

Remoção de cobre de efluentes aquosos em eletrodo de leito fluidizado: avaliação de desempenho e otimização usando a Metodologia de Superfícies de Resposta e Análise de Cristas

Copper removal from aqueous effluents in a fluidized bed electrode: evaluation of performance and optimization using Response Surface Methodology and Ridge Analysis

- **Data de entrada:** 05/09/2019
- **Data de aprovação:** 26/12/2019


Alessandra Pereira da Silva^{1*} | Alexandre Argondizo¹ | José Carlos Gubulin²

DOI: <https://doi.org/10.36659/dae.2021.041>

ORCID ID

Silva AP  <https://orcid.org/0000-0002-2758-9981>

Argondizo A  <https://orcid.org/0000-0002-2315-7858>

Gubulin JC  <https://orcid.org/0000-0002-5047-965X>

Resumo

O tratamento de efluentes contendo metais pesados é de extrema relevância, uma vez que tais substâncias apresentam elevada toxicidade, mesmo em baixas concentrações. Neste trabalho, empregou-se com sucesso um reator eletroquímico de leito fluidizado na remoção de cobre. O desempenho do reator foi avaliado pela Eficiência de Corrente (EC) e Consumo Energético Específico (CEE), tendo-se como variáveis a distância entre alimentador de corrente e contra-eletrodo (D), corrente (I) e concentrações de cobre (C_{Cu}) e de ácido (C_{ac}). O maior valor experimental obtido para EC foi de 82,18%, e o menor valor para CEE foi de 2,46 kW.h.kg⁻¹. Utilizou-se um Planejamento Composto Central para obtenção de modelos empíricos para EC e CEE. Com o uso da Metodologia de Superfícies de Resposta e da técnica da Análise de Cristas, obtiveram-se as condições operacionais que minimizam CEE para dois valores de C_{Cu} , sendo os valores mínimos 1,58 e 2,31 kW.h.kg⁻¹.

Palavras-chave: Eletrodeposição de cobre. Eletrodo de leito fluidizado. Metodologia de superfície de respostas. Análise de cristas.

Abstract

The treatment of industrial effluents containing heavy metals is extremely relevant because these substances are very toxic, even at very low concentrations. In this work, a fluidized bed electrochemical reactor was successfully used in the copper removal. The reactor performance was evaluated through Current Efficiency (EC) and Specific Energy Consumption (CEE), the variables being the distance between current feeder and counter electrode (D), current (I), copper (C_{Cu}) and acid (C_{ac}) concentrations. The highest experimental value for ED was 82,18% and the lowest CEE was 2,46 kW.h.kg⁻¹. A Central Composite Design was used to obtain empirical models for EC and CEE. By using Response Surface Methodology and Ridge Analysis technique, the operational conditions which minimize CEE for two values of C_{Cu} have been obtained and the minimum values were 1,58 e 2,31 kW.h.kg⁻¹.

Keywords: Copper electrodeposition. Fluidized bed reactor. Response surface methodology. Ridge analysis.

¹ Universidade Federal de São Paulo - Diadema - São Paulo - Brasil.

² Universidade Federal de São Carlos - São Carlos - São Paulo - Brasil.

* **Autora correspondente:** alessandra.silva@unifesp.br.

1 INTRODUÇÃO

A contaminação ambiental por metais pesados oriundos de processos industriais é uma questão de grande relevância. Metais pesados são compostos não biodegradáveis e que apresentam uma tendência a se acumular nos organismos vivos. Os efeitos sobre a saúde humana quando da exposição a esses compostos são diversos, tais como danos neurológicos e carcinogênese (AL-SAYDEH et al., 2017).

Uma questão importante surge da manufatura de semicondutores, na qual o processo industrial de fabricação vem sofrendo uma migração do uso de alumínio e tungstênio para o emprego do cobre na etapa de metalização de circuitos integrados. Essa alteração, aliada à importância crescente da indústria de semicondutores, indica um provável aumento no volume de efluentes gerados pela indústria contendo íons cobre (EVANS et al., 2005).

A respeito do tratamento de correntes aquosas contendo metais pesados, Fu e Wang (2011) apresentaram uma excelente revisão bibliográfica. De um conjunto de 185 trabalhos analisados, percebe-se que a concentração de metal pesado presente no efluente é fator preponderante na escolha da técnica de separação mais adequada. Para concentrações mais elevadas, a precipitação química e o subsequente armazenamento do lodo é o método mais comumente empregado; porém, quando o metal está presente em baixas concentrações, o uso de processos baseados em membranas, resinas de troca iônica e a adsorção são os mais comumente encontrados. Na revisão apresentada por Fu e Wang (2011), os autores apontam a eletrodeposição como uma das possibilidades existentes para a remoção de metais pesados, sendo um método “limpo”, rápido, que usa pouco, ou nenhum, insumo químico adicional e não produz lodo; contudo, apontam como desvantagens desse método o elevado custo de

investimento inicial e de operação, especialmente vinculados ao custo da energia elétrica.

A remoção de metais pesados por meio de reatores eletroquímicos é em essência um processo de eletrodeposição no qual um íon metálico sofre uma reação de redução ($M^{n+} + n e^- \rightarrow M^0$) e se deposita sobre um substrato, em geral metálico, que constitui o catodo da célula eletroquímica.

Rajeshwar e Ibanez (1997) apresentam diversas configurações de reatores eletroquímicos que se adequariam aos mais diversos processos para o trato de efluentes. O principal fator que diferencia esses equipamentos seria a geometria dos eletrodos (catodo e anodo) se planar (bidimensional) ou tridimensional (eletrodos 3-D).

Reatores eletroquímicos com eletrodos 3-D representam uma modificação da configuração de uma célula eletroquímica convencional, a qual apresenta em seu interior duas (ou mais) placas metálicas que compõem anodo e catodo. Em contrapartida, reatores eletroquímicos 3-D apresentam em seu interior uma matriz porosa, um conjunto disperso de partículas, que atua como catodo ou anodo, a depender do arranjo do equipamento. Essa modificação tem como principal atributo, ao aumentar enormemente a área eletródica disponível para a reação de interesse, diminuir os efeitos limitantes da transferência de massa relacionados aos mecanismos de transporte da espécie química que se pretende separar (diluída) (ZHANG et al., 2013).

O eletrodo de leito fluidizado foi desenvolvido a partir do trabalho pioneiro de Coueret (1980), que ampliou a aplicação do fenômeno da fluidização para os sistemas eletroquímicos. Esse tipo de eletrodo pode ser descrito como uma célula eletroquímica convencional, na qual um conjunto de partículas condutoras (leito) é adicionado, e um fluxo de eletrólito percola esse leito a uma vazão tal que o mantenha em um estado de fluidização. No eletrodo de leito fluidizado, as

partículas em suspensão formam o eletrodo de trabalho, e essas partículas adquirem carga elétrica pelo contato com um eletrodo plano (2-D), denominado placa alimentadora de corrente; o circuito elétrico é completado por meio de um contra-eletrodo (anodo) de material inerte, o qual é envolvido por uma membrana permeável aos íons em solução (diafragma) a fim de impedir o curto-circuito na célula.

O emprego de eletrodos 3-D para o tratamento de efluentes foi objeto de revisão bibliográfica apresentada por Zhang et al. (2013), onde estão relatadas diversas aplicações de eletrodos particulados no tratamento de poluentes orgânicos e inorgânicos, incluindo metais pesados. Especificamente para eletrodos fluidizados, Tonini e Ruotolo (2017) apontam uma lacuna em estudos relacionados a sua aplicação na recuperação de metais a despeito das vantagens a eles associadas, tais como facilidade de operação e manutenção e relativamente baixo custo operacional.

Este trabalho teve por objetivo o estudo de um reator eletroquímico de leito fluidizado operan-

do na remoção de íons cobre de um efluente sintético. Foram avaliados os efeitos das variáveis concentração de ácido, concentração de íons cobre, intensidade da corrente elétrica aplicada e distância entre alimentador de corrente e contra-eletrodo sobre a eficiência de corrente e o consumo energético específico do reator. Utilizou-se um planejamento fatorial do tipo composto central para a obtenção dos modelos empíricos para as respostas estudadas. Uma vez que o custo operacional é fator preponderante no eventual uso industrial dessa técnica, foi empregada uma metodologia de otimização, diretamente vinculada ao uso da Metodologia de Superfície de Resposta, que é a da busca de regiões ótimas a partir da Análise de Cristas para a minimização do consumo energético.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Materiais

Uma representação esquemática do sistema experimental utilizado é apresentada na Fig. 1.

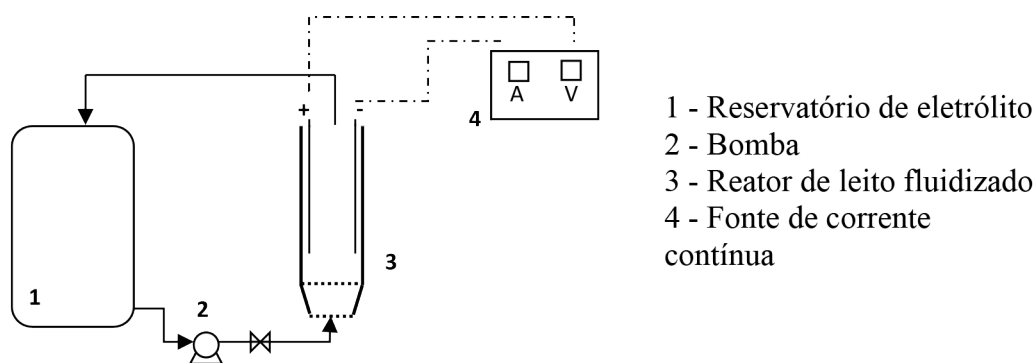


Figura 1 - Representação esquemática do sistema experimental utilizado.

O efluente sintético utilizado nos experimentos foi preparado pela mistura de sulfato de cobre penta-hidratado, ácido sulfúrico e água destilada, totalizando 40 L. O sistema operou com recirculação, sendo o efluente sintético bombeado

entre o reservatório e o reator eletroquímico por uma bomba centrífuga com potência de 1 hp. A corrente elétrica era fornecida ao reator eletroquímico por fonte Tectrol (0 – 10 A / 0 – 40 V) operando no modo galvanostático. Dois multímetros

conectados ao reator eletroquímico permitiam o monitoramento da corrente elétrica aplicada, bem como mensurar a diferença de potencial no reator ao longo do experimento.

O reator eletroquímico utilizado, mostrado nas Fig. 2 (a) e (b), foi construído com placas de acrílico transparente, sendo sua principal característica a capacidade de, pela simples adição ou remoção de uma placa, alterar-se a distância entre a placa alimentadora de corrente (catodo) e o contra-eletrodo (anodo). Essa distância foi previamente fixada no planejamento dos experimentos e deveria assumir os valores de: 1,50; 2,00; 2,50; 3,00 e 3,50 cm. Assim, o

equipamento era constituído de duas placas em acrílico com 10,4 cm de largura; 26,8 cm de comprimento e 1,0 cm de espessura em suas faces anterior e posterior e uma placa com 1,0 cm de espessura e cinco placas com 0,5 cm de espessura, que constituíram a parte interna do leito, recortadas “em U” de modo a fornecerem o formato adequado para montagem de leito fluidizado de seção retangular. A distância entre a placa alimentadora de corrente e o contra-eletrodo era então definida na montagem do reator, de acordo com o número de placas de 0,5 cm de espessura que eram utilizadas (1 placa = 1,5 cm; 2 placas = 2,0 cm; ...).

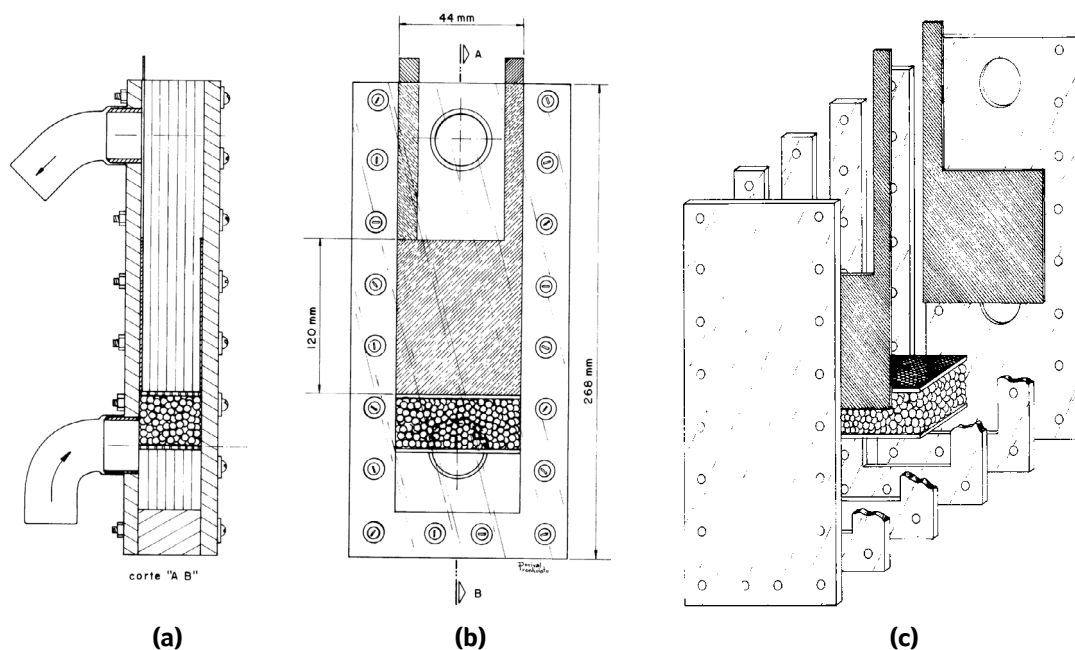


Figura 2 - Vistas (a) lateral e (b) anterior do reator eletroquímico, com as dimensões das placas alimentadora de corrente e contra-eletrodo e (c) detalhamento dos componentes internos do reator, incluindo o leito de esferas de polietileno na região de entrada do fluido.

As dimensões da placa alimentadora de corrente e do contra-eletrodo eram iguais: 44 mm de largura e 120 mm de altura, sendo a placa alimentadora de corrente (catodo) em cobre e o contra-eletrodo (anodo) em Pb/PbO₂.

O leito de partículas, para atuar como compartimento catódico, encontrava-se em contato direto com a placa alimentadora de corrente, sendo constituído por partículas de cobre na forma de cilindros equiláteros de 1 mm.

Para garantir distribuição uniforme do fluido no interior do leito, após a entrada e antes de atingir a região de leito propriamente dita, o eletrólito passa por uma região de vazio (“pleno”), seguida por um meio poroso constituído por esferas de polietileno, com 2,0 mm de diâmetro, fixado por 2 telas rígidas - Fig. 2(c).

2.2 Métodos

2.2.1 Planejamento dos experimentos

Inicialmente, os experimentos foram planejados para a utilização de um Planejamento Composto Central (PCC) ortogonal, com 4 fatores ($k = 4$), sendo as variáveis independentes a dis-

tância entre alimentador de corrente e contra-eletródo (D), a corrente aplicada ao sistema (I), a concentração de cobre (C_{Cu}) e a concentração de ácido sulfúrico ($C_{ác}$).

Pelas características construtivas do reator, descritas no item anterior, era necessário que a variação da distância (D) fosse sempre igual. Para que o planejamento fosse ortogonal, então, o planejamento envolveu a realização de 12 pontos centrais.

As respostas a serem avaliadas foram a Eficiência de Corrente (EC) e o Consumo Energético Específico (CEE).

Os valores assumidos pelas variáveis (originais e codificados) encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores assumidos pelas variáveis.

| Variável | Valores codificados | | | | |
|-------------------------------|---------------------|------|------|------|------|
| | -2 | -1 | 0 | 1 | 2 |
| Distância (cm) | 1,50 | 2,00 | 2,50 | 3,00 | 3,50 |
| Corrente (A) | 4,0 | 5,0 | 6,0 | 7,0 | 8,0 |
| Concentração de cobre (g/L) | 0,20 | 0,65 | 1,10 | 1,55 | 2,00 |
| Concentração de ácido (mol/L) | 0,10 | 0,30 | 0,50 | 0,70 | 0,90 |

2.2.2 Procedimento experimental

De acordo com o planejado para cada experimento, preparava-se o eletrólito com as adequadas concentrações de cobre e ácido sulfúrico, preenchia-se o reator com massa conhecida de partículas até que o leito atingisse 8,50 cm de altura (em repouso); a bomba era acionada e a vazão ajustada para que a altura do leito fluidizado se igualasse à da placa alimentadora de corrente (12,0 cm). Iniciava-se, então, o fornecimento de corrente (também no valor determinado pelo planejamento) por um período de 30 minutos, ao longo dos quais os valores da diferença de potencial (V) no reator eram registrados a intervalos regulares de tempo. Seguiam-se a desmontagem do reator e a secagem das partículas do

leito até massa constante, tendo-se, portanto, a massa de cobre depositada (massa final - massa inicial = Δm).

2.3 Tratamento dos dados

2.3.1 Obtenção dos valores de Eficiência de Corrente e Consumo Energético Específico

A eficiência de corrente de uma reação de eletrodeposição é definida pela razão entre massa depositada real e massa que seria depositada se toda a corrente aplicada ao sistema fosse utilizada nessa reação (dada pela Lei de Faraday). Assim, o valor da Eficiência de Corrente em cada experimento foi obtido com a utilização da Eq. 1:

$$EC = \frac{100 \cdot z_i \cdot F \cdot \Delta m}{M_i \cdot I \cdot \Delta t} \quad (1)$$

onde EC = Eficiência de Corrente (%); z_i = número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica (2 para o íon Cu_{+2}); F = constante de Faraday (96487 A.s.mol⁻¹); Δm = massa depositada no intervalo de tempo Δt (g); I = corrente aplicada ao sistema (A); M_i = massa iônica da espécie i (63,546 g.mol⁻¹ para o íon cobre); Δt = intervalo de tempo em que corrente foi aplicada ao sistema (s).

O Consumo Energético Específico (CEE) é dado pela quantidade de energia consumida para depositar uma unidade de massa do metal. Assim:

$$CEE = \frac{2,778 \times 10^{-4} \cdot V \cdot I \cdot \Delta t}{\Delta m} = \frac{84,361 \cdot V}{EC} \quad (2)$$

onde CE = Consumo Energético Específico (kW.h.kg⁻¹) e V = valor médio da diferença de potencial no reator durante o experimento (V).

2.3.2 Ajuste das respostas EC e CEE como função das variáveis estudadas

Uma vez tendo-se obtido as respostas desejadas para cada experimento planejado, o uso do Planejamento Composto Central permite a obtenção de polinômios do tipo:

$$Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k (\beta_0 X_j) + \sum_{j=1}^k \left[\beta_{jj} (X_j^2 - \bar{X}_j^2) + \sum_{j < p}^k (\beta_{jp} X_j X_p) \right] \quad (3)$$

onde Y é a variável dependente (resposta); β_j e β_{jj} são os coeficientes da equação; k é o número de fatores (4 nesse trabalho); os X_j representam as variáveis independentes e \bar{X}_j é o valor médio para X_j .

Uma vez que se tenham obtido as respostas EC e CEE para cada experimento, seguindo o determinado no planejamento dos experimentos, é possível obter-se os coeficientes (β) da equação de ajuste proposta e avaliação de sua significância, bem como da significância do ajuste da equação aos dados experimentais. Para a obtenção dos coeficientes foi utilizado o método dos mínimos quadrados; a significância dos coeficientes obtidos foi avaliada mediante os testes t e F, enquanto a significância do ajuste baseou-se no teste F e coeficiente de correlação múltipla (R^2). Nessa etapa do tratamento dos dados foi utilizado o software STATISTICA®.

2.3.3 Obtenção de condições de operação que minimizem o Consumo Energético Específico utilizando-se Análise de Cristas

Uma descrição detalhada dessa técnica pode ser obtida em Myers; Montgomery; Anderson-Cook (2016), sendo fornecida aqui apenas uma descrição geral.

Esse método é usado para encontrar o mínimo (ou máximo) absoluto do valor da resposta ajustada (Y) em esferas de raio variável R_i ($i = 1, 2, \dots$) centralizadas no ponto $(X_1, X_2, \dots, X_k) = (0, 0, \dots, 0)$ e contidas no interior da região experimental.

O objetivo é encontrar o valor de resposta mínimo (ou máximo) tanto quanto os valores de X_1, X_2, \dots, X_k que o fornecem.

Assumindo-se que o modelo ajustado é de segunda ordem – como mostrado na Eq. 3 – e é expresso na forma matricial mostrada na Eq. 4:

$$Y = \beta_0 + X'b + X'BX \quad (4)$$

onde X é a matriz coluna formada pelas variáveis X_j ; o índice “ ’ ” indica a transposição da matriz, e b e B são as matrizes de coeficientes apresentadas a seguir.

$$b = \begin{bmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \vdots \\ \beta_k \end{bmatrix} \quad e \quad B = \begin{bmatrix} \beta_{11} & \beta_{12}/2 & \dots & \beta_{1k}/2 \\ \beta_{12}/2 & \beta_{22} & \dots & \beta_{2k}/2 \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \beta_{1k}/2 & \beta_{2k}/2 & \dots & \beta_{kk} \end{bmatrix}$$

Restringe-se a busca do ponto ótimo aos pontos situados no contorno da esfera de raio R, ou seja, restringimos nossa busca para encontrar as variáveis que otimizem Y sujeitas à condição:

$$\sum_{j=1}^k X_j^2 = R^2 \quad (5)$$

Uma vez encontradas essas coordenadas para um dado R, varia-se o valor de R e repete-se o procedimento. Repetindo-se o procedimento pela escolha de diferentes valores de R e traçando-se gráficos de Y em função de R e de X_1, X_2, \dots, X_k em função de R, visualizam-se os valores de mínimo (ou máximo) Y para várias distâncias do ponto central.

A fim de se minimizar a expressão para Y dada pela Eq.4 sujeita à restrição dada na Eq. 5, utilizando-se de multiplicador de Lagrange (μ), obtém-se:

$$(B - \mu \cdot I) \cdot X = -\frac{b}{2} \quad (6)$$

Arbitra-se um valor para μ e, utilizando-se a Eq. 6, obtém-se os valores de X_1, X_2, \dots, X_k , que são utilizados nas Eq. 4) e 5 para obtenção dos valores de Y e R, respectivamente.

A fim de que se assegure a obtenção de mínimos locais, os valores escolhidos para μ devem ser menores que a menor raiz característica de B, dadas pelas raízes da Eq. 7:

$$|B - \lambda \cdot I| = 0 \quad (7)$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Eficiência de Corrente e Consumo Energético Específico

Na Tabela 2 encontram-se os valores obtidos de Eficiência de Corrente e Consumo Energético Específico para cada experimento planejado, realizados em ordem aleatória.

Pode-se observar, nesta Tabela, que a Eficiência de Corrente variou entre 41,50% e 82,18%, o que permite perceber a importância das condições operacionais sobre os resultados de EC e, ainda, que é possível minimizar a fração da corrente que é direcionada para outras reações que não a de eletrodeposição, como a de formação de hidrogênio pela eletrólise da água ou mesmo para perdas por efeito Joule.

Em relação ao Consumo Energético Específico, os valores mínimo e máximo obtidos foram, respectivamente, 2,461 e 4,627 kW.h.kg⁻¹. Novamente, as condições operacionais mostraram-se determinantes em relação a essa resposta, tendo-se como consumo energético mínimo para cada kg de cobre depositado um valor de 53% em relação ao consumo máximo.

Tabela 2 - Resultados obtidos para Eficiência de Corrente e Consumo Energético Específico em cada experimento.

| Experimento | D (cm) | I (A) | C _{cu} (g/l) | C _{ac} (mol/L) | EC (%) | CEE (kW.h.kg ⁻¹) |
|-------------|--------|-------|-----------------------|-------------------------|--------|------------------------------|
| 1 | 2,0 | 5,0 | 0,65 | 0,30 | 78,28 | 2,603 |
| 2 | 3,0 | 5,0 | 0,65 | 0,30 | 52,64 | 3,814 |
| 3 | 2,0 | 7,0 | 0,65 | 0,30 | 74,95 | 2,862 |
| 4 | 3,0 | 7,0 | 0,65 | 0,30 | 58,57 | 3,679 |
| 5 | 2,0 | 5,0 | 1,55 | 0,30 | 59,05 | 3,183 |
| 6 | 3,0 | 5,0 | 1,55 | 0,30 | 41,50 | 4,627 |
| 7 | 2,0 | 7,0 | 1,55 | 0,30 | 67,97 | 2,899 |
| 8 | 3,0 | 7,0 | 1,55 | 0,30 | 59,05 | 3,384 |
| 9 | 2,0 | 5,0 | 0,65 | 0,70 | 78,28 | 2,461 |
| 10 | 3,0 | 5,0 | 0,65 | 0,70 | 62,08 | 3,113 |
| 11 | 2,0 | 7,0 | 0,65 | 0,70 | 82,18 | 2,489 |
| 12 | 3,0 | 7,0 | 0,65 | 0,70 | 73,75 | 2,819 |
| 13 | 2,0 | 5,0 | 1,55 | 0,70 | 56,69 | 3,185 |
| 14 | 3,0 | 5,0 | 1,55 | 0,70 | 49,94 | 3,649 |
| 15 | 2,0 | 7,0 | 1,55 | 0,70 | 72,54 | 2,650 |
| 16 | 3,0 | 7,0 | 1,55 | 0,70 | 62,18 | 3,120 |
| 17 | 1,5 | 6,0 | 1,10 | 0,50 | 77,61 | 2,474 |
| 18 | 3,5 | 6,0 | 1,10 | 0,50 | 49,21 | 3,948 |
| 19 | 2,5 | 4,0 | 1,10 | 0,50 | 56,52 | 3,260 |
| 20 | 2,5 | 8,0 | 1,10 | 0,50 | 72,12 | 2,798 |
| 21 | 2,5 | 6,0 | 0,20 | 0,50 | 73,95 | 2,944 |
| 22 | 2,5 | 6,0 | 2,00 | 0,50 | 60,45 | 3,171 |
| 23 | 2,5 | 6,0 | 1,10 | 0,10 | 57,08 | 4,013 |
| 24 | 2,5 | 6,0 | 1,10 | 0,90 | 62,70 | 2,964 |
| 25 | 2,5 | 6,0 | 1,10 | 0,50 | 62,70 | 3,094 |
| 26 | 2,5 | 6,0 | 1,10 | 0,50 | 58,20 | 3,273 |
| 27 | 2,5 | 6,0 | 1,10 | 0,50 | 65,80 | 2,940 |
| 28 | 2,5 | 6,0 | 1,10 | 0,50 | 62,14 | 3,067 |
| 29 | 2,5 | 6,0 | 1,10 | 0,50 | 64,11 | 2,979 |
| 30 | 2,5 | 6,0 | 1,10 | 0,50 | 65,80 | 2,995 |
| 31 | 2,5 | 6,0 | 1,10 | 0,50 | 63,55 | 3,048 |
| 32 | 2,5 | 6,0 | 1,10 | 0,50 | 60,73 | 3,246 |
| 33 | 2,5 | 6,0 | 1,10 | 0,50 | 63,26 | 3,126 |
| 34 | 2,5 | 6,0 | 1,10 | 0,50 | 62,42 | 3,150 |
| 35 | 2,5 | 6,0 | 1,10 | 0,50 | 62,70 | 3,120 |
| 36 | 2,5 | 6,0 | 1,10 | 0,50 | 58,49 | 3,323 |

A fim de se mensurar os custos energéticos para esses valores de Consumo Energético Específico, verificou-se, em uma das distribuidoras de energia do estado de São Paulo (ENEL, 2019), que os valores somados da Tarifa do Uso do Sistema de Distribuição (TUSD) e da Tarifa de Energia (TE) para classe B3, em agosto de 2019, eram de R\$ 0,51559/kW.h. Assim, considerando-se *unicamente o custo de energia elétrica*, o custo para recuperação de um quilograma de cobre metáli-

co seria de R\$ 1,269 para CEE de 2,461 kW.h.kg⁻¹ e de R\$ 2,386 quando CEE é 4,627 kW.h.kg⁻¹.

Baseando-se em cotação internacional, o valor do quilograma de cobre (grau A) em agosto de 2019 era de cerca de R\$ 23,50 (utilizando-se R\$ 4,1565/US\$). Ainda que se saiba que há vários outros custos a serem considerados, é notável o baixo custo de energia em relação ao valor do produto recuperado. Adicionalmente, é extremamente relevante que se considere que a recuperação do metal está aliada ao tratamento de um rejeito.

Tonini et al. (2013) obtiveram, para a eletrodeposição de cobre em reator de leito fluidizado em configuração semelhante, valores de Eficiência de Corrente entre 35 e 91% e de Consumo Energético Específico entre 2,5 e 9,1 kW.h.kg⁻¹.

3.2 Obtenção das respostas Eficiência de Corrente e Consumo Energético Específico como função das variáveis estudadas

Utilizando-se a técnica de minimização de quadrados, foram estimados os coeficientes para equação de segunda ordem do tipo:

$$Y = \beta_0 + \beta_1.D + \beta_2.I + \beta_3.C_{cu} + \beta_4.C_{\acute{a}c} + \beta_{11}.(D^2 - \bar{D}^2) + \beta_{22}.(I^2 - \bar{I}^2) + \beta_{33}.(C_{cu}^2 - \bar{C}_{cu}^2) + \beta_{44}.(C_{\acute{a}c}^2 - \bar{C}_{\acute{a}c}^2) + \beta_{12}.D.I + \beta_{13}.D.C_{cu} + \beta_{14}.D.C_{\acute{a}c} + \beta_{23}.I.C_{cu} + \beta_{24}.I.C_{\acute{a}c} + \beta_{34}.C_{cu}.C_{\acute{a}c} \quad (8)$$

onde Y corresponde à resposta desejada (EC ou CEE).

Os coeficientes obtidos (β), bem como os respectivos erros-padrões, testes t de Student, e níveis de significância encontram-se na Tabela 2.

É possível verificar, na Tabela 3, nos valores de nível de significância referentes à resposta Eficiência

de Corrente, que os coeficientes β_{11} , β_{22} , β_{44} , β_{24} e β_{34} apresentam níveis de significância elevados (maiores que os 6,5% adotados), podendo, portanto, serem retirados da equação ajustada.

Assim, a equação empírica que relaciona eficiência de corrente às variáveis estudadas (em sua forma codificada) é apresentada na Eq. 9.

$$EC = 62,73 - 6,96.D + 4,33.I - 4,95.C_{cu} + 2,37.C_{\acute{a}c} + 1,29.C_{cu}^2 + 1,38.D.I + 1,44.D.C_{cu} + 1,67.D.C_{\acute{a}c} + 2,27.I.C_{cu} \quad (9)$$

Já para a resposta Consumo Energético Específico, apresentaram níveis de significância elevados os coeficientes β_{11} , β_{22} , β_{33} , β_{13} , β_{24} e β_{34} , que

foram retirados da equação ajustada. A Eq. 10 apresenta CEE como função das variáveis independentes em sua forma codificada.

$$CE = 3,09 + 0,37.D - 0,15.I + 0,14.C_{cu} - 0,23.C_{\acute{a}c} + 0,09.C_{\acute{a}c}^2 - 0,10.D.I - 0,13.D.C_{\acute{a}c} - 0,15.I.C_{cu} \quad (10)$$

A Tabela 4 traz o quadro de análise de variância para o ajuste das Eq. 9 e 10, junto com o coeficiente de correlação múltipla ao quadra-

do (R^2) e os valores calculado (F_c) e tabelado (F_t) da distribuição F - nível de significância de 0,01%.

Tabela 3 - Coeficientes estimados para Eficiência de Corrente e Consumo Energético Específico para equação de segunda ordem - Eq. 9.

| Coeficiente | Eficiência de Corrente | | | | Consumo Energético Específico | | | |
|--------------|------------------------|---------------|--------------|------------------------|-------------------------------|---------------|--------------|------------------------|
| | Valor estimado | Desvio padrão | t de Student | Nível de significância | Valor estimado | Desvio padrão | t de Student | Nível de significância |
| β_0 | 63,59 | 0,54 | 117,76 | 0 | 3,15 | 0,03 | 105,00 | 0 |
| β_1 | -6,96 | 0,54 | -12,81 | 0 | 0,37 | 0,03 | 12,45 | 0 |
| β_2 | 4,33 | 0,54 | 7,97 | 0 | -0,15 | 0,03 | -5,16 | 0 |
| β_3 | -4,95 | 0,54 | -9,11 | 0 | 0,14 | 0,03 | 4,67 | 0,0001 |
| β_4 | 2,37 | 0,54 | 4,36 | 0,0003 | -0,23 | 0,03 | -7,99 | 0 |
| β_{11} | 0,38 | 0,47 | 0,81 | 0,4275 | 0,02 | 0,03 | 0,62 | 0,5393 |
| β_{22} | 0,61 | 0,47 | 1,29 | 0,2112 | -0,03 | 0,03 | -1,15 | 0,2645 |
| β_{33} | 1,33 | 0,47 | 2,82 | 0,0107 | -0,02 | 0,03 | -0,87 | 0,3944 |
| β_{44} | -0,50 | 0,47 | -1,05 | 0,3047 | 0,09 | 0,03 | 3,33 | 0,0033 |
| β_{12} | 1,38 | 0,67 | 2,07 | 0,0514 | -0,10 | 0,04 | -2,88 | 0,0091 |
| β_{13} | 1,44 | 0,67 | 2,17 | 0,0424 | -0,01 | 0,04 | -0,25 | 0,8020 |
| β_{14} | 1,67 | 0,67 | 2,51 | 0,0206 | -0,13 | 0,04 | -3,53 | 0,0021 |
| β_{23} | 2,27 | 0,67 | 3,42 | 0,0027 | -0,15 | 0,04 | -4,23 | 0,0004 |
| β_{24} | 0,91 | 0,67 | 1,37 | 0,1856 | 0 | 0,04 | -0,13 | 0,9008 |
| β_{34} | -1,13 | 0,67 | -1,70 | 0,1051 | 0,04 | 0,04 | 1,01 | 0,3224 |

Tabela 4 - Análise de variância para o ajuste das Eq. 9 e 10.

| | Eq. 9 | | | Eq. 10 | | |
|----------------------|--------------------|--------------------|----------------|--------------------|--------------------|----------------|
| | Soma dos quadrados | Graus de liberdade | Quadrado médio | Soma dos quadrados | Graus de liberdade | Quadrado médio |
| Ajuste | 2579,42 | 9 | 286,60 | 6,65 | 8 | 0,83 |
| Resíduo | 206,71 | 26 | 7,95 | 0,51 | 27 | 0,02 |
| TOTAL | 2786,12 | 35 | ... | 7,16 | 35 | ... |
| 0,54 | -9,11 | 0 | 0,14 | 0,03 | 4,67 | 0,0001 |
| R² | 0,9258 | | | 0,9292 | | |
| F_c | 36,05 | | | 44,33 | | |
| F_t | 4,64 | | | 4,76 | | |

Como pode ser visto na Tabela 3, em ambas as correlações –Eq. 9 e 10– o valor do teste F calculado foi superior ao tabelado para um nível de significância do ajuste de 99,9% (ou $\alpha = 0,001$). Em ambos os casos, também, o valor do coeficiente de correlação múltipla ao quadrado (R^2) foi superior a 0,92, o que implica em boa qualidade do ajuste dos pontos experimentais.

Ao se estimar, pela Eq. 9, o valor de EC para as condições em que os experimentos foram realizados, a maior diferença apresentada entre o valor predito e o valor estimado foi de 8,39%. No

caso da Eq. 10, a máxima diferença entre valor de CEE predito e estimado foi de 7,04%.

Foram também analisados gráficos de distribuição de resíduos, que se mostraram aleatoriamente distribuídos, corroborando a validade preditiva do modelo.

No que concerne à influência das variáveis sobre as respostas EC e CEE, pode-se verificar, nas Eq. 9 e 10, que todas as variáveis estudadas mostram ter influência significativa sobre ambas as respostas. Em termos lineares, todas as variáveis

apresentaram influência sobre EC e CEE, enquanto em termos quadráticos apenas a concentração de cobre mostrou-se influente no caso da Eficiência de Corrente, enquanto apenas o termo quadrático relacionado à concentração de ácido em solução mostrou-se significativo no caso do Consumo Energético Específico.

Pode-se observar, nas Eq. 9 e 10, que não é possível analisar a influência direta de nenhuma das variáveis sobre as respostas estudadas, uma vez que todas elas se encontram envolvidas em interações com outras variáveis.

Tanto para EC como para CEE, o efeito das variáveis densidade de corrente e concentração de ácido dependem do nível assumido pela variável distância, o mesmo ocorrendo entre densidade de corrente e concentração de cobre. E, para a Eficiência de Corrente, ainda há uma interação entre distância e concentração de cobre.

3.3 Avaliação do efeito das variáveis utilizando-se superfícies de resposta

Visando melhor visualização do comportamento das respostas Eficiência de corrente (EC) e Consumo Energético Específico (CEE) em função das variáveis estudadas, foram traçadas superfícies de resposta baseadas nas Eq. 9 e 10.

Para visualização do efeito previsto ao se alterarem os valores das variáveis independentes, um grande número de superfícies foi traçado, fixando-se o valor de duas delas e variando-se os valores das outras duas entre o mínimo e máximo (-2 a 2) utilizados nos experimentos.

Exemplos das superfícies traçadas para a resposta Eficiência de Corrente –Eq. 9 – podem ser vistos na Fig. 3, sendo encontradas na Fig. 4 algumas das superfícies obtidas para o Consumo Energético Específico utilizando-se a Eq. 10.

3.3.1 Distância entre alimentador de corrente e contra-eletrodo (D)

Como descrito no item 2.1, a variação da distância D se deu pela adição, ou não, de placas quando da montagem do reator, ou seja, está se tratando, nesse caso, da variação da espessura do reator e, conseqüentemente, do volume total de partículas.

O aumento nessa variável, na maior parte das condições estudadas, ocasionou a diminuição na Eficiência de Corrente, como pode ser visto nas Fig. 3 (b) e (f). Esse comportamento deve estar relacionado à presença de regiões de dissolução (anódicas) no interior do leito de partículas, cujo efeito se acentua à medida que a espessura do leito aumenta, como já determinado por Coeuret (1980).

Uma exceção a essa tendência ocorreu quando as três variáveis restantes apresentavam seu valor mais elevado, como pode ser visto na Fig. 3(a). Imagina-se que, ao se combinar abundância de íons cobre disponíveis para reação, alta densidade de corrente e elevada condutividade do eletrólito advinda da alta concentração de ácido, é possível diminuir a presença ou o efeito dessas zonas de dissolução.

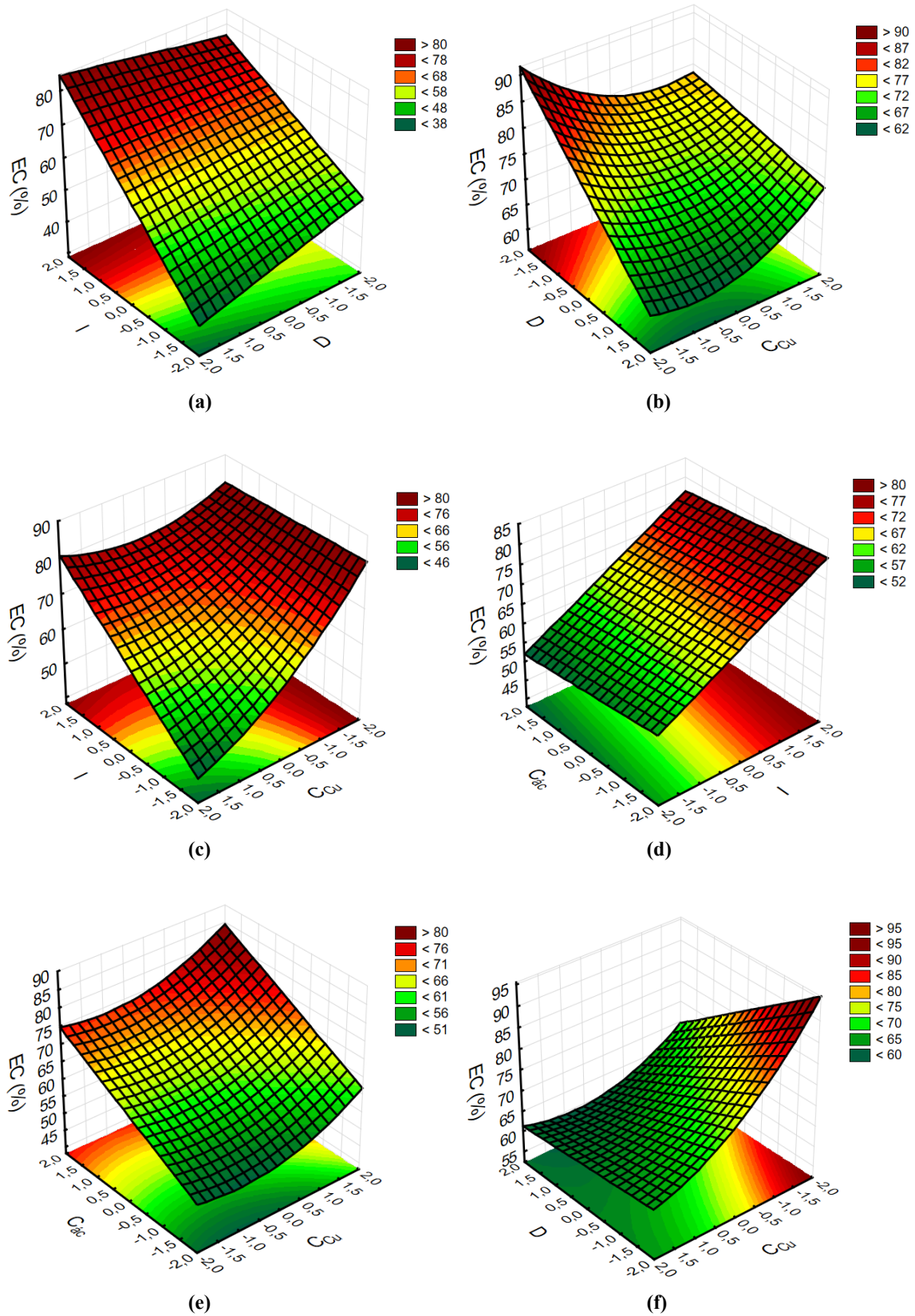


Figura 3 - Eficiência de Corrente como função das variáveis independentes codificadas, com (a) $C_{cu} = C_{ac} = 2$; (b) $I = 2$; $C_{ac} = 0$; (c) $C_{ac} = 2$; $D = 0$; (d) $C_{cu} = 2$; $D = -2$; (e) $I = 2$; $D = 2$ e (f) $C_{ac} = 2$; $I = 0$.

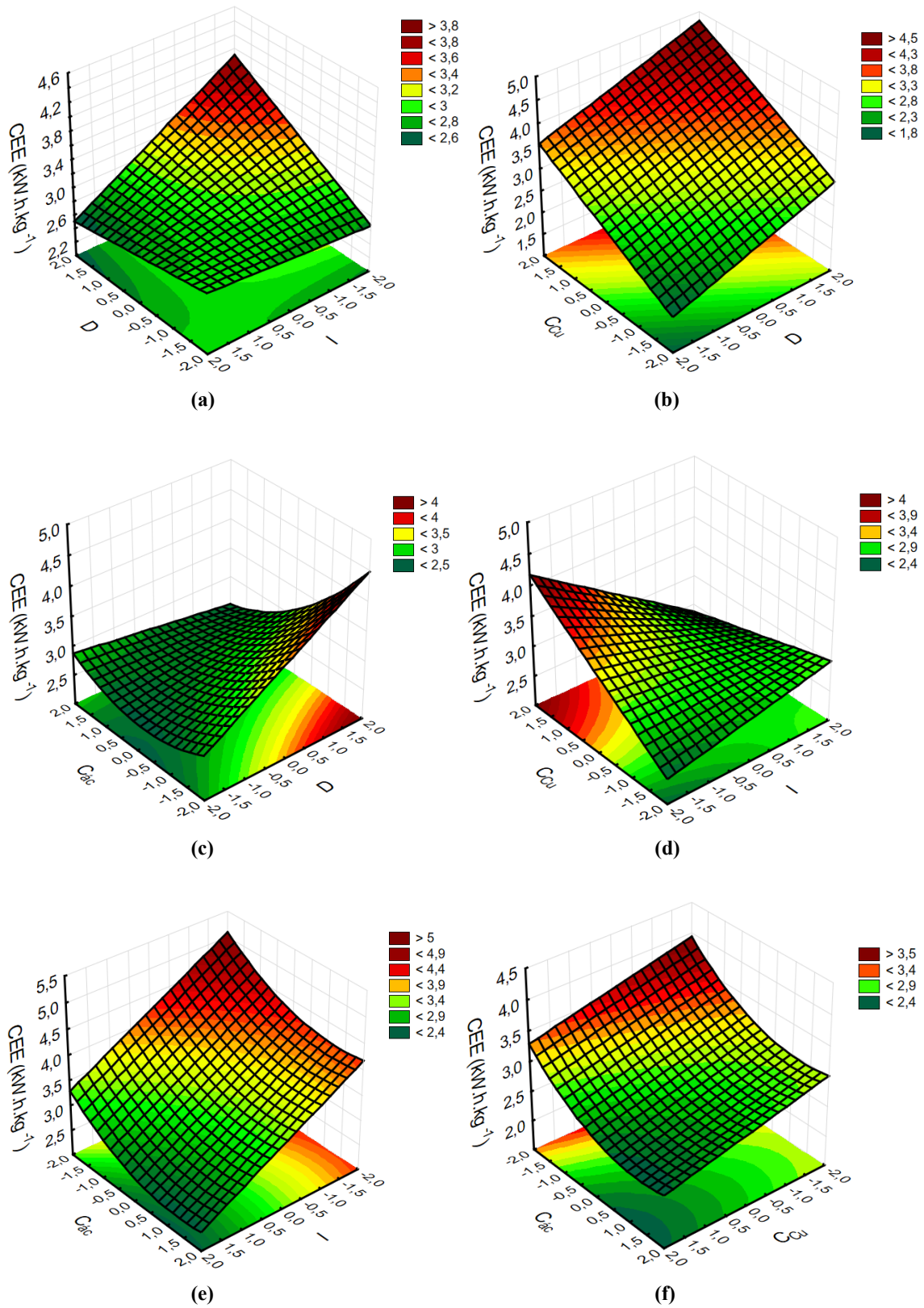


Figura 4 - Consumo Energético Específico como função das variáveis independentes codificadas, com (a) $C_{Cu} = 0$; $C_{ac} = 2$; (b) $l = -2$; $C_{ac} = 2$; (c) $C_{Cu} = 0$; $l = 2$; (d) $C_{ac} = 2$; $D = 0$; (e) $C_{Cu} = 2$; $D = 0$ e (f) $D = 0$; $l = 2$.

No que concerne ao Consumo Energético Específico o qual, conforme Eq. 2, é diretamente proporcional à diferença de potencial na célula e inversamente proporcional à Eficiência de Corrente, observou-se, na maior parte dos casos, o aumento de CEE com o aumento da distância D – Fig. 4(b), pelas razões já apontadas para a diminuição da EC.

A exceção, no caso do Consumo Energético, é a combinação de corrente aplicada e concentração e ácido em seus valores máximos – Fig. 4(a) e (c); para essa condição, aumentar a espessura do leito leva a uma diminuição do Consumo Energético, possivelmente em decorrência do aumento da Eficiência de Corrente para essa condição, aliado a uma diminuição na diferença de potencial decorrente do aumento da condutividade do eletrólito pela adição de ácido.

3.3.2 Corrente aplicada ao reator (I)

Ao se avaliar a Eficiência de Corrente de um reator, como citado no item 2.3.1, determina-se quanto da corrente aplicada foi efetivamente direcionada para a reação desejada, nesse caso, a eletrodeposição do cobre.

O efeito de se aumentar a corrente I , na faixa de valores estudados nesse trabalho, foi, tipicamente, favorável, levando a um aumento na Eficiência de Corrente e à diminuição do Consumo Energético Específico, como pode ser observado nas Fig. 3(a); (d) e 4(e). Esse efeito é explicado pelo fato de que o aumento da corrente aplicada leva à diminuição das zonas de dissolução no interior do leito, como já observado por Ruotolo e Gubulin (2005) em eletrodo poroso de carbono vítreo.

Na Fig. 3(c), pode-se verificar que, quando a concentração de íons cobre é baixa, aliada a uma elevada concentração de ácido e espessura do leito de média para baixa, essa tendência não se mantém, ou seja, o aumento em I leva à diminuição de EC (de maior ou menor intensidade). Esse

comportamento pode ser atribuído ao fato de haver uma menor disponibilidade de íons cobre disponíveis para reação, ao mesmo tempo que se tem, pela alta concentração de ácido, muitos íons hidrogênio disponíveis, favorecendo, então, a utilização de parte da corrente aplicada na reação de formação de gás hidrogênio.

Em virtude da proporcionalidade inversa entre EC e CEE, para essa combinação de C_{Cu} baixa, $C_{ác}$ alta e baixos valores de D , observou-se que o aumento da corrente leva ao aumento do Consumo Energético Específico, como pode ser visto nas Fig. 4 (a) e (d).

3.3.3 Concentração de ácido sulfúrico ($C_{ác}$)

O efeito de aumentar a concentração de ácido sulfúrico foi benéfico tanto em relação à Eficiência de Corrente, aumentando-a, como em relação ao Consumo Energético Específico, diminuindo-o, em quase todas as condições operacionais estudadas, o que pode ser visto nas Fig. 3(e), 4(e) e 4(f).

Na Fig. 3(d), em que $D = -2$, e na Fig. 4(c), encontram-se exemplos da única condição experimental em que o aumento da concentração de ácido não leva ao aumento de EC e diminuição de CEE: quando foi utilizado o menor valor da distância D , ou seja, menor espessura do reator.

A diminuição na diferença de potencial (V) com o aumento da condutividade do eletrólito como consequência da elevada concentração de ácido leva a um menor CEE, o que explica o comportamento observado na maior parte das condições estudadas. Outros trabalhos também relacionaram o aumento da condutividade da solução ao aumento de CEE e EC, apontando que a diminuição na diferença da condutividade entre partículas e solução leva a uma melhor distribuição de corrente e potencial no interior do leito, diminuindo a presença de zonas de dissolução (VOLKMAN, 1979; TONINI; RUOTOLO, 2017).

Contudo, quando a distância D é pequena, a elevação da condutividade do eletrólito não teve efeito significativo na diminuição da queda de potencial, e prevaleceu o efeito deletério sobre EC de aumentar a concentração de ácido nessa configuração do reator.

3.3.4 Concentração de íons cobre (C_{Cu})

Ao se observar, nas superfícies de resposta, o efeito da concentração de cobre em solução sobre a Eficiência de Corrente e o Consumo Energético Específico, nota-se que, mesmo diminuindo-se a concentração de cobre, na maior parte das condições avaliadas, a Eficiência de Corrente aumenta – Fig. 3(c) e (e) – e o Consumo Energético diminui – Fig. 4(b).

Esses resultados indicam que, na faixa de concentração avaliada, há pouco efeito de limitação de transferência de massa associada à baixa concentração dos íons cobre, possivelmente pelo uso do eletrodo particulado, com elevados coeficientes de transferência de massa e área superficial.

Os efeitos da limitação pela baixa concentração de cobre só foram observados quando foram utilizados valores elevados de corrente no reator. Nesse caso, ao se diminuir a concentração de cobre houve aumento do Consumo Energético Específico – Fig. 4(d) e (f). Para a Eficiência de Corrente, a combinação de corrente elevada com distâncias acima dos valores médios – Fig. 3(b) e (e) – faz com que a diminuição da concentração de cobre leve a menores valores de Eficiência de Corrente.

3.4 Obtenção das condições operacionais que minimizam o Consumo Energético Específico usando-se Análise de Cristas

Lembrando-se que, em uma situação real, no decorrer do processo de eletrodeposição a concen-

tração do íon metálico não permanece constante no eletrólito, mas decresce com o tempo, optou-se pela utilização de duas condições extremas ($C_{Cu} = -2$ e $C_{Cu} = 2$) a fim de se obter os valores de distância (D), corrente (I) e concentração de ácido sulfúrico ($C_{ác}$) que fornecessem o mínimo consumo energético para cada um dos dois níveis de concentração de íons cobre presentes.

A escolha pela otimização do Consumo Energético Específico se deu pelo fato de ser, dentre as duas respostas estudadas, a mais diretamente relacionada aos custos operacionais, já que fornece diretamente a quantidade de energia elétrica consumida no reator por unidade de massa de metal recuperado.

3.4.1 Análise de cristas para $CCu = -2$

Temos, pela Eq. 10, para $CCu = -2$:

$$CE = 2,82 + 0,37.D + 0,15.I - 0,23.C_{ác} + 0,09.C_{ác}^2 - 0,10.D.I - 0,13.D.C_{ác} - 0,15.I.C_{Cu} \quad (11)$$

Assim, segundo a técnica apresentada no item 2.3.3, as matrizes B e b são as mostradas a seguir.

$$b = \begin{bmatrix} 0,37 \\ 0,15 \\ -0,23 \end{bmatrix} \text{ e } B = \begin{bmatrix} 0 & -0,050 & -0,065 \\ -0,050 & 0 & 0 \\ -0,065 & 0 & 0,090 \end{bmatrix}$$

Com a utilização da Eq. 7, as seguintes raízes características da matriz B são obtidas: $\lambda_1 = 0,1263$; $\lambda_2 = 0,0281$ e $\lambda_3 = -0,0670$; e, usando-se a Eq. 6:

$$\begin{bmatrix} -\mu & -0,050 & -0,065 \\ -0,050 & -\mu & 0 \\ -0,065 & 0 & 0,090 - \mu \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} D \\ I \\ C_{ác} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -0,185 \\ -0,075 \\ 0,115 \end{bmatrix}$$

Obtêm-se, então, as Eq. 12 a 14:

$$D = (0,184.\mu^5 - 0,029.\mu^4 + 0,00020.\mu^3 + 9,83.10^{-5}.\mu^2 - 0,537.10^{-5}.\mu + 0,835.10^{-7}) / (\mu^3 - 0,0875.\mu^2 - 0,00679.\mu + 0,000238)^2 \tag{12}$$

$$I = (0,077.\mu^5 - 0,023.\mu^4 + 0,00104.\mu^3 + 1,175.10^{-4}.\mu^2 - 0,478.10^{-5}.\mu + 0,315.10^{-7}) / (\mu^3 - 0,0875.\mu^2 - 0,00679.\mu + 0,000238)^2 \tag{13}$$

$$C_{\acute{a}c} = (-0,118.\mu^5 - 0,00141.\mu^4 + 0,0024.\mu^3 + 0,1108.10^{-5}.\mu^2 - 0,6705.10^{-5}.\mu + 0,137.10^{-6}) / (\mu^3 - 0,0875.\mu^2 - 0,00679.\mu + 0,000238)^2 \tag{14}$$

A Tabela 5 mostra as várias respostas obtidas para diferentes valores de μ menores que -0,0670 (valor da menor raiz característica da matriz B). Como já citado, esse limite deve ser utilizado quando se deseja garantir que as respostas obtidas sejam de fato as respostas mí-

nimas para cada valor de R (distância do centro) utilizado.

Nessa Tabela 5, os valores de D, I e $C_{\acute{a}c}$ foram calculados, respectivamente, pelas Eq. 12, 13 e 14; o valor de consumo energético (CEE) foi calculado pela Equação 11, sendo $R = \sqrt{D^2 + I^2 + C_{\acute{a}c}^2}$.

Tabela 5 - Análise de cristas para $C_{cu} = -2$.

| μ | D | I | $C_{\acute{a}c}$ | R | CEE (kW.h/kg) |
|---------|--------|--------|------------------|-------|---------------|
| -0,12 | -2,328 | -1,653 | -0,147 | 2,859 | 1,300 |
| -0,125 | -2,146 | -1,511 | -0,089 | 2,626 | 1,456 |
| -0,129 | -2,021 | -1,413 | -0,051 | 2,467 | 1,559 |
| -0,1295 | -2,006 | -1,402 | -0,046 | 2,448 | 1,571 |
| -0,1297 | -2,000 | -1,397 | -0,044 | 2,440 | 1,576 |
| -0,1298 | -1,999 | -1,397 | -0,044 | 2,439 | 1,577 |
| -0,1347 | -1,867 | -1,293 | -0,005 | 2,271 | 1,681 |
| -0,1547 | -1,484 | -0,997 | 0,096 | 1,790 | 1,961 |
| -0,1747 | -1,239 | -0,810 | 0,148 | 1,488 | 2,124 |
| -0,1947 | -1,068 | -0,681 | 0,176 | 1,279 | 2,230 |
| -0,2147 | -0,941 | -0,587 | 0,191 | 1,126 | 2,305 |
| -0,2347 | 0,0206 | -0,13 | 0,04 | -3,53 | 0,0021 |
| -0,843 | -0,515 | 0,199 | 1,008 | 2,362 | 0,0004 |
| -0,2547 | -0,765 | -0,459 | 0,202 | 0,914 | 2,406 |
| -1,70 | 0,1051 | 0,04 | 0,04 | 1,01 | 0,3224 |

Na Fig. 5 encontram-se os gráficos de R em relação a: D, I e $C_{\acute{a}c}$ e de R em função do CEE. Nela, pode-se observar que o aumento de R leva sempre à diminuição do consumo energético, sendo vantajoso, então, utilizar-se o maior R possível. A fim de que os valores relativos ao

R utilizado não correspondam a valores de D, I e $C_{\acute{a}c}$ fora da região experimental, o máximo R permitido é 2,44, correspondendo a valores de D = -2 (ou 1,5 cm), I = -1,40 (ou 4,6 A) e $C_{\acute{a}c} = -0,04$ (ou 0,49 mol/L) resultando em CEE = 1,58 kW.h.kg⁻¹.

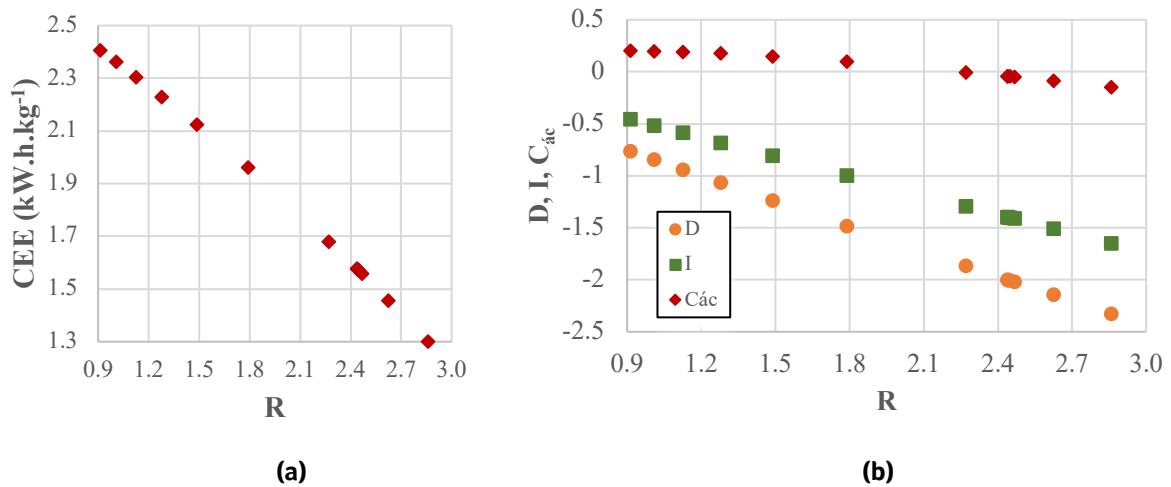


Figura 5 - Análise de cristas para $C_{Cu} = -2$

3.4.2 Análise de cristas para $C_{Cu} = 2$

Quando $CCu = 2$, tem-se, pela Eq. 10:

$$CE = 3,37 + 0,37.D - 0,46.I - 0,23.Các + 0,09.Các^2 - 0,10.D.I - 0,13.D.Các \quad (15)$$

Seguindo-se o mesmo procedimento apresentado no item 3.4.1, obtêm-se as Eq. 16 a 18 para D, I e C_{ác}, respectivamente, como função do multiplicador de Lagrange (μ).

$$D = (0,184.\mu^5 - 0,0127.\mu^4 - 0,0026.\mu^3 + 1,12.10^{-4}.\mu^2 + 0,791.10^{-5}.\mu - 0,249.10^{-6}) / (\mu^3 - 0,0875.\mu^2 - 0,00679.\mu + 0,000238)^2 \quad (16)$$

$$I = (-0,229.\mu^5 + 0,0305.\mu^4 + 0,0020.\mu^3 - 2,50.10^{-4}.\mu^2 - 0,687.10^{-5}.\mu + 0,328.10^{-6}) / (\mu^3 - 0,0875.\mu^2 - 0,00679.\mu + 0,000238)^2 \quad (17)$$

$$Các = (-0,118.\mu^5 - 0,00141.\mu^4 + 0,0014.\mu^3 + 9,02.10^{-5}.\mu^2 + 0,213.10^{-6}.\mu - 0,105.10^{-6}) / (\mu^3 - 0,0875.\mu^2 - 0,00679.\mu + 0,000238)^2 \quad (18)$$

Na Tabela 6 encontram-se, para os diferentes valores de μ arbitrados (sempre menores que -0,0670), os valores de D, I e C_{ác} obtidos pelas Eq. 16 a 18, respectivamente, bem como o valor de R dado pela Eq. 5 e o Consumo Energético Específico pela Eq. 15.

Na Fig. 6 encontram-se os gráficos de R em relação a D, I e C_{ác} e de R em função do CEE para $C_{Cu} = 2$. Nela, pode-se observar que o aumento de R leva sempre à diminuição do consumo energético sendo vantajoso, então, utilizar-se o maior R possível.

Tabela 6 - Análise de cristas para $C_{Cu} = 2$.

| μ | D | I | $C_{\acute{a}c}$ | R | CEE (kW.h/kg) |
|--------|--------|--------|------------------|-------|---------------|
| -0,100 | -0,471 | 2,047 | 0,469 | 2,152 | 2,295 |
| -0,101 | -0,492 | 2,006 | 0,458 | 2,115 | 2,311 |
| -0,102 | -0,494 | 2,000 | 0,457 | 2,110 | 2,313 |
| -0,112 | -0,582 | 1,780 | 0,406 | 1,916 | 2,397 |
| -0,162 | -0,619 | 1,218 | 0,315 | 1,402 | 2,622 |
| -0,212 | -1,999 | -1,397 | -0,044 | 2,439 | 1,577 |
| -0,551 | 0,947 | 0,277 | 1,130 | 2,748 | 1,681 |
| -0,262 | -0,486 | 0,779 | 0,249 | 0,951 | 2,835 |
| -0,312 | -0,432 | 0,663 | 0,226 | 0,823 | 2,900 |
| -0,362 | -0,388 | 0,578 | 0,207 | 0,726 | 2,951 |
| -0,412 | -0,352 | 0,512 | 0,191 | 0,650 | 2,991 |
| -0,462 | -0,321 | 0,460 | 0,177 | 0,589 | 3,024 |

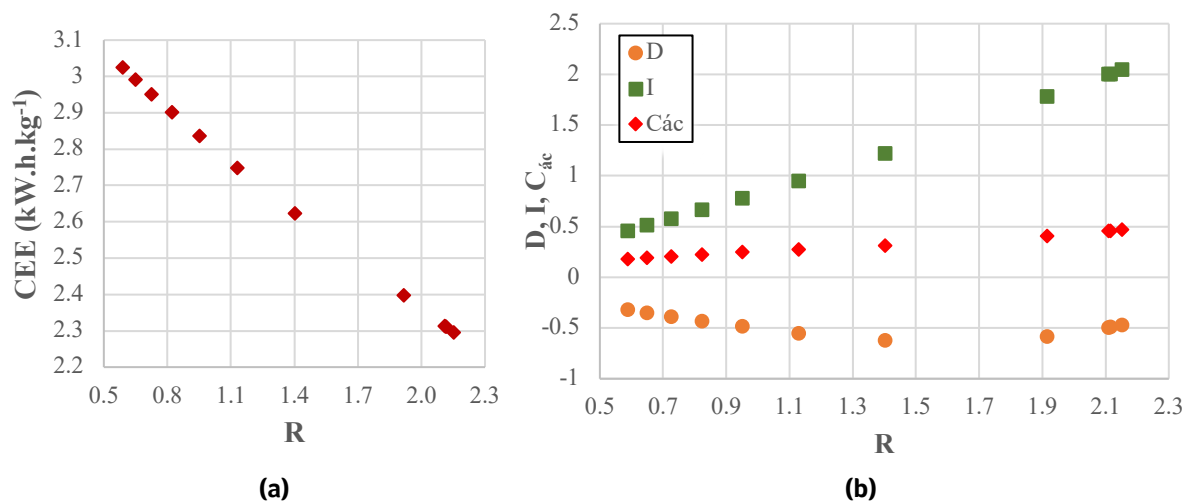


Figura 6 - Análise de cristas para $C_{Cu} = 2$

Novamente, para que o valor de R utilizado não corresponda a valores de D, I ou $C_{\acute{a}c}$ fora da região experimental, o máximo R permitido é 2,11, correspondendo a $D = -0,50$ (ou 2,25 cm); $I = 2,00$ (ou 8,0 A) e $C_{\acute{a}c} = 0,46$ (ou 0,59 mol/L), o que fornece consumo energético específico (CEE) de 2,31 kW.h.kg⁻¹.

3.4.3 Comparação da variação do CEE à medida que C_{Cu} diminui entre as duas condições ótimas obtidas

Utilizando-se as condições ótimas para $C_{Cu} = -2$ e $C_{Cu} = 2$ obtidas, respectivamente, nos itens 3.4.1 e 3.4.2, simulou-se, com base na Eq. 10, qual seria o comportamento do Consumo Energético Específico quando da diminuição da concentração de cobre em solução do valor correspondente a seu nível 2 até o valor correspondente a -2. Esse comportamento pode ser visto na Fig. 7.

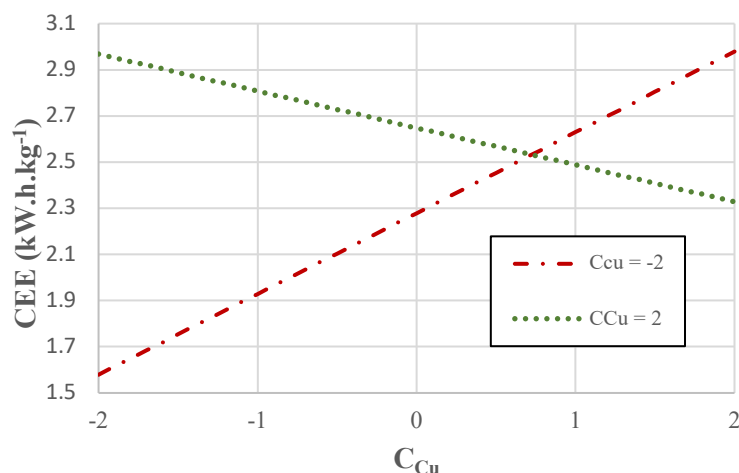


Figura 7 - Consumo Energético Específico em função da concentração de cobre para as duas condições ótimas obtidas para $C_{Cu} = -2$ e $C_{Cu} = 2$.

Fica claro que para concentrações de cobre superiores a 0,7 (aproximadamente 1,41 g/L) obtêm-se menores valores de CEE para a configuração obtida ao se assumir $C_{Cu} = 2$, em que a corrente aplicada é alta (8,0 A), a concentração de ácido sulfúrico de aproximadamente 0,6 mol/L e a distância entre alimentador de corrente e contra-eletrodo é 2,25 cm.

No decorrer do processo de remoção, quando a concentração atinge 1,41 g/L, os menores valores de CEE são obtidos para a configuração proveniente de $C_{Cu} = -2$, em que se tem a menor distância D utilizada (1,5 cm), baixa intensidade de corrente (4,6 A) e concentração de ácido muito semelhante à anterior, de 0,5 mol/L.

Indica-se, então, caso a concentração inicial de cobre no efluente seja superior a 1,4 g/L, que seja feita uma avaliação econômica para verificar a viabilidade de iniciar o processo nas condições ótimas para $C_{Cu} = 2$ e, após alcançar o valor aproximado de 1,41 g/L de íons cobre, migrar para as condições recomendadas para $C_{Cu} = -2$.

4 CONCLUSÕES

O reator de leito fluidizado mostrou-se eficaz para a remoção do cobre, mostrando-se uma opção viável no tratamento de efluentes contendo metais pesados. O Planejamento Composto Central e a Metodologia de Superfícies de Resposta levaram à obtenção de um grande número de informações, permitindo o ajuste de modelos empíricos preditivos e que possibilitaram a avaliação do efeito das variáveis sobre o comportamento das respostas mesmo quando havia interação entre elas.

Os modelos empíricos obtidos indicaram uma complexa relação, explicitada pelos termos de interação, que as variáveis sob estudo exercem sobre as respostas de interesse. Para essas condições, o uso da Análise de Cristas permitiu a obtenção de condições operacionais que resultaram em um consumo de energia a valores tais que tornam o uso deste equipamento bastante atrativo.

Os resultados da otimização apontaram que à medida que o cobre é removido do efluente, as condições que minimizam o consumo de energia se alteram, devendo-se avaliar o possível uso de duas configurações diferentes do reator.

5 CONTRIBUIÇÃO DOS AUTORES

Todos os autores contribuíram de forma igualitária.

6 REFERÊNCIAS

AL-SAYDEH, S.A.; EL-NAAS, M.H.; ZAIDI, S.J. Copper removal from industrial wastewater: A comprehensive review. **J. Ind. Eng. Chem.**, 56, p. 35-44, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.07.026>

COURET, F. The fluidized bed electrode for the continuous recovery of metals. **J. Appl. Electrochem.** 10, p. 687-696, 1980. <https://doi.org/10.1007/BF00611271>

EVANS, J.W.; DING, R.; DOYLE, F.M.; JIRIČNY, V. Copper electrodeposition onto extended surface area electrodes and the treatment of copper-containing waste streams. **Scand. J. Metall.**, 34, p. 363-368, 2005. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0692.2005.00756.x>

ENEL. **Tarifa de Energia Elétrica**. Disponível em: www.enel.distribuaosp.com.br/para-seu-negocio/tarifa-de-energia-eletrica. São Paulo, 2019. Acesso em 03 set. 2019.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **J. Environ. Manage.**, 92, p. 407-418, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>

RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J.G. **Environmental Electrochemistry**. Londres: Academic Press, 1997.

MYERS, R.H.; MONTGOMERY, D.C.; ANDERSON-COOK, C.M. **Response Surface Methodology**. 4. ed. Hoboken: Wiley, 2016.

RUOTOLO, L.A.M.; GUBULIN, J.C. A factorial-design study of the variables affecting the electrochemical reduction of Cr(VI) at polyaniline-modified electrodes. **Chem. Eng. J.**, 110, p. 113-121, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2005.03.019>

TONINI, G.A.; FARINOS, R.M.; PRADO, P.F.A.; RUOTOLO, L.A.M. Box-Behnken factorial design study of the variables affecting metal electrodeposition in membraneless fluidized bed electrodes. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v.88, p. 800-807, 2013. <https://doi.org/10.1002/jctb.3902>

TONINI, G.A.; RUOTOLO, L.A.M. Heavy metal recovery from simulated wastewater using electrochemical technology: optimization of copper electrodeposition in a membraneless fluidized bed electrode. **Clean Tech. Environ. Policy**, v. 19, p. 403-415, 2017. <https://doi.org/10.1007/s10098-016-1226-8>

VOLKMAN, Y. Optimization of the effectiveness of a 3-dimensional electrode with respect to its ohmic variables. **Electrochim. Acta**, v.24, p. 1145-1149, 1979. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(79\)87062-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(79)87062-0)

ZHANG, C.; JIANG, Y.; LI, Y.; HU, Z.; ZHOU, L.; ZHOU, M. Three-dimensional electrochemical process for wastewater treatment: A general review. **Chem. Eng. J.**, 228, p. 455-467, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.033>