGURA B 5 - VALORES PREDITOS E OBSERVADOS PELA EQUAÇÃO DE AJUSTE DO EXPERIMENTO 1 – POROSIDADE 0,47

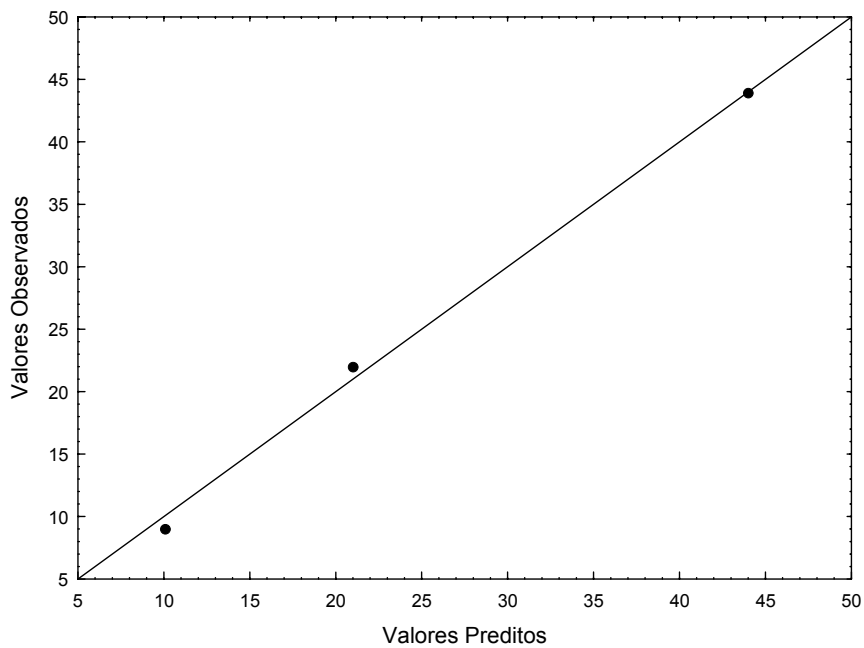


FIGURA B 6 - VALORES PREDITOS E OBSERVADOS PELA EQUAÇÃO DE AJUSTE DO EXPERIMENTO 2 – POROSIDADE 0,47.

A distribuição dos resíduos de cada equação de ajuste estão apresentadas nas Figura B 7 a Figura B 12.

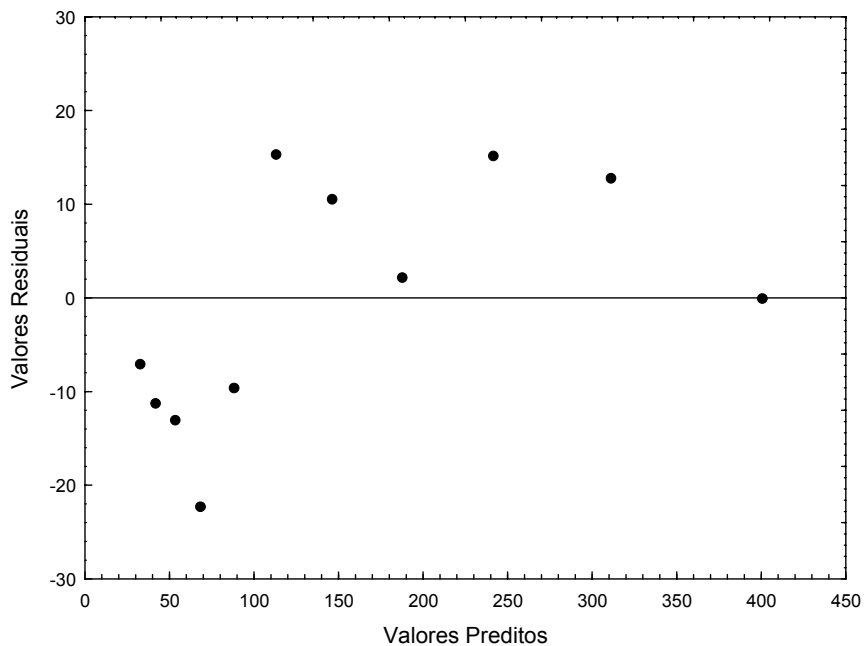


FIGURA B 7 - DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS PARA EQUAÇÃO DE AJUSTE DO EXPERIMENTO 1 – POROSIDADE 0,40.

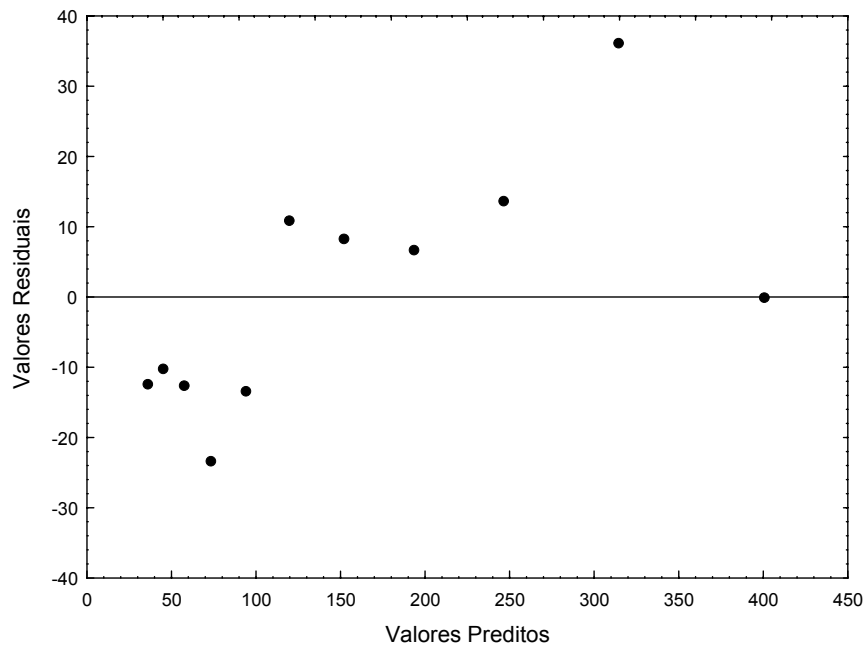


FIGURA B 8 - DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS PARA EQUAÇÃO DE AJUSTE DO EXPERIMENTO 2 – POROSIDADE 0,40.

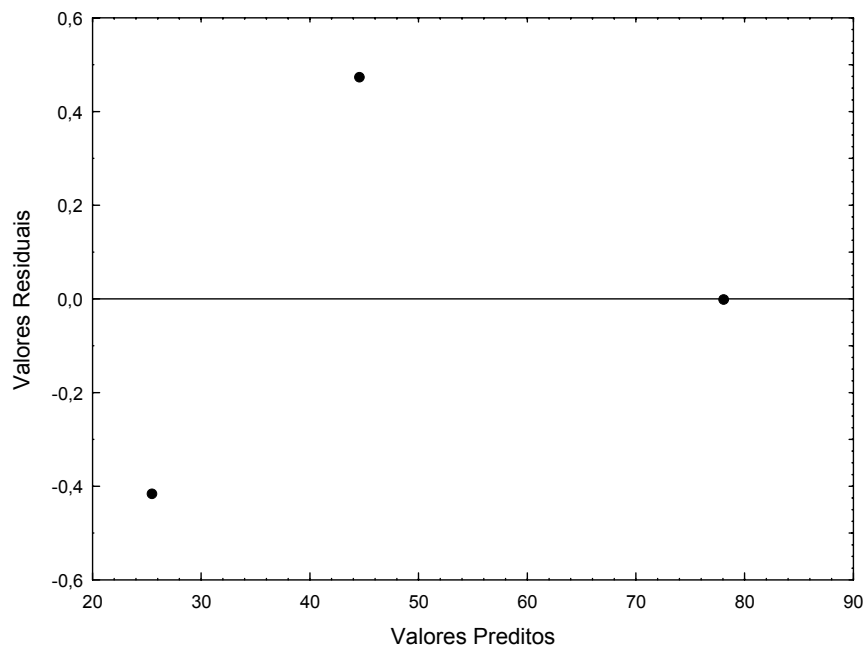


FIGURA B 9 - DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS PARA EQUAÇÃO DE AJUSTE DO EXPERIMENTO 1 – POROSIDADE 0,43.

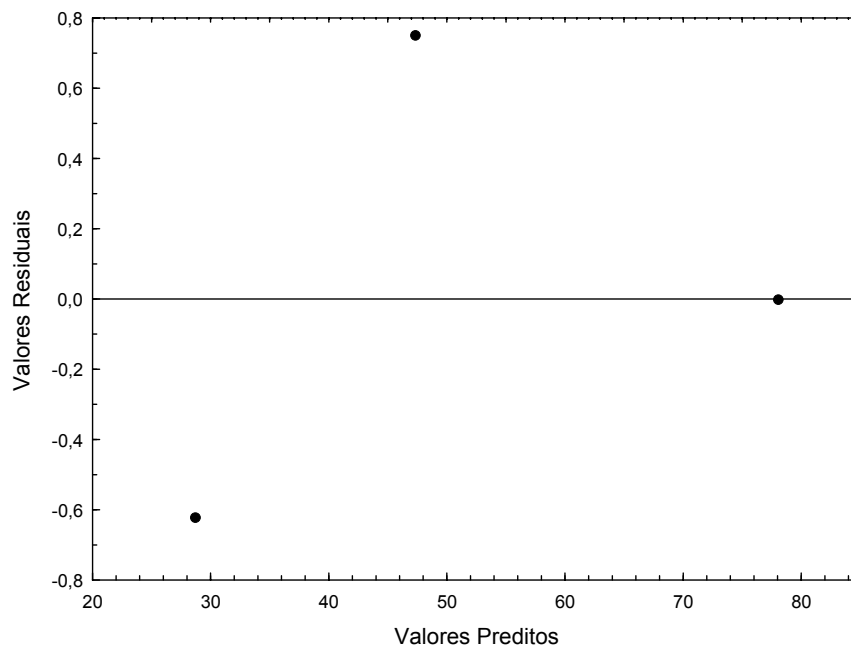


FIGURA B 10 - DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS PARA EQUAÇÃO DE AJUSTE DO EXPERIMENTO 2 – POROSIDADE 0,43.

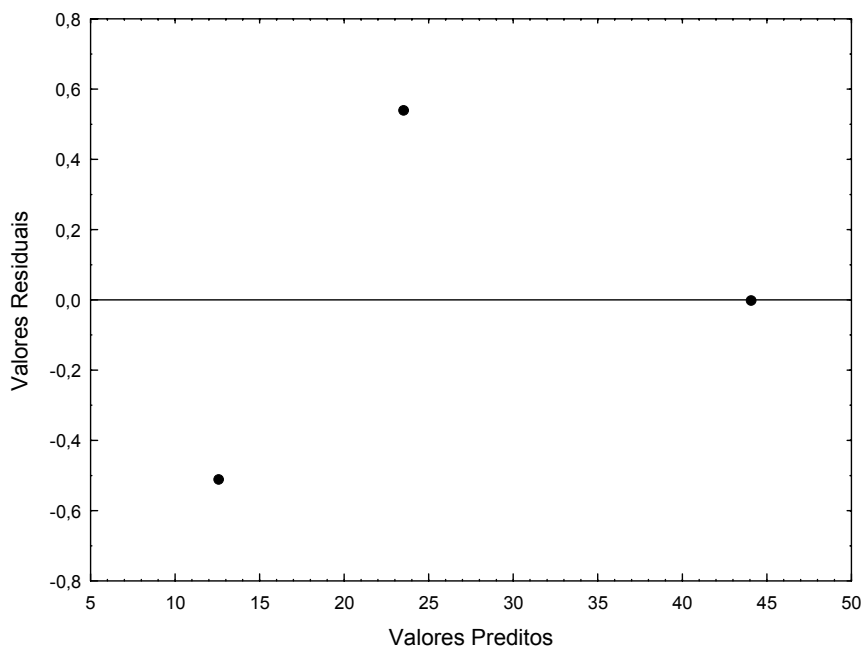


FIGURA B 11 - DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS PARA EQUAÇÃO DE AJUSTE DO EXPERIMENTO 1 – POROSIDADE 0,47.

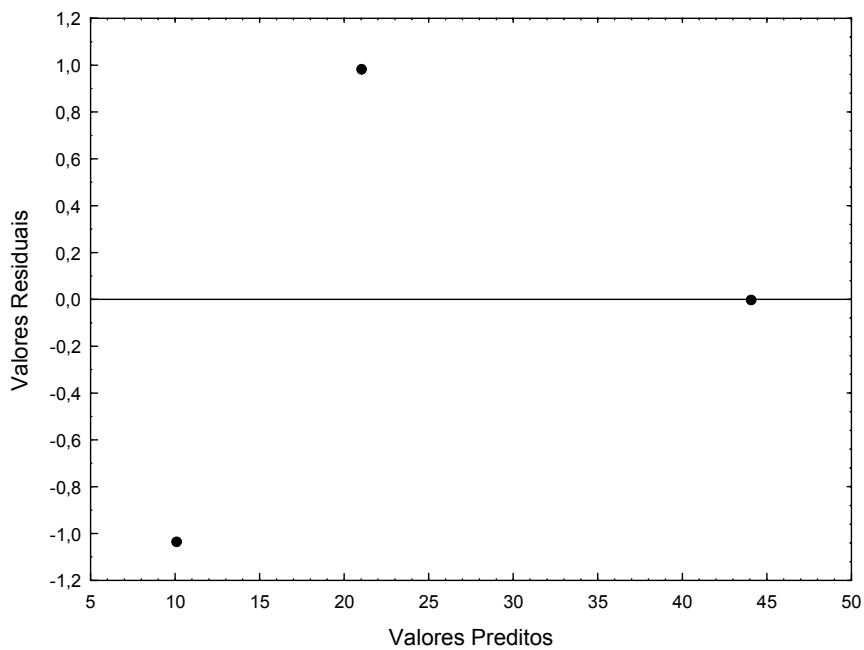


FIGURA B 12 - DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS PARA EQUAÇÃO DE AJUSTE DO EXPERIMENTO 2 – POROSIDADE 0,47.

ANEXO 1 – DISTRIBUIÇÃO DE F

TABELA DA DISTRIBUIÇÃO DE F PARA 5% DE NÍVEL DE SIGNIFICÂNCIA

$v_1 \backslash v_2$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.9	245.9	248.0	249.1	250.1	251.1	252.2	253.3	254.3
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.41	19.43	19.45	19.45	19.46	19.47	19.48	19.49	19.50
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.70	8.66	8.64	8.62	8.59	8.57	8.55	8.53
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.86	5.80	5.77	5.75	5.72	5.69	5.66	5.63
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.62	4.56	4.53	4.50	4.46	4.43	4.40	4.36
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.94	3.87	3.84	3.81	3.77	3.74	3.70	3.67
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.57	3.51	3.44	3.41	3.38	3.34	3.30	3.27	3.23
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.22	3.15	3.12	3.08	3.04	3.01	2.97	2.93
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.01	2.94	2.90	2.86	2.83	2.79	2.75	2.71
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.85	2.77	2.74	2.70	2.66	2.62	2.58	2.54
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.72	2.65	2.61	2.57	2.53	2.49	2.45	2.40
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.62	2.54	2.51	2.47	2.43	2.38	2.34	2.30
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.53	2.46	2.42	2.38	2.34	2.30	2.25	2.21
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.46	2.39	2.35	2.31	2.27	2.22	2.18	2.13
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.40	2.33	2.29	2.25	2.20	2.16	2.11	2.07
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.42	2.35	2.28	2.24	2.19	2.15	2.11	2.06	2.01
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.31	2.23	2.19	2.15	2.10	2.06	2.01	1.96
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.34	2.27	2.19	2.15	2.11	2.06	2.02	1.97	1.92
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.23	2.16	2.11	2.07	2.03	1.98	1.93	1.88
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.20	2.12	2.08	2.04	1.99	1.95	1.90	1.84
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.25	2.18	2.10	2.05	2.01	1.96	1.92	1.87	1.81
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.23	2.15	2.07	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.78
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.20	2.13	2.05	2.01	1.96	1.91	1.86	1.81	1.76
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.18	2.11	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.79	1.73
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.16	2.09	2.01	1.96	1.92	1.87	1.82	1.77	1.71
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.15	2.07	1.99	1.95	1.90	1.85	1.80	1.75	1.69
27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.13	2.06	1.97	1.93	1.88	1.84	1.79	1.73	1.67
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.12	2.04	1.96	1.91	1.87	1.82	1.77	1.71	1.65
29	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.10	2.03	1.94	1.90	1.85	1.81	1.75	1.70	1.64
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.09	2.01	1.93	1.89	1.84	1.79	1.74	1.68	1.62
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.00	1.92	1.84	1.79	1.74	1.69	1.64	1.58	1.51
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.92	1.84	1.75	1.70	1.65	1.59	1.53	1.47	1.39
120	3.92	3.07	2.68	2.45	2.29	2.17	2.09	2.02	1.96	1.91	1.83	1.75	1.66	1.61	1.55	1.50	1.43	1.35	1.25
∞	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.75	1.67	1.57	1.52	1.46	1.39	1.32	1.22	1.00

FONTE: BOX e DRAPER (1987).