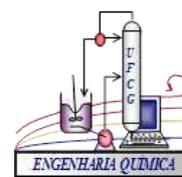




UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA QUÍMICA



DANILO PABLO BARROS ARAÚJO

**Influência de Diferentes Padrões de Escoamento Sobre os Fenômenos de
Eletrodeposição do Zinco**

Campina Grande - PB

Março de 2022

DANILO PABLO BARROS ARAÚJO

**Influência de Diferentes Padrões de Escoamento Sobre os Fenômenos de
Eletrodeposição do Zinco**

Dissertação de Mestrado apresentada à coordenação do programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Luis Gonzaga Sales Vasconcelos

Campina Grande - PB

Março de 2022

A663i Araújo, Danilo Pablo Barros.
Influência de diferentes padrões de escoamento sobre os fenômenos de eletrodeposição do Zinco / Danilo Pablo Barros Araújo. – Campina Grande, 2022.
86 f.: il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2022.

"Orientação: Prof. Dr. Luis Gonzaga Sales Vasconcelos".
Referências.

1. Mecânica dos Fluidos.
2. Fluidodinâmica.
3. Eletrodeposição do Zinco.
4. Modelagem Fluidodinâmica.
5. Comportamentos de Escoamento.
6. Transporte de Massa.
7. CFX. I. Vasconcelos, Luis Gonzaga Sales. II. Título.

CDU 532(043)

**Influência de Diferentes Padrões de Escoamento Sobre os Fenômenos de
Eletrodeposição do Zinco**

Danilo Pablo Barros Araújo

Dissertação apresentada e aprovada em 16/03/2022, pela banca examinadora constituídas pelos professores:

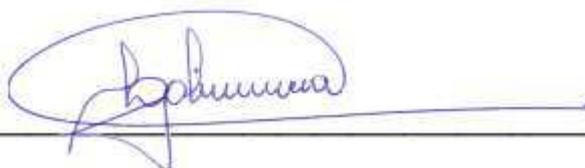
BANCA EXAMINADORA



Luis Gonzaga Sales Vasconcelos, Prof., Dr., UFCG
Orientador



Wagner Brandão Ramos, Prof., Dr., UFCG
Examinador Interno



Laércio Gomes de Oliveira, Prof., Dr., UFCG
Examinador Externo

Campina Grande, PB – Brasil

Março de 2022

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho, aos meus pais, por todo apoio carinho e dedicação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por me dar forças, saúde e capacidade para superar todas as dificuldades ao longo de toda essa árdua jornada.

Aos meus pais José Edgley Araújo da Silva e Rivalda da Silva Barros, por todo apoio, dedicação e carinho pelos quais me propiciaram até o presente momento na minha vida.

Agradeço a minha noiva Thainá Rodrigues Porto por toda compreensão e paciência nos momentos em que estive ausente empenhando no desenvolvimento desse trabalho.

Ao professor Luis Gonzaga Sales Vasconcelos por ter aceitado o convite para minha orientação ao longo dessa jornada.

A universidade Federal de Campina Grande, ao programa de pós-graduação em Engenharia química, bem como ao laboratório LABFREN e todos os seus funcionários por proporcionarem todos os recursos necessários para o desenvolvimento da pesquisa.

Estendo minha gratidão também aos membros da banca por aceitarem o convite em participar, avaliar e contribuir com o presente trabalho.

Por fim, agradeço a todos que de alguma maneira contribuíram para que a realização desse trabalho fosse possível.

“Não se deve ir atrás de objetivos fáceis, é preciso buscar o que só pode ser alcançado por meio dos maiores esforços”

Albert Einstein

ARAÚJO, Danilo Pablo Barros. **Influência de Diferentes Padrões de Escoamento Sobre os Fenômenos de Eletrodeposição do Zinco**. 2022. 86 f. Dissertação de Mestrado. Campina Grande: Universidade Federal de Campina Grande.

RESUMO

O zinco é um metal que possui ampla aplicabilidade devido principalmente à sua propriedade de corrosão preferencial, tornando-o um dos metais mais produzidos no mundo. O processo de obtenção do zinco geralmente é realizado por via hidrometalúrgica, onde a última etapa consiste no processo de separação eletrolítica do zinco por meio da passagem de corrente elétrica em eletrodos submersos em uma solução eletrolítica contida nos reatores eletroquímicos. O comportamento do fluxo e a forma como a solução eletrolítica rica em zinco é alimentada tem influência direta em sua taxa de renovação na região reacional, impactando diretamente em variáveis como eficiência de corrente, taxa de produção do zinco metálico e consumo específico de energia. Assim, para avaliar o impacto que diferentes comportamentos de escoamento têm sobre essas variáveis, uma modelagem fluidodinâmica utilizando o método de volumes finitos foi desenvolvida usando o software Ansys CFX 15. Adotou-se a abordagem Euleriana-Euleriana, sendo o modelo matemático formado com as equações de conservação de massa, momento linear, turbulência, termodinâmica e cinética eletroquímica. Como resultados observou-se que melhorando a maneira como a solução rica em zinco é alimentada no reator, aumenta-se o transporte de massa por convecção para região entre eletrodos, aumentando a taxa de deposição de zinco e eficiência de corrente.

Palavras-chave: Eletrodeposição do Zinco, Modelagem Fluidodinâmica, comportamentos de escoamento, transporte de massa, CFX

ARAÚJO, Danilo Pablo Barros. **Influência de Diferentes Padrões de Escoamento Sobre os Fenômenos de Eletrodeposição do Zinco**. 2022. 86 f. Dissertação de Mestrado. Campina Grande: Universidade Federal de Campina Grande.

ABSTRACT

Zinc is a metal that has a wide applicability due mainly to its preferential corrosion property, making it one of the most produced metals in the world, and the process of obtaining zinc is usually carried out through a hydrometallurgical route, where the last stage consists of the zinc electrowinning process through the passage of an electric current on electrodes submerged in an electrolytic solution contained in a series of reactors. The flow behavior and the way that zinc-rich electrolyte solution is fed has a direct influence on its renewal rate in the region between the electrodes, where directly impacting variables such as current efficiency, metal zinc deposition rate and specific energy consumption. Thus, to evaluate the impact that different flow behavior has on those variables, a fluid dynamic modeling using the finite volume method was developed using the Ansys CFX 15 software. The Eulerian-Eulerian approach was adopted, with the mathematical model formed for equations of mass conservation, linear momentum, turbulence, thermodynamics and electrochemical kinetics. As a result, it was observed that improving the way the solution rich in zinc is fed into the cell, the mass transport by convection to region between electrodes increase, so the rate of zinc deposition and current efficiency increases too.

Keywords: zinc electrowinning, fluid dynamic modeling, flow behavior, Mass Transport, CFX

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Vistas de uma célula eletrolítica.....	20
Figura 2 - Fluxograma do processo de produção do zinco pela via hidrometalúrgica.	27
Figura 3 - Geometria do reator eletroquímico.....	31
Figura 4 - Curva de polarização.	32
Figura 5 - Fluxograma dos processos envolvidos na eletrodeposição do zinco.....	34
Figura 6 - Descrição e classificação das regiões cujo mecanismo de transferência de massa é a convecção.....	46
Figura 7 - Escoamento e transporte de íons na interface solução/superfície reacional.	48
Figura 8 - As ciências envolvidas em CFD.....	50
Figura 9 - Etapas da resolução de problemas em CFD.	51
Figura 10 - Exemplos de malhas estruturadas.	53
Figura 11 - Exemplos de malhas não-estruturadas.....	53
Figura 12 - Malhas híbridas.....	53
Figura 13 - Resultados dos campos de velocidade para os diferentes dispositivos de alimentação propostos.	56
Figura 14 - Vetores de velocidade.....	57
Figura 15 - a) Domínio de estudo construído. b) Resultados dos campos e vetores de velocidade.	58
Figura 16 - Geometria do reator de bancada desenvolvida para as simulações.....	60
Figura 17 - Resultados obtidos para o tempo de residência e a fração do volume de estagnação.....	60
Figura 18 - Comportamento da dispersão da fase gasosa e seu impacto na distribuição da densidade de corrente.....	61
Figura 19 - a) Geometria do domínio de estudo. b) Comportamento da densidade de corrente ao longo do comprimento do catodo.	62
Figura 20 - Comportamento da eficiência de corrente e do consumo específico de energia com a variação da concentração de zinco.	63
Figura 21 - Geometria do reator eletroquímico.....	72
Figura 22 - Malha numérica criada.....	72
Figura 23 - Campo de concentração do zinco ao longo do reator eletroquímico.	75

Figura 24 - a) Planos de visualização para os vetores de velocidade. b) Vetores de velocidade plotados sobre o plano de visualização 01. c) Vetores de velocidade plotados sobre o plano de visualização 02.....	75
Figura 25 - a) Comportamento da eficiência de corrente e do consumo específico de energia com a variação da concentração de zinco na entrada. b) Comportamento da eficiência de corrente e do consumo específico de energia com a variação da vazão volumétrica de entrada.	76
Figura 26 - a) Taxa de eletrodeposição do Zinco por dia variando-se a concentração de zinco na entrada. b) Taxa de eletrodeposição do Zinco por dia variando-se a vazão volumétrica de entrada.	77
Figura 27 - a) Modificação geométrica para alimentação da solução eletrolítica através de 10 entradas laterais. b) Posição dos pontos utilizados como termos fontes de massa.....	78
Figura 28 - a) Campo de concentração de zinco para o caso com 10 entradas laterais. b) Campo de concentração de zinco para o caso com apenas 01 entrada de solução eletrolítica. c) Vetores de velocidade localizados no plano de visualização 02 para o caso de 10 entradas laterais. d) vetores de velocidade localizados no plano de visualização 02 para o caso de 01 entrada de solução eletrolítica.....	79
Figura 29 - (a) Plano longitudinal cortando o centro da cuba – (b) Planos em cortes frontais da cuba, localizados a uma distância longitudinal da entrada de 0,6 e 8,3 metros, respectivamente.	80
Figura 30 - (a) Campo de temperatura no plano longitudinal cortando o centro da cuba – (b) campo de temperatura sobre plano frontal a 0,6 m da entrada – (c) campo de temperatura sobre plano frontal a 8,3 m da entrada.	81
Figura 31 - Vetores de velocidade.....	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição típica de minérios de zinco utilizados industrialmente	26
Tabela 2 - Composição típica de uma solução eletrolítica após as etapas de lixiviação e purificação.	29
Tabela 3 - Parâmetros operacionais típicos de um reator eletroquímico.	30
Tabela 4 - Parâmetros termodinâmicos e cinéticos utilizados.....	68
Tabela 5 - Condições de contorno utilizadas.....	73
Tabela 6 - Comparação entre dados experimentais e dados obtidos numericamente.	74
Tabela 7 – Comparativo dos resultados encontrados para as modificações geométricas na entrada da solução eletrolítica.	79

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

RLE	- (Roast Leaching Electrowinning)	-	[-]
ρ^i	- Densidade da espécie química i	-	[Kg/m ³]
v	- Velocidade do escoamento	-	[m/s]
$r'''i$	- Taxa da reação associada a espécie química i	-	[mol/s]
i_j	- Densidade de corrente associada com a reação j	-	[A/m ²]
A	- Área total dos eletrodos	-	[m ²]
n	- Número de elétrons	-	[-]
F	- Constante de Faraday	-	[A.s/mol]
K_{evap}	- Constante de evaporação	-	[mol/m ² s mmHg]
A_s	- Área superficial de contato entre o eletrólito e o ar	-	[m ²]
P_s	- Pressão de vapor da água	-	[mmHg]
P	- Pressão atmosférica	-	[mmHg]
T	- Temperatura	-	[K]
f_α	- Fração volumétrica da fase contínua	-	[-]
ρ_α	- Massa específica da fase contínua	-	[Kg/m ³]
\vec{U}_α	- Vetor velocidade da fase contínua	-	[m/s]
P_α	- Pressão	-	[Pa]
μ_α	- Viscosidade	-	[Pa.s]
$\vec{S}_{M\alpha}$	- Termo fonte do momento linear na fase contínua	-	[Kgm/s]
\vec{M}_α	- Soma das forças interfaciais	-	[N/m ²]
$C_{\alpha\beta}^{(d)}$	- Coeficiente de arraste interfacial	-	[-]
U_α	- Velocidade da corrente de fluido da fase contínua	-	[m/s]
U_β	- Velocidade da corrente de fluido da fase dispersa	-	[m/s]
C_D	- Coeficiente de arraste	-	[-]
$A_{\alpha\beta}$	- Área superficial por unidade de volume	-	[m ² /m ³]
\vec{M}_α^L	- Força de sustentação relativo a fase contínua	-	N
\vec{M}_β^L	- Força de sustentação relativo a fase dispersa	-	N

ω_α	- Momento angular	-	[Kgm ² /s]
$\vec{\omega}_\alpha^*$	- Momento angular para escoamentos rotacionais	-	[Kgm ² /s]
$\overline{M}_{\alpha\beta}^{VM}$	- Força de massa virtual	-	N
$\overline{M}_{\beta\alpha}^{VM}$	- Força de massa virtual	-	N
C_{VM}	- Coeficiente de massa virtual	-	[-]
$\vec{\Omega}$	- Taxa de rotação do movimento das partículas	-	[-]
ρ	- Densidade da solução exaurida	-	[Kg/m ³]
V	- Volume do reator	-	[m ³]
C	- Capacidade calorífica	-	[J/Kg K]
ρ_f	- Densidade da solução alimentada	-	[Kg/m ³]
T_f	- Temperatura de alimentação	-	[K]
T_{ref}	- Temperatura de referência	-	[K]
ΔH_i	- Entalpia das reações	-	[J/mol]
q_{loss}	- Calor consumido pela vaporização da água	-	[J]
ΔV	- Queda de tensão	-	[V]
E_c	- Tensão do catodo	-	[V]
E_a	- Tensão do anodo	-	[V]
$E_{Solution}$	- Queda de tensão promovida pela solução	-	[V]
E_{loss}	- Termo de correção da queda de tensão	-	[V]
i_c	- Densidade de corrente no catodo	-	[A/m ²]
λ_{evap}	- Calor latente	-	[J/Kg]
r_{evap}	- Taxa de massa perdida por evaporação	-	[mol/s]
a_0	- Atividades das espécies oxidantes	-	[-]
a_r	- Atividades das espécies redutoras	-	[-]
R	- Constante dos gases	-	[J/mol K]
E_e^0	- Potencial padrão de equilíbrio	-	[V]
$E_{e,zn}$	- Potencial de equilíbrio do zinco	-	[V]
$a_{zn^{2+}}$	- Atividade da espécie química Zn ²⁺	-	[-]
a_{zn}	- Atividade da espécie química Zn	-	[-]

E_{e,H_2}	- Potencial de equilíbrio do hidrogênio	-	[V]
a_{H^+}	- Atividade da espécie química H^+	-	[-]
a_{H_2}	- Atividade da espécie química H_2	-	[-]
E_{e,H_2O}	- Potencial de equilíbrio da espécie química H_2O	-	[V]
a_{O_2}	- Atividade da espécie química O_2	-	[-]
a_{H_2O}	- Atividade da espécie química H_2O	-	[-]
η_{zn}	- Sobretensão da espécie química zn	-	[V]
η_{H_2}	- Sobretensão da espécie química H_2	-	[V]
η_{H_2O}	- Sobretensão da espécie química H_2O	-	[V]
i	- Densidade de corrente	-	[A/m ²]
i_0	- Densidade de corrente de troca	-	[A/m ²]
α	- Coeficiente de transferência	-	[-]
z	- Número de elétrons transferido	-	[-]
y_{ob}	- Concentração molar das espécies químicas oxidantes	-	[mol/m ³]
y_{rb}	- Concentração molar das espécies químicas redutoras	-	[mol/m ³]
k_0	- Constante da taxa reacional	-	[A L/mol m ²]
A_0	- Fator pré-exponencial	-	[C L/ s mol m ²]
ΔE_a	- Energia de ativação	-	[J/mol]
I_c	- Corrente total que passa através do catodo	-	[A]
I_a	- Corrente total que passa através do anodo	-	[A]
A_c	- Área ativa do catodo	-	[m ²]
i_{zn}	- Densidade de corrente associada a reação de redução do zinco metálico	-	[A/m ²]
i_{H_2}	- Densidade de corrente associada a reação de evolução do hidrogênio	-	[A/m ²]
i_a	- Densidade de corrente do anodo	-	[A/m ²]
A_a	- Área ativa do anodo	-	[m ²]
i_{H_2O}	- Densidade de corrente associada a reação de decomposição da água	-	[A/m ²]
ε	- Eficiência de corrente	-	[-]
P	- Consumo específico de energia	-	[Kwh/tonelada]

V_{cell}	- Tensão da célula	-	[V]
t	- Tempo de deposição em segundos	-	[s]
W_{Zn}	- Massa do depósito de zinco	-	[Kg]
c_i	- Concentração da espécie química i	-	[mol/L]
\vec{U}	- Vetor velocidade	-	[m/s]
u_i	- Mobilidade do íon da espécie i	-	[m ² /V.s]
E	- Campo elétrico	-	[V/m]
D	- Coeficiente de difusão	-	[m ² /s]
J	- Fluxo molar	-	[mol/s]
t	- Tempo	-	[s]
C_b	- Concentração das espécies envolvidas no seio do fluido	-	[mol/L]
C_s	- Concentração na superfície do eletrodo	-	[mol/L]
δ	- Espessura da camada limite	-	[m]
l	- Comprimento da placa	-	[m]
U_∞	- Velocidade do escoamento no seio do fluido	-	[m/s]
ν	- Viscosidade cinemática	-	[m ² /s]
$i_{lc,Zn}$	- Densidade de corrente limite	-	[A/m ²]
μ	- Viscosidade	-	[Pa.s]
r_i	- Raio da espécie química em difusão	-	[m]
k	- Constante de Boltzmann	-	[J/K]
CFD	- Fluidodinâmica computacional	-	[-]
v_x	- Componente x da velocidade do escoamento	-	[m/s]
v_y	- Componente y da velocidade do escoamento	-	[m/s]
v_z	- Componente z da velocidade do escoamento	-	[m/s]
ρ_m	- Densidade da mistura	-	[Kg/m ³]
Φ	- Quantidade conservada por unidade de volume	-	-
φ	- Quantidade conservada por unidade de massa	-	-
D_Φ	- Difusividade cinemática	-	[m ² /s]
μ_t	- Viscosidade turbulenta	-	[Pa.s]

Sc_t	- Schimidt turbulento	-	[-]
k	- Energia cinética turbulenta	-	[m ² /s ²]
ϵ	- Taxa de dissipação turbulenta	-	[m ³ /s ³]
P_{kb}	- Força de flutuabilidade	-	[-]
$P_{\epsilon b}$	- Força de flutuabilidade	-	[-]
P_k	- Produção de turbulência devido às forças viscosas	-	[-]

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 PROBLEMATIZAÇÃO	19
1.2 JUSTIFICATIVA.....	22
1.3 DELIMITAÇÃO DO ESTUDO	23
1.4 OBJETIVOS	24
1.4.1 Geral	24
1.4.2 Específicos	24
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	25
2.1 Aplicação do zinco	25
2.2 O minério de Zinco.....	25
2.2 Processo de produção do zinco	26
2.2.1 Processo hidrometalúrgico	27
2.3 eletrodeposição de metais	30
2.3.1 Eletrodeposição do Zinco	33
2.4 Modelos matemáticos para descrição dos fenômenos físico-químicos existentes em reatores eletroquímicos destinados a produção de zinco	35
2.4.1 Balanço de massa e momento linear	36
2.4.2 Balanço de energia	40
2.4.3 Termodinâmica eletroquímica	41
2.4.4 Cinética eletroquímica	42
2.5 Transporte de massa em reatores eletroquímicos.....	45
2.5.1 Transporte de massa na região interfacial entre solução e eletrodo	47
2.5.2 Combinação dos efeitos do transporte de massa com a cinética eletroquímica	48
2.6 fluidodinâmica computacional	50
2.6.1 Etapas de uma simulação fluidodinâmica	51
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	55

4 Materiais e métodos	64
4.1 MATERIAIS	64
4.2 MÉTODOS	64
4.2.1 Modelagem matemática	64
4.2.2 Geometria e malha numérica	71
4.2.3 Condições de contorno	73
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	74
5.1 Validação numérica	74
5.2 perfis de concentração e velocidade	74
6 CONCLUSÕES	83
REFERÊNCIAS	84

1 INTRODUÇÃO

1.1 PROBLEMATIZAÇÃO

Zinco é o quarto metal mais produzido no mundo, ficando atrás apenas de ferro, alumínio e cobre (YOSHIDA, 2012). Apresenta uma grande aplicabilidade devido principalmente a sua propriedade de corrosão preferencial, sendo utilizado no processo de galvanização (como revestimento protetor, obtido por meio da imersão ou eletrodeposição) de aços estruturais, folhas, chapas, tubos e fios, ou também como anodo de sacrifício para proteção catódica de aço ou ferro. Portanto, é bastante utilizado na construção civil, na indústria automobilística, na indústria de material bélico e de eletrodoméstico (FEIJÓ, 2007). De acordo com Wilkinson (2005) o zinco na sua forma de óxido e pó são utilizados em produtos químicos e farmacêuticos, cosméticos, borrachas, explosivos, tintas e papel.

A produção do zinco pode ser obtida por meio de duas rotas, a hidrometalúrgica (conduzida em sua maior extensão em solução aquosa) e a pirometalúrgica (utilizando processos em elevadas temperaturas). A rota hidrometalúrgica é denominada de processo eletrolítico, RLE (“Roast Leaching Electrowinning”) (FENEAU, 2002). Segundo Behnajady et al. (2014) devido a uma maior viabilidade técnica e econômica a produção de zinco pela rota hidrometalúrgica representa mais de 80% da produção mundial.

Seguindo a rota hidrometalúrgica a última etapa no processo produtivo de zinco consiste na eletrólise da solução de sulfato de Zinco ($ZnSO_4$), etapa essa que é a proposta de estudo desse trabalho, onde uma série de reações eletroquímicas são realizadas por meio da passagem de corrente elétrica através de eletrodos submersos em solução eletrolítica contida em uma série de cubas.

Reação de eletrodeposição de metais ocorre entre um metal em estado oxidado mais elétrons formando um metal em estado reduzido, nesse caso o metal é o zinco e a reação se processa como mostrado na Equação (01).



A reação de deposição do zinco mostrada na Equação (01) ocorre no catodo, enquanto que a reação de decomposição da água Equação (02) ocorre no anodo.

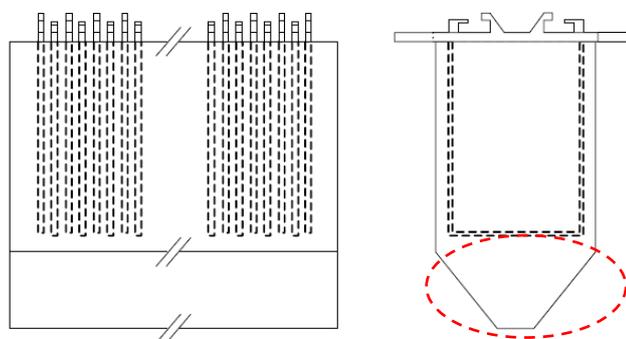


A reação de formação de hidrogênio (equação 03) e de dióxido de manganês também ocorrem durante o processo de eletrólise para obtenção do zinco metálico. Entretanto, essas reações são denominadas como paralelas, uma vez que consomem parte da corrente destinada a deposição do zinco. Para o caso do hidrogênio temos a seguinte reação.



Todas as reações envolvidas na eletrodeposição do zinco ocorrem dentro de um reator eletroquímico que estruturalmente trata-se de uma cuba, chamada de cuba eletrolítica, sendo constituída de um tanque de concreto com a presença de um revestimento interno para resistir a acidez natural da solução, catodos geralmente de alumínio, anodos geralmente de chumbo/prata e o eletrólito que alimenta a cuba. A largura e o comprimento do tanque são dimensionados de forma a dispor os catodos e anodos no interior da cuba, como mostrado na Figura 1 (MAHOM, 2016).

Figura 1- Vistas de uma célula eletrolítica.



Fonte: Mahom (2016).

Ainda de acordo com Mahom (2016) os eletrodos são projetados para que tenham uma pequena distância entre si, pois isso reduz a perda de potencial devido

a resistividade da solução. Além disso o volume adicional existente na cuba e ilustrado na Figura 1 por meio da região tracejada, é necessário para acomodar os sólidos que são precipitados ao longo da operação. Esses sólidos são chamados de lama anódica e são constituídos de basicamente MnO_2 ou $PbSO_4$.

Em cubas eletrolíticas apresentando dimensões industriais, normalmente existe apenas uma entrada para a alimentação da solução eletrolítica rica em zinco, e isso faz com que exista uma distribuição não uniforme do zinco ao longo da cuba. Esse perfil de concentração de zinco gera propriedades físico-químicas (densidade, viscosidade e condutividade elétrica) distintas do eletrólito, que por sua vez ocasiona diferentes comportamentos de escoamento, sendo esse escoamento um fator preponderante para o transporte de massa do zinco em toda extensão da cuba.

Zhang et al. (2018) definiram que o objetivo mais importante na operação de um processo eletrolítico é o aumento da eficiência de corrente e a diminuição do consumo energético, sendo esses dois parâmetros influenciados dentre outros fatores pela concentração de zinco disponível para eletrodeposição na região entre as placas dos eletrodos. De acordo com o trabalho experimental realizado por Scott et al. (1988), a elevação da concentração de zinco de 20 g/L a 50 g/L resultou em aumento rápido e significativo na eficiência de corrente, além de uma diminuição do consumo específico de energia, sendo esse resultado justificado pelo aumento da taxa cinética de eletrodeposição, devido a um aumento na concentração de zinco presente em solução. Dessa forma o transporte de massa de zinco ao longo de toda extensão do reator é um fator determinante na eficiência de corrente e no consumo específico de energia dentro de uma refinaria de zinco.

Segundo Najminoori et al. (2015) em processos eletrolíticos o transporte de massa dos metais na sua forma iônica (Cátions) do seio do fluido para a região próximo ao catodo se dar por convecção, enquanto que na região de camada limite junto a placa o transporte se dá por difusão. Dessa forma, o autor investigou em seu trabalho o efeito da fluidodinâmica no processo de eletrólise do cobre, onde variou-se a vazão volumétrica de entrada, a distância entre eletrodos e o efeito da densidade de corrente aplicada.

Em sua grande maioria os trabalhos fluidodinâmicos direcionados para o estudo dos fenômenos envolvidos na eletrodeposição focam bastante a atenção nos fenômenos de transporte de massa nos espaços entre placas. Entre estes, Filzwieser et al. (2002). avaliaram a formação da camada limite na região próximo a superfície

das placas dos eletrodos e como a espessura dessa camada influencia na densidade de corrente limite, parâmetro esse que influencia de maneira direta na qualidade morfológica do depósito formado. Como um dos resultados obtidos observou-se que quanto mais alta a posição do catodo em relação a base, menor a densidade de corrente limite, e que esse valor aumenta com a elevação da velocidade do escoamento, devido a diminuição da espessura da camada limite, ocasionada pelo aumento do coeficiente convectivo de transferência de massa.

Um dos mais recentes e completo trabalho aplicados no estudo fluidodinâmico do escoamento entre placas aplicado a eletrodeposição de zinco é o de Zhang et al. (2018), onde uma modelagem bifásica foi adotada para levar em consideração os efeitos convectivos da evolução de hidrogênio e oxigênio. Porém, o domínio de estudo definido para o trabalho se tratou apenas da região entre um par de placas. Dessa forma não foi modelado o escoamento ao longo da cuba, admitindo-se como simplificação que o eletrólito entra na região entre placas apenas pela parte superior. Como respostas do modelo foram obtidos o campo de velocidade, distribuição da concentração de zinco ao longo da placa de catodo, fração mássica do gás e a eficiência de corrente.

1.2 JUSTIFICATIVA

Devido a natureza eletroquímica das reações, o processo de eletrodeposição do zinco é um grande consumidor de energia. Li et al. (2014) afirmaram que cerca de 75% do consumo energético de uma refinaria de zinco é destinado apenas para a etapa da eletrólise. Por esse motivo, o processo de eletrodeposição é determinante para viabilidade econômica de uma planta de refino de zinco metálico.

Li et al. (2014) ressaltam ainda a importância da renovação do eletrólito rico em zinco por meio do escoamento na região entre anodo e catodo na eficiência de corrente. Segundo os autores, se a renovação do eletrólito por meio do escoamento for pequena, a eficiência de corrente irá cair gradualmente devido a diminuição na concentração iônica de zinco próximo ao catodo. Portanto, a dinâmica do escoamento do eletrólito está diretamente relacionada com a eficiência de corrente.

Poucos trabalhos existentes na literatura focam a atenção na influência do comportamento do escoamento em cubas eletrolíticas com dimensões industriais, sobre a eficiência de corrente. A grande maioria lança mão das mais diversas

simplificações, o que embora seja de grande importância como base para trabalhos mais completos, restringe muito a aplicação em uma operação real.

Nesse sentido, os modelos matemáticos podem contribuir na busca de condições operacionais que favorecem a deposição do zinco com a maior eficiência de corrente possível e um menor consumo energético, pois permitem simular diversos casos com rapidez e sem nenhum risco para operários e equipamentos.

As principais vantagens de se estudar o processo de eletrodeposição do zinco por meio de técnicas de fluidodinâmica computacional, consiste no fato de tornar possível avaliar o escoamento dos fluidos dentro do equipamento, a transferência de momento e massa entre as fases, possibilitando a otimização de parâmetros operacionais e geométricos.

Por meio do levantamento bibliográfico realizado até o presente momento, observou-se que a grande maioria dos trabalhos realizam simplificações que muitas das vezes desconsideram fenômenos físicos que impactam de forma significativa na eletrodeposição, ou em outros casos estudam os fenômenos de forma separada, o que acaba gerando grandes desvios da realidade. Portanto, diante do exposto, a proposta desse trabalho é contribuir na análise fluidodinâmica do escoamento da solução eletrolítica em um reator com dimensões industriais, avaliando o impacto da dinâmica do escoamento sobre a eficiência de corrente, consumo específico de energia e taxa de produção do zinco metálico.

1.3 DELIMITAÇÃO DO ESTUDO

Diante do que foi exposto, o presente trabalho pretende por meio da fluidodinâmica computacional avaliar os fenômenos de transporte de massa nas regiões entre eletrodos, na presença de um escoamento bifásico líquido (solução eletrolítica) e gás (reações de evolução de hidrogênio e oxigênio), através de perfis de velocidade e concentração, bem como determinar o comportamento da taxa de eletrodeposição e consumo específico de energia em função do perfil de concentração do zinco. Para tais análises variou-se parâmetros operacionais, tais como, vazão volumétrica de entrada e concentração de entrada do zinco, bem como aspectos geométricos da tubulação de alimentação da solução no reator eletroquímico, de forma a chegar em condições operacionais e geométricas ótimas de operação.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 Geral

Avaliar a dinâmica do escoamento existente em um reator eletroquímico na presença de uma solução rica em zinco, por meio da fluidodinâmica computacional.

1.4.2 Específicos

- Definir os modelos matemáticos que descrevam adequadamente o comportamento do processo de eletrodeposição do zinco com base nas equações de conservação de massa, momento linear, cinética reacional e eletroquímica;
- Investigar o efeito dos parâmetros operacionais de vazão volumétrica e concentração de zinco na região de entrada sobre o padrão de escoamento no reator eletroquímico;
- Propor modificações geométricas na tubulação de alimentação da solução eletrolítica, avaliando com isso melhorias no perfil de velocidade e na distribuição de massa ao longo de cada orifício de injeção;
- Analisar o impacto que as mudanças geométricas geradas na tubulação de entrada têm sobre o comportamento do fluxo dentro do reator, bem como sobre a eficiência de corrente, o consumo específico de energia e a taxa de produção de zinco metálico;
- Avaliar o efeito do aumento da corrente elétrica aplicada sobre a eficiência de corrente;
- Comparar, sempre que possível, os resultados das simulações com dados experimentais.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 APLICAÇÃO DO ZINCO

Antes do beneficiamento e purificação, segundo registros antigos o primeiro uso do zinco foi em ligas de latão. Acredita-se que o latão tenha sido desenvolvido acidentalmente quando materiais que continham óxido de zinco foram reduzidos em cadinhos de cobre. Quando o óxido de zinco foi reduzido durante a fundição de minérios contendo zinco, o vapor de zinco emergiu, o qual então se depositou na chaminé da fundição como óxido de zinco. O óxido de zinco foi então combinado com o cobre para formar o latão (Hewitt, 2000).

Os primeiros desenvolvimentos científicos para a obtenção do zinco beneficiado, ou seja, em sua forma elementar data de textos indianos do século 13. Esse registro por sua vez torna o zinco o primeiro e único metal isolado para sua forma elementar fora da ciência ocidental. Após o isolamento do zinco, sua extração tornou-se mais sofisticada e o comércio cresceu. Foi usado para estátuas, utensílios, telhados e até mesmo forro para caixões. Hoje, os principais usos do zinco são em aço galvanizado, ligas de zinco fundidas, ligas de latão e outros reagentes químicos, como óxido de zinco (Sinclair, 2005).

De acordo com Guimarães (2005) devido ao fato do zinco apresentar propriedade de corrosão preferencial, pode ser utilizado em uma vasta gama de aplicações na construção civil, na indústria automobilística, na indústria de material bélico e eletrodoméstico, porém o destaque no seu uso se dar nos processos de galvanização de aços estruturais, chapas, tubos e fios, ou também como anodo de sacrifício para proteção catódica de aço ou ferro. Além disso, o zinco pode ser utilizado em pilhas e baterias, e na sua forma de óxido (ZnO) em produtos químicos, farmacêuticos, e como ativador no processo de vulcanização de compostos poliméricos.

2.2 O MINÉRIO DE ZINCO

O Minério de zinco ocorre principalmente em rochas calcárias, entre os principais minerais de zinco estão a blenda ou esfalerita (ZnS), a willemita (Zn₂SiO₄), a smithsonita (ZnCO₃), a calamina ou hemimorfita (2ZnO.SiO₂.H₂O), a wurtzita

((Zn,Fe)S), a franklinita ((Zn,Mn)Fe₂O₄), a hidrozincita [2ZnO₃.3Zn(OH)₂] e a zincita (ZnO), com destaque no caso do Brasil para os minerais calamina, willemita e esfalerita. O zinco é encontrado na natureza principalmente sob a forma de minérios sulfetados, ocorrências primárias de zinco com teores médios de 5% de metal contido e normalmente obtidos através de lavra subterrânea (Feijó, 2007).

Além de fontes naturais o metal de zinco pode ser obtido por meio de resíduos como pó de forno a arco elétrico ou óxidos de zinco do processo waelz (Diaz e Martin,1994). Um concentrado de zinco típico será composto de esfalerita (ZnS) com várias outras espécies químicas. A Tabela 1 mostra uma composição química típica de minérios de zinco utilizados industrialmente (Sinclair, 2005).

Tabela 1 - Composição típica de minérios de zinco utilizados industrialmente

Elemento	Limites típicos (%)	Limite máximo (%)
Zn	48,0 – 56,0	-
Fe	1,5 - 10	12,0
Pb	1,0 – 3,0	3,5
Cu	0,1 – 1,5	2,0
Cd	0,15 – 0,3	-
Ca	0,2 – 1,0	2,0
Mn	0,02 – 0,08	0,4
Sb	0,01 – 0,1	0,2
As	0,01 – 0,5	0,2
Co	0,001 – 0,02	0,02
Ni	0,001 – 0,01	0,01
Ag	0,001 – 0,002	-
SiO ₂	0,2 – 2,5	3,0
S	30,5 – 32,5	-

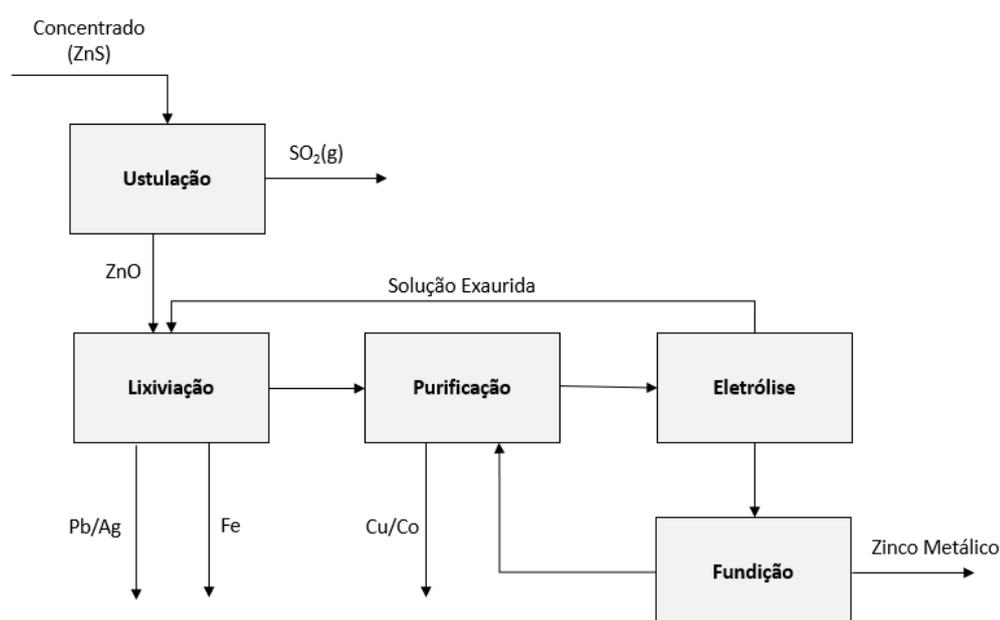
Fonte: Sinclair, 2005.

2.2 PROCESSO DE PRODUÇÃO DO ZINCO

O zinco pode ser produzido por meio de duas rotas, a pirometalúrgica que possui maiores dificuldades econômicas e operacionais, devido a ser um processo que envolve elevadas temperaturas, e que necessita de uma atmosfera isolada, isso

porque o zinco vaporiza a 907°C e em uma atmosfera oxidante é rapidamente oxidado pelo ar. A segunda rota é a hidrometalúrgica que é conduzida em sua maior parte em solução aquosa e que devido a sua maior viabilidade econômica é praticado por mais de 85% das plantas de zinco. O processo consiste na ustulação do concentrado de sulfeto de zinco, seguida de uma lixiviação atmosférica, da remoção de impurezas e da eletrodeposição do metal. Uma das grandes vantagens deste processo reside na obtenção do metal com um elevado grau de pureza (Mahon,2016).

Figura 2 - Fluxograma do processo de produção do zinco pela via hidrometalúrgica.

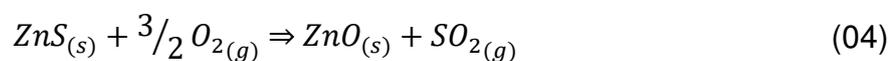


Fonte: adaptado de Mahom (2016).

2.2.1 Processo hidrometalúrgico

2.2.1.1 Ustulação

A ustulação consiste na primeira etapa da rota hidrometalúrgica de obtenção do zinco metálico, ocorre em um reator de leito fluidizado, onde o concentrado na forma de sulfeto de zinco reage com o oxigênio em altas temperaturas para formar o óxido de zinco de acordo com a seguinte reação:



Os gases formados no ustulador passam por um processo de purificação para obtenção do ácido sulfúrico.

De acordo com Mahom (2016) cerca de 85% do zinco presente no ustulado encontra-se na forma de óxido, os outros 15% nas formas de ferritas de zinco ($Zn.Fe_2.O_4$). Para remoção do zinco que está presente nas ferritas ou no óxido torna-se necessário o processo de lixiviação ácida, que está descrita no tópico subsequente.

2.2.1.2 Lixiviação e purificação

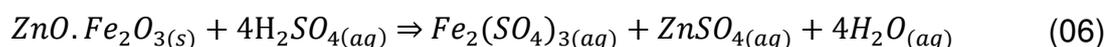
A lixiviação do zinco irá se diferenciar dependendo da forma na qual o zinco se encontra, na sua forma de óxido através da lixiviação neutra, e nas ferritas por meio da lixiviação ácida, em ambas as reações são conduzidas em meio ácido, o termo lixiviação neutra é só para designar condições mais brandas de acidez.

Para o caso da lixiviação neutra o ustulado é lixiviado por meio da solução exaurida que sai dos reatores eletroquímicos na etapa da eletrólise, e acontece através da reação descrita na Equação (05).



Essas reações acontecem em uma série de tanques com agitação, com o pH do meio em torno de 4,5 a 5 a uma temperatura de 60°C. Nessa primeira etapa cerca de 65% do zinco no calcinado será lixiviado.

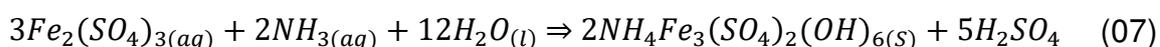
A mistura sólido-líquido resultante da primeira etapa da lixiviação é passada em um processo de filtragem para separação das fases, onde os sólidos seguem para etapa de lixiviação em um meio mais ácido, com pH em torno de 2,5 a 3,5 e temperatura de 100°C, nessa etapa as reações acontecem de acordo com a Equação (06).



Como resíduo sólido formado nessa etapa tem-se espécies químicas como o Chumbo e a prata, já o líquido segue para etapa de purificação conhecida como a etapa de remoção de ferro, onde de acordo com Hunt (2004) pode se dar por três processos diferentes, sendo eles a jarosita, geotita ou hematita, porém, cerca de 85 % das usinas que utilizam a rota hidrometalúrgica para o beneficiamento do zinco, utilizam o processo da jarosita. Independente do processo adotado o objetivo dessa

etapa além de remover o ferro através de um precipitado de fácil filtração, também consiste na remoção de impurezas como o Arsênio, Germânio e Antimônio.

O processo da jarosita acontece em solução com pH de 1,6, com temperaturas na faixa de 90 a 95 °C, e consiste em reações iônicas do ferro com elementos químicos como o sódio, potássio ou amônio para formação de um precipitado. A forma mais comum se dar através da reação com o amônio, sendo a mesma descrita por meio da Equação (07). Como o aumento da acidez é um produto dessa reação, óxido de zinco (ZnO) é adicionado para neutralizar a acidez produzida, mantendo dessa forma o controle do pH no meio reacional.



A última etapa de purificação mais comumente chamada de cementação, tem como objetivo a remoção de metais mais nobre que o zinco, como por exemplo, o cobre, cádmio, chumbo, cobalto e níquel. A força motriz para o desenvolvimento da reação é a diferença de potencial existente entre o metal mais nobre e o zinco. O meio reacional utilizado para as reações de cementação deve apresentar baixas concentrações de ácido, de maneira que o pH da solução esteja em torno de 5, isso para reduzir a seletividade da reação paralela de evolução do hidrogênio gasoso.

Após as etapas de lixiviação e purificação descritas acima, a concentração iônica do zinco varia em torno de 120 g/dm³ a 170 g/dm³ e concentração de ácido de 150 g/dm³ a 200 g/dm³. Uma composição de solução eletrolítica típica após o processo de lixiviação e purificação é descrita por meio da Tabela 2.

Tabela 2 - Composição típica de uma solução eletrolítica após as etapas de lixiviação e purificação.

Espécie química	Concentração (g/dm ³)
Zn ²⁺	120 -170
Mn ²⁺	< 3
Fe ²⁺	0,02 – 0,04
Ca ²⁺ , Mg ²⁺	1-10
Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Cu ²⁺	1-10x10 ⁻³

Fonte: Konstantin et al., 2002

2.2.1.3 Eletrólise

Após as etapas de lixiviação e purificação a solução eletrolítica está quimicamente pronta para ser distribuída ao longo dos reatores eletroquímicos, que estão carregados de cátodos normalmente feitos de alumínio e anodos de chumbo e prata. Os catodos são feitos de alumínio devido a baixa adesão do depósito de zinco sobre o mesmo, facilitando a remoção do depósito sobre o catodo na etapa posterior a eletrodeposição.

Durante a eletrólise uma corrente contínua passa através dos eletrodos presentes nos reatores, sendo essa corrente responsável por produzir o zinco puro que se deposita sobre o catodo, em períodos de 10 a 24 horas o catodo é removido do reator e o depósito é mecanicamente removido.

Uma descrição dos parâmetros operacionais de um reator eletroquímico e seus valores típicos está descrita na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros operacionais típicos de um reator eletroquímico.

Parâmetro	Valor
Densidade de corrente aplicada no Catodo	400-700 [A/m ²]
Eficiência de corrente	88-92%
Tensão	3.3-3.6 [V]
Temperatura do eletrólito	30-40°C
Consumo específico de energia	3000-3500 KWh/tonelada

Fonte: Konstantin et al., 2002

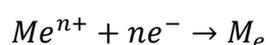
Para produção de uma tonelada de zinco metálico pelo processo de eletrodeposição, são necessárias 2,5 toneladas de concentrado, além disso, são gerados 4 kg de MnO₂ e 62 Kg de ácido sulfúrico.

2.3 ELETRODEPOSIÇÃO DE METAIS

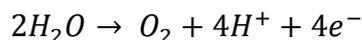
A separação eletrolítica de um metal é baseada na eletrólise de soluções aquosas ou na fusão de sais do metal com ânodo insolúvel.

As reações básicas durante a separação eletrolítica de soluções aquosas são:

1) Deposição catódica do metal desejado:



2) Evolução de oxigênio no anodo:

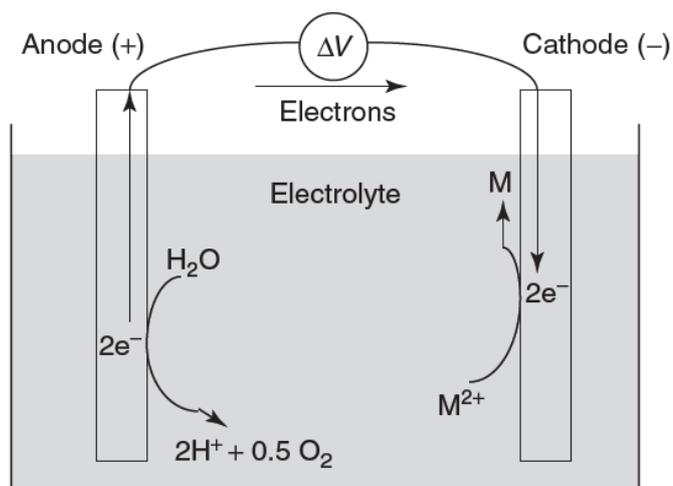


O processo de eletrodeposição geralmente é realizado em uma solução aquosa dos sulfatos de um metal em ácido sulfúrico diluído, com o objetivo de evitar problemas relacionados com a deposição do hidróxido do metal. O ácido sulfúrico é escolhido devido ao seu preço relativamente baixo (Konstantin, 2002).

As reações eletroquímicas são inerentemente heterogêneas e ocorrem nas interfaces solução/eletrodos. Uma medida apropriada da taxa de reação é o número de íons reduzidos (ou produzidos) por unidade de área de interface por unidade de tempo.

Para condução das reações nas direções desejadas uma diferença de potencial deve existir, para isso uma fonte externa fornece essa diferença além da corrente elétrica necessária. Um ânodo inerte é usado para completar o circuito e a contra-reação necessária para recuperação do metal. No catodo as moléculas ou íons são reduzidos enquanto que no anodo são oxidados, porém, para que isso aconteça deve existir um meio entre os eletrodos capaz de conduzir os íons. Normalmente esse meio consiste em uma solução ácida dos íons dissolvidos, sendo os íons de hidrogênio do ácido fornecedores da maior parte da condutividade da solução. O processo de eletrodeposição é resumido através da imagem da Figura 3.

Figura 3 - Geometria do reator eletroquímico.



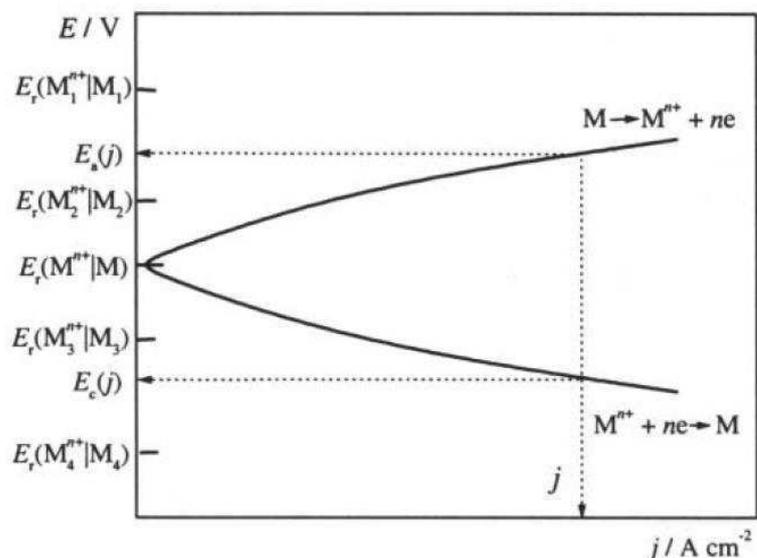
Fonte: Michael L. Free, (2013).

Como principais parâmetros operacionais em um processo eletrolítico tem-se a diferença de potencial e a corrente aplicada, sendo a corrente, medida por meio da densidade de corrente, devido a ser um termo mais comum e prático em um ambiente industrial. Esses parâmetros segundo Michael (2013) são os mais importantes pelo fato de estarem diretamente relacionados com a termodinâmica das reações eletroquímicas, bem como com as propriedades da solução ligadas a resistência ao fluxo de íons. Além disso, a densidade de corrente é diretamente correlacionada com a área de deposição, sendo um parâmetro de medida direta da cinética da reação.

Nos casos das reações eletroquímicas, a taxa da reação pode ser aumentada em várias ordens de grandeza aplicando-se a voltagem apropriada. Porém, existe limitações no meio reacional ligadas ao transporte de massa que impede aplicações de altas tensões.

A seletividade das reações de dissolução e deposição de um metal podem ser explicadas a partir de um metal M colocado em uma solução adequada contendo seus íons M^{n+} , o que leva ao estabelecimento do potencial de equilíbrio do eletrodo ($E_c(M^{n+}|M)$). Através da passagem de uma densidade de corrente elétrica j , observa-se a ativação das reações de dissolução do metal no anodo, tendo um potencial anódico $E_a(j)$, e a reação de redução ou deposição do metal no catodo, como um potencial catódico $E_c(j)$. Tais fenômenos podem ser observados por meio da curva de polarização descrita na imagem da Figura 04.

Figura 4 - Curva de polarização.



Fonte: Konstantin (2002).

Todo metal que esteja na solução como impureza e apresente potencial de equilíbrio mais positivo do que $E_a(j)$, como por exemplo M_1 , não será anodicamente dissolvido, ele será transferido para o eletrólito e se depositará no fundo do reator como lama anódica.

Impurezas metálicas com o potencial de equilíbrio mais negativo do que $E_a(j)$, como M_2 , M_3 e M_4 , irão ser dissolvidos juntamente com o metal base M , e transferidos para o eletrólito na forma de íons, com exceção dos metais cujo os cátions reagem com ânions presente na solução, formando sais poucos solúveis que sedimentam-se e depositam-se no fundo do reator.

Nas reações catódicas de redução/deposição metálica, todos os metais com potencias de equilíbrio mais positivo que o potencial do catodo $E_c(j)$, podem ser depositados, a depender de suas concentrações e sobrepotenciais de deposição.

Dessa, forma pode-se concluir que a seletividade das reações eletroquímicas estará diretamente relacionada com condições operacionais que garantam que impurezas metálicas capazes de serem depositadas no catodo não sejam anodicamente dissolvidas, e impurezas que podem ser dissolvidas no anodo não sejam depositadas no catodo, mas sim transformada em lama anódica.

2.3.1 Eletrodeposição do Zinco

A extração do zinco foi patenteada pela primeira vez em 1881 na França, já a primeira aplicação industrial deu-se nos Estados unidos em 1915 impulsionada pela demanda de zinco gerada na primeira guerra mundial. Logo depois usinas no Canadá e Austrália também aplicaram o processo de eletrodeposição.

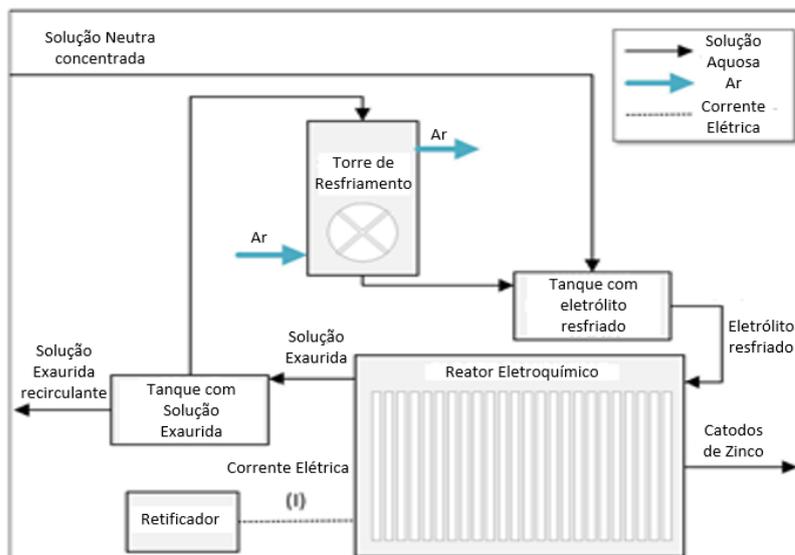
Durante anos a eletrodeposição do zinco foi considerada como uma etapa/processo pouco eficiente, isso devido a inúmeras dificuldades técnicas e principalmente ao grande consumo energético. Porém muitos desses problemas foram resolvidos com o desenvolvimento de processo que conseguiram aumentar a pureza da solução de alimentação dos reatores eletroquímicos.

O fluxograma e a descrição de cada etapa dentro do processo de eletrodeposição do zinco são descritos na secção subsequente.

2.3.1.1 Salas para produção do zinco metálico

Um fluxograma descrevendo as etapas presentes no processo de eletrodeposição do zinco metálico é descrito de acordo com Mahom (2016) por meio da imagem da Figura 5.

Figura 5 - Fluxograma dos processos envolvidos na eletrodeposição do zinco.



Fonte: adaptado de Mahom (2016).

A solução neutra concentrada oriunda dos processos de refino e purificação descritos anteriormente, é misturada com a solução recirculante vinda das torres de refrigeração. Após a mistura a solução resultante segue para ser alimentada nas cubas/reactores eletroquímicos, onde irá fluir ao longo de toda extensão do reator, apresentando tempo de residência típico de 60 minutos, e sair por meio de um transbordo no lado oposto ao da alimentação, sendo a solução de saída denominada de solução exaurida. Sob condições normais de operação, a solução que sai no transbordo, também denominada de exaurida possui concentração de Zn^{2+} entre 50 a 55 g/L, e entorno de 185 g/L de H_2SO_4 .

Além de composições químicas típicas para a solução exaurida, a temperatura também é monitorada e representa um indicador do comportamento das principais variáveis no processo de eletrodeposição, sendo elas a eficiência de corrente, tensão da célula e o consumo específico de energia. Por exemplo, temperaturas elevadas pode ser um reflexo do aumento de dissipação de calor pelo efeito joule devido a

redução na condutividade elétrica da solução, ocasionando com isso um aumento na tensão da célula, e por consequência aumentando do consumo específico de energia. Altas temperaturas também podem ser devido a redução na vazão volumétrica de entrada da solução resfriada, podendo ser um indicativo de incrustações nas tubulações de alimentação da solução. Outros problemas associados com distúrbios na temperatura da solução eletrolítica são baixa pureza e falhas na morfologia do depósito sobre as placas dos catodos.

Dessa forma, devido ao impacto ocasionado na qualidade morfológica do depósito, aumento do consumo específico e redução da eficiência de corrente, torna-se necessário resfriar a solução recirculante do processo. Para isso é comumente utilizada torres de resfriamento, onde a solução exaurida é bombeada e alimentada na parte superior através da atomização da mesma, e o ar atmosférico para a troca de calor, é ventilado na direção contrária. A solução é resfriada através da vaporização da água e da diferença de temperatura entre o ar e a solução pulverizada ou atomizada.

A eficiência de troca térmica das torres encarregadas do resfriamento da solução recirculante dependem fortemente das condições ambientais, por exemplo, no verão devido as altas temperaturas torna-se difícil manter a temperatura no “setpoint” estabelecido, e em casos mais extremos combinando temperatura e altas umidades de ar faz-se necessário a redução da corrente elétrica aplicada, para que se atenuem os efeitos dissipativos do efeito joule.

2.4 MODELOS MATEMÁTICOS PARA DESCRIÇÃO DOS FENÔMENOS FÍSICO-QUÍMICOS EXISTENTES EM REATORES ELETROQUÍMICOS DESTINADOS A PRODUÇÃO DE ZINCO

Para uma boa descrição dos fenômenos envolvidos na produção do zinco metálico por meio da etapa de eletrodeposição deve-se levar em consideração modelos que descrevam com precisão os fenômenos termodinâmicos e cinéticos envolvidos nas reações bem como a correlação dos mesmos com o transporte de massa e energia.

Em reatores eletroquímicos destinados a produção do zinco o escoamento é multifásico, sendo assim duas abordagens podem ser utilizadas, a Euleriana-Euleriana e Euleriana-Lagrangeana. Nessa segunda abordagem o transporte da fase

dispersa é feito pela fase contínua, logo as equações do momento são resolvidas apenas para fase contínua. Já na abordagem Euleriana-Euleriana as fases são tratadas separadamente e um conjunto de equações de conservação é resolvida para cada fase. O acoplamento entre as fases é feito através de campos de pressão, considerado o mesmo para ambas as fases, e dos coeficientes de transferências interfaciais, coeficientes esses que precisam ser modelados. Assim, é preciso definir que fenômenos interfaciais devem ser incluídos na modelagem.

Dessa forma nas seções abaixo cada um desses modelos será discutido em detalhes.

2.4.1 Balanço de massa e momento linear

A etapa inicial para aplicação dos balanços de massa necessários, é a definição das principais reações envolvidas. Dessa forma, seleciona-se as espécies químicas presentes e aplica-se o balanço para cada uma, levando em consideração o que entra e sai do reator, bem como o que foi gerado ou consumido de cada espécie por meio das reações. Tem-se então que:

$$\textit{Acumulo} = \textit{Entrada} - \textit{Saida} + \textit{Geração} - \textit{Consumo} \quad (08)$$

$$\frac{\partial \rho^i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho^i v_x^i) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho^i v_y^i) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho^i v_z^i) = r''''^i \quad (09)$$

Onde na Equação (09) o subscrito i representa a espécie química, ρ a densidade, v a velocidade do escoamento e r''''^i a taxa na qual cada elemento é gerado ou consumido devido as reações químicas e a evaporação.

Os termos relacionados com as reações são calculados segundo a lei de Faraday descrita na Equação (10), já o termo que contabiliza a evaporação está na Equação (11).

$$r_j = i_j A / nF \quad (10)$$

Sendo i_j a densidade de corrente associada com a reação j , A é a área total dos eletrodos, n número de elétrons envolvidos na reação e F a constante de Faraday.

$$r_{evap} = K_{evap} A_s (P_s - P) \quad (11)$$

Onde K_{evap} é a constante de evaporação, A_s a área superficial de contato entre o eletrólito e o ar, P_s a pressão de vapor da água, calculada pela expressão (12) e P a pressão atmosférica.

$$\log_{10}(P_s) = 8.925 - 2259/T \quad (12)$$

Já o balanço do momento linear é representado pela Equação (13), onde f_α é a fração volumétrica, ρ_α é a massa específica, \vec{U}_α é o vetor velocidade, P_α é a pressão, μ_α é a viscosidade, $\vec{S}_{M\alpha}$ é o termo fonte, \vec{M}_α é a soma das forças interfaciais, ambas as propriedades relacionadas ao subscrito α que representa a fase contínua.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (f_\alpha \rho_\alpha \vec{U}_\alpha) + \nabla \cdot [f_\alpha (\rho_\alpha \vec{U}_\alpha \otimes \vec{U}_\alpha)] + f_\alpha \nabla P_\alpha - \nabla \cdot \{ f_\alpha \mu_\alpha [\nabla \vec{U}_\alpha + (\nabla \vec{U}_\alpha)^T] \} \\ - \vec{S}_{M\alpha} - \vec{M}_\alpha = 0 \end{aligned} \quad (13)$$

A contabilização do efeito da fase dispersa no balanço do momento linear se dar por meio da determinação da soma das forças interfaciais, realizada por meio de equações constitutiva descritas na seção seguinte.

2.4.1.1 Equações constitutivas

As equações constitutivas são expressas por meio de uma constante de proporcionalidade simples considerando as características do material ou substância em uso, fornecendo a relação entre a resposta de um material a uma dada solicitação do campo de escoamento, temperatura ou massa. Essas equações representam

relações entre grandezas físicas. A transferência de momento em um escoamento multifásico pode ser realizada por forças de arraste e por forças de não-arraste.

2.4.1.1.1 Força de arraste interfacial

A força de arraste é responsável pela maior parte da transferência da quantidade de movimento interfacial. Esta força por unidade de volume agindo na fase α devido à presença da fase β é expressa como:

$$\overline{M}_{\alpha\beta}^D = C_{\alpha\beta}^{(d)} (\overline{U}_\beta - \overline{U}_\alpha) \quad (14)$$

Onde $C_{\alpha\beta}^{(d)}$ é o coeficiente de arraste interfacial U_α e U_β são as velocidades da corrente de fluido das fases contínua e dispersa, respectivamente.

O coeficiente de arraste expressa a transferência de momento entre as fases e é dado por:

$$C_{\alpha\beta}^{(d)} = \frac{C_D}{8} A_{\alpha\beta} \rho_\alpha |\overline{U}_\alpha - \overline{U}_\beta| \quad (15)$$

Sendo C_D o coeficiente de arraste, $A_{\alpha\beta}$ é a área superficial por unidade de volume, ρ_α a massa específica da fase α e $|\overline{U}_\alpha - \overline{U}_\beta|$ é a velocidade de deslizamento entre as fases β (dispersa) e α (contínua) na direção da fase α .

O software CFX 15.1 dispõe de alguns modelos de arraste, dentre eles o modelo de arraste de Schiller-Naumann, onde o coeficiente de arraste para partículas esféricas é função do número de Reynolds sendo expresso por:

$$C_D = \begin{cases} 24(1 + 0,15Re^{0,687})/Re, & \text{para } Re \leq 1000 \\ 0,44 & \text{para } Re > 1000 \end{cases} \quad (16)$$

2.4.1.1.2 Força de sustentação

A força de sustentação, também conhecida como força de não-arraste, atua de maneira perpendicular ao sentido do movimento relativo das duas fases. O modelo para escoamento não-rotacional é expresso por:

$$\overrightarrow{M}_\alpha^L = \overrightarrow{M}_\beta^L = f_\beta \rho_\alpha C_L (\overrightarrow{U}_\beta - \overrightarrow{U}_\alpha) \times \omega_\alpha \quad (17)$$

Onde $\omega_\alpha = \text{curl}(U_\alpha)$ é o rotacional, que fisicamente significa o momento angular em uma determinada região do espaço, e CL é o coeficiente de sustentação.

No modelo para escoamento rotacional há o acréscimo para o vetor de rotação Ω e a força de sustentação passa a ser definida por:

$$\overrightarrow{M}_\alpha^L = -\overrightarrow{M}_\beta^L = f_\beta \rho_\alpha C_L (\overrightarrow{U}_\beta^* - \overrightarrow{U}_\alpha^*) \times (\vec{\omega}_\alpha^* + 2\vec{\Omega}) \quad (18)$$

Onde $\vec{\omega}_\alpha^* = \text{curl}(\overrightarrow{U}_\alpha^*)$ é o rotacional para escoamentos rotacionais.

2.4.1.1.3 Força de massa virtual

Essa é outro tipo de força de não arraste, sendo definida como sendo a força requerida para acelerar a massa de fluido da fase circundante.

Quando um corpo (fase dispersa) se move através de um fluido (fase contínua), é necessário deslocar a massa da fase contínua para fora do seu caminho. Se o corpo estiver acelerado, o fluido circundante também deverá ser acelerado. A fase dispersa se comporta como tivesse um acréscimo de massa, de uma quantidade chamada massa hidrodinâmica do fluido (também chamada massa virtual ou adicional) (BARBOSA et al., 2012).

A força de massa virtual é dada através da Equação (19):

$$\overrightarrow{M}_{\alpha\beta}^{VM} = -\overrightarrow{M}_{\beta\alpha}^{VM} = f_\beta \rho_\alpha C_{VM} \left(\frac{D\overrightarrow{U}_\beta}{Dt} - \frac{D\overrightarrow{U}_\alpha}{Dt} \right) \quad (19)$$

Onde C_{VM} é o coeficiente de massa virtual, o qual é uma função da direção do movimento, do formato e da concentração da partícula. O *software* Ansys CFX 15.1 usa um valor padrão de $C_{VM} = 0,5$, o qual pode ser ajustado para servir a cada tipo de partícula.

Para escoamento rotacional, a força de massa virtual é dada por:

$$\overline{M}_{\alpha\beta}^{VM} = -\overline{M}_{\beta\alpha}^{VM} = f_{\beta}\rho_{\alpha}C_{VM}\left(\frac{D\overline{U}_{\beta}^*}{Dt} - \frac{D\overline{U}_{\alpha}^*}{Dt}\right) + 2\overline{\Omega} \times (\overline{U}_{\beta}^* - \overline{U}_{\alpha}^*) \quad (20)$$

Onde $\overline{\Omega}$ é a taxa de rotação do movimento das partículas.

2.4.2 Balanço de energia

Através do balanço de energia de uma célula eletrolítica podemos observar a existência de cinco termos que afetam a temperatura da solução na cuba. Segundo a Equação (21) os termos são na sequência depois da igualdade, a entalpia do fluxo volumétrico de entrada e saída, o calor proveniente das entalpias das reações, dissipação de calor pela aplicação da corrente elétrica e as perdas por evaporação.

$$\rho VC \left(\frac{dT}{dt}\right) = \rho_f Q_f C (T_f - T_{ref}) - \rho Q_d C (T - T_{ref}) - \sum_{i=1}^n (\Delta H_i r_i) + I\Delta V + q_{loss} \quad (21)$$

Pela Equação (12) tem-se que ρ é a densidade da solução exaurida ρ_f densidade da solução alimentada, C a capacidade calorífica, T_f a temperatura de alimentação, T_{ref} temperatura de referência, ΔH_i entalpia das reações, $I\Delta V$ calor gerado devido ao efeito joule, q_{loss} calor consumido pela vaporização da água.

O termo ΔV que representa a diferença de tensão, é calculado levando em consideração a soma das perdas de tensão ao longo dos eletrodos e da solução, sendo a expressão matemática para o cálculo descrita na Equação (22).

$$\Delta V = |E_c| + |E_a| + E_{Solution} + E_{loss} \quad (22)$$

Sendo $|E_c|$ e $|E_a|$ as tensões do catodo e do anodo, respectivamente, $E_{Solution}$ a queda de tensão promovida pela solução e E_{loss} um termo de correção para levar em consideração as quedas de tensão ao longo dos barramentos e contatos elétricos.

A queda de tensão ao longo da solução é diretamente proporcional a corrente elétrica aplicada i_c e a distância entre eletrodos Δb , e inversamente proporcional a condutividade elétrica da solução σ , com a correlação matemática expressa na Equação (23).

$$E_{Solution} = \frac{\Delta b i_c}{\sigma} \quad (23)$$

Por fim o último termo para cálculo do balanço de energia é a contabilização do efeito térmico da evaporação da água, sendo função apenas do calor latente λ_{evap} e taxa de perda de massa devido a evaporação.

$$q_{loss} = r_{evap} \lambda_{evap} \quad (24)$$

2.4.3 Termodinâmica eletroquímica

A equação matemática base para os cálculos da termodinâmica eletroquímica é baseada na equação de Nernst, onde correlaciona-se o potencial de equilíbrio para as reações em que n elétrons são transferidos, para uma temperatura do reator T e atividades das espécies oxidantes a_o e redutoras a_r .

$$E_c = E_e^0 + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln(a_o/a_r) \quad (25)$$

Onde para Equação (25) R é a constante dos gases e E_e^0 o potencial padrão de equilíbrio. Aplicando na equação de Nernst as reações envolvidas no processo de eletrodeposição do zinco, tem-se as seguintes equações para o cálculo do potencial de equilíbrio.

$$E_{e,Zn} = -0.763 + \left(\frac{RT}{2F}\right) \ln(a_{Zn^{2+}}/a_{Zn}) \quad (26)$$

$$E_{e,H_2} = 0.0 + \left(\frac{RT}{F}\right) [\ln a_{H^+}/(a_{H_2})^{0.5}] \quad (27)$$

$$E_{e,H_2O} = 1.229 + \left(\frac{RT}{2F}\right) \ln[(a_{H^+})^2(a_{O_2})^{0.5}/a_{H_2O}] \quad (28)$$

Se as reações no catodo e anodo fossem perfeitamente reversíveis do ponto de vista termodinâmico, seria possível passar uma grande corrente elétrica através do reator sem que o potencial do eletrodo se desvie do seu valor no equilíbrio. Contudo, na realidade existe um desvio do potencial de equilíbrio, o que torna os eletrodos polarizados. A magnitude dessa polarização é definida como sendo a sobretensão η , que é a diferença entre o potencial de trabalho do eletrodo e o potencial no equilíbrio, onde para o caso das reações existentes na eletrodeposição do zinco tem-se que:

$$\eta_{zn} = E_c - E_{e,Zn} \quad (29)$$

$$\eta_{H_2} = E_c - E_{e,H_2} \quad (30)$$

$$\eta_{H_2O} = E_a - E_{e,H_2O} \quad (31)$$

Sendo E_c e E_a as tensões de trabalho do catodo e anodo, respectivamente.

2.4.4 Cinética eletroquímica

Para definição do modelo cinético a se utilizar deve-se levar em consideração qual etapa do mecanismo reacional limita a reação, que pode ser a transferência de

carga elétrica para superfície do eletrodo ou a transferência de massa do seio do fluido para zona reacional. De acordo com Barton e Scott (1992) as reações na fase gasosa de evolução de hidrogênio e oxigênio apresentam a etapa da transferência de carga como sendo a lenta, ou seja, a limitante, já a reação de deposição do zinco é uma combinação de limitação do transporte de massa e da transferência de carga.

No caso da limitação pela transferência de carga a equação amplamente utilizada na literatura para correlacionar os parâmetros cinéticos com a densidade de corrente é a equação de Tafel.

$$i = i_0 \exp\left(-\frac{\alpha \eta z F}{RT}\right) \quad (32)$$

Na equação de Tafel descrita acima α é o coeficiente de transferência, z é o número de elétrons transferido e i_0 a densidade de corrente de troca.

A densidade de corrente de troca é um importante parâmetro cinético quando existe a limitação cinética por parte da transferência de carga, isso porque expressa a existência de um equilíbrio dinâmico na superfície do eletrodo quando não existe fluxo de corrente líquido ou mudanças químicas na célula. Para o cálculo tem-se a expressão matemática da Equação (33).

$$i_0 = n F k_0 y_{ob}^{(1-\alpha)} y_{rb}^\alpha \quad (33)$$

Onde y_{ob} e y_{rb} são as concentrações das espécies oxidantes e redutoras no seio do fluido, respectivamente. k_0 a constante da taxa reacional nas condições padrões do potencial de equilíbrio, sendo fortemente dependente da temperatura e bem representada matematicamente pela equação de Arrhenius.

$$k_0 = A_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{RT}\right) \quad (34)$$

Sendo A_0 o fator pré-exponencial e ΔE_a a energia de ativação.

Para o caso da reação de deposição do zinco as Equações (33) e (34) também se aplicam, porém, a Equação (32) de Tafel não, para contabilização da parcela da corrente elétrica destinada a reação do zinco i_{Zn} deve-se levar em consideração o efeito do transporte de massa. Todos os fenômenos envolvidos bem como a descrição dos modelos matemáticos utilizados para isso, estão descritos na seção subsequente.

Outro conceito importante dentro da cinética e que gera correlações matemáticas necessárias, é o princípio da eletroneutralidade, que é mantido quando a corrente total que passa no catodo é igual a que passa através do anodo.

$$I_c = I_a \quad (35)$$

A corrente total que passa através de um eletrodo é a soma das correntes decorrentes de todas as reações que ocorrem em sua superfície. Para o caso das reações envolvidas na eletrodeposição do zinco tem-se que:

$$I_c = i_c A_c = (i_{Zn} + i_{H_2}) A_c \quad (36)$$

$$I_a = i_a A_a = i_{H_2O} A_a \quad (37)$$

Utiliza-se também as equações descritas para a cinética eletroquímica no cálculo de duas importantes variáveis capazes de medir o desempenho do processo, sendo elas a eficiência de corrente e o consumo específico de energia, descritas respectivamente por meio das Equações (38) e (39).

$$\varepsilon = 100 \left(\frac{i_{Zn}}{i_c} \right) \quad (38)$$

$$P = V_{cell} I_c t / W_{Zn} \quad (39)$$

Sendo t o tempo de deposição em segundos e W_{Zn} a massa do depósito de zinco em gramas. Teoricamente, o menor consumo energético ocorre quando a eficiência de corrente é 100%, e a tensão da célula igual o potencial de equilíbrio, onde segundo o Barton e Scott (1992), o consumo energético nessas condições é em torno de $1630 \text{ Kw h/tonelada}$.

2.5 TRANSPORTE DE MASSA EM REATORES ELETROQUÍMICOS

Muitos dos processos hidrometalúrgicos envolvem reações interfaciais sólido-líquido, sendo dessa forma a taxa da cinética reacional função dos fenômenos de transporte de massa dos produtos e espécies reagentes.

O transporte de massa dos íons presentes em uma solução aquosa se dar por meio de três mecanismo, são eles a difusão, convecção e migração. A convecção é o transporte de íons devido ao escoamento do fluido, a difusão devido a um gradiente de concentração das espécies envolvidas e a migração ocorre em resposta a um gradiente de potencial elétrico. A expressão matemática que leva em consideração os três mecanismos no balanço de massa é descrita na Equação (40).

$$\vec{U}\nabla c_i + Z_i F \nabla(u_i c_i \nabla E) + \nabla(D\nabla c_i) + R_i \quad (40)$$

Onde \vec{U} é o vetor de velocidade, u_i é a mobilidade do íon, E o campo elétrico, F a constante de Faraday, Z_i é o número de elétrons transferidos por mol, c_i a concentração e R_i a taxa da reação, sendo o subscrito i a indicação da espécie química em questão. O primeiro termo do lado direito da igualdade na Equação (40) contabiliza os efeitos convectivos do transporte de massa, o segundo termo contabiliza os efeitos da migração e o terceiro termo os efeitos difusivos.

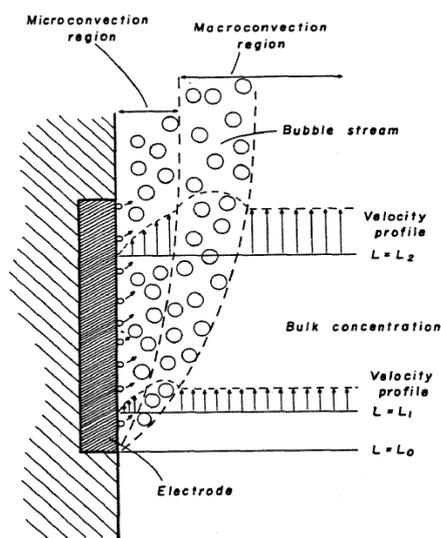
Entre os três mecanismos de transferência de massa citados acima, o que é influenciado pela da dinâmica do escoamento é a convecção, que pode ser classificada em forçada ou natural. A forçada é ocasionada pelo bombeamento da solução ao longo do reator ou devido a existência de gradientes de concentração e temperatura. Já a convecção natural é causada pela movimentação que as bolhas dos gases gerados como produtos das reações ocasionam no fluido ao seu redor.

De acordo com as classificações expostas, Ajersch et al (1985) definiu a região próxima da superfície dos eletrodos em duas distintas, sendo elas as regiões de micro e macro convecção.

A região de macro convecção é formada devido a movimentação intrínseca do fluido causada pela convecção natural, já a micro região é resultado dos efeitos turbulentos gerados pelo processo de nucleação, crescimento e desprendimento das bolhas geradas na superfície dos eletrodos.

Para o caso de reatores eletroquímicos utilizados na produção de zinco os efeitos micro convectivos são causados pelas bolhas produzidas devido a reação de evolução de hidrogênio no catodo. Já os efeitos macro convectivos são gerados pela combinação do escoamento das bolhas de oxigênio geradas no anodo mais as bolhas de hidrogênio do catodo, além disso diferenças de densidade geradas por gradientes de temperatura e concentração também são fatores geradores dos efeitos macro convectivos. A ilustração de cada região descrita acima pode ser visualizada na imagem da Figura 6.

Figura 6 - Descrição e classificação das regiões cujo mecanismo de transferência de massa é a convecção.



Fonte: Mahom (2016).

2.5.1 Transporte de massa na região interfacial entre solução e eletrodo

Na região reacional de interface solução/eletrodo o transporte de massa se dar por difusão. Sendo o fluxo mássico determinado pela primeira lei de Fick, descrita na Equação (41).

$$J = \frac{dn}{dt} \frac{1}{A} = -D \frac{dc}{dx} \quad (41)$$

Onde J é o fluxo mássico ou a taxa de massa transportada por unidade de área. n é o número de mols transferido, t é o tempo, A área, D o coeficiente de difusão, c a concentração e x é a coordenada espacial que representa a espessura da camada limite.

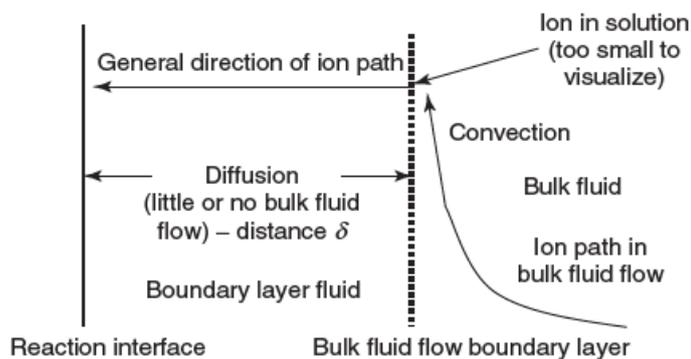
A equação de Fick descrita acima pode ser rearranjada da seguinte forma:

$$\frac{dn}{dt} = -DA \frac{(C_b - C_s)}{\delta} \quad (42)$$

Sendo C_b a concentração das espécies envolvidas no seio do fluido e C_s a concentração na superfície do eletrodo. Já δ representa a espessura da camada limite, que depende de propriedades físico químicas do fluido, característica geométricas do reator e da dinâmica do escoamento.

A região da camada limite apresenta baixa mobilidade das moléculas, isso porque moléculas de solvente ficam ligadas a superfície do catodo e as mesmas tendem a se associar com outras moléculas que estejam por perto. Dessa forma a região de difusão ou camada limite em reatores eletroquímicos representa a distância a partir da superfície do eletrodo, pela qual existe uma transição de menor para maior mobilidade das moléculas do solvente. Na imagem da Figura 7 pode-se ver os tipos de fluxo e mecanismo de transporte de íons perto da interface reacional (solução/eletrodo).

Figura 7 - escoamento e transporte de íons na interface solução/superfície reacional.



Fonte: Michael L. Free, (2013).

Expressões matemáticas típicas para o cálculo da espessura da camada limite nos casos de escoamento sobre placas de eletrodos planos em condições de escoamento laminar e turbulento são descritas respectivamente, por meio das Equações (43) e (44).

$$\delta = 3l^{1/2}U_{\infty}^{-1/2}\nu^{1/6}D^{1/3} \quad (43)$$

$$\delta = l^{0.1}U_{\infty}^{-0.9}\nu^{17/30}D^{1/3} \quad (44)$$

Onde l é o comprimento da placa do eletrodo, U a velocidade do escoamento no seio do fluido, ν a viscosidade cinemática e D o coeficiente de difusão do meio.

2.5.2 Combinação dos efeitos do transporte de massa com a cinética eletroquímica

Como visto no início da seção 2.5 para uma modelagem matemática que descreva fidedignamente a cinética reacional deve-se realizar um balanço de massa que englobe os efeitos de transporte de massa por migração, difusão e convecção, bem como as reações. De acordo com Michael L. Free (2013) os efeitos da migração no transporte de massa são mínimos, a ponto de ser negligenciável, dessa forma no balanço de massa deve-se levar em consideração apenas os termos reacionais e do

transporte de massa por difusão e convecção. Na literatura a equação apontada como a mais apropriada para correlacionar a cinética eletroquímica com os efeitos do transporte de massa é a descrita por Hurlen (1962), utilizada em trabalhos como o do Barton e Scott (1992) e o do Mahom (2016), sendo descrita por meio da Equação (45). Isso deve-se ao fato de se levar em consideração que as reações eletroquímicas não são controladas individualmente pela cinética ou pelo transporte das espécies químicas, mais sim por uma combinação dos dois fatores.

$$i_{Zn} = i_{0,Zn} \left[\left(\frac{i_{lc,Zn} - i_{Zn}}{i_{lc,Zn}} \right) \exp \left(- \frac{\alpha_{Zn} \eta_{Zn} Z_{Zn} F}{RT} \right) - \exp \left(\frac{(1 - \alpha_{Zn}) \eta_{Zn} Z_{Zn} F}{RT} \right) \right] \quad (45)$$

Onde i_{Zn} é a densidade de corrente destinada a eletro-redução, α_{Zn} é o coeficiente de transferência, Z_{Zn} o número de transferência e $i_{lc,Zn}$ a densidade de corrente limite, que é descrita na Equação (46). Em todas as variáveis citadas acima o subscrito Zn significa a espécie química zinco.

$$i_{lc,Zn} = \frac{nFD C_b}{\delta} \quad (46)$$

As variáveis listadas na Equação (46) já foram descritas anteriormente, porém para o cálculo do termo do coeficiente de difusão a correlação matemática mais difundida e utilizada na literatura é a equação de Stokes-Einsten.

$$D_i = \frac{kT}{4\mu\pi r_i} \quad (47)$$

Sendo μ a viscosidade, T a temperatura em kelvin, k a constante de Boltzmann e r_i é o raio da espécie química em difusão.

2.6 FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL

A fluidodinâmica computacional é uma ferramenta utilizada por cientistas, e engenheiros na predição e simulação de fluxos de fluidos, transferência de calor e massa, reações químicas e fenômenos correlatos. Esses problemas governados por equações matemáticas são resolvidos por meio de métodos numéricos, geralmente utilizando-se computadores (TIAN 2015, p. 5).

Como é exemplificado pela Figura 8, a fluidodinâmica computacional é formada pela junção de três disciplinas da ciência, a física (dinâmica dos fluidos, transferência de calor, reações químicas, etc.), a matemática (resolução das equações de governo e métodos numéricos) e a ciência da computação (programas e os códigos de CFD). O método analítico é geralmente considerado a parte teórica, enquanto os termos numéricos e computacionais são quase sinônimos. Em CFD, resolve-se numericamente as equações, geralmente diferenciais parciais, que governam os fenômenos e processos (Tu, Yeoh e Liu 2012, p. 2).

A CFD pode ser empregada para o melhor entendimento de processos e eventos físicos dentro e fora de corpos. Estes fenômenos compreendem turbulência, difusão, convecção, dissipação, camadas de contorno, fluxos incompressíveis e compressíveis, entre outros. As aplicações dessa técnica vão da engenharia biomédica, metalurgia, automobilística, aeroespacial, esportes, geração de energia, engenharia civil e ambiental até processos químicos e minerais (MALISKA 1995, p.8).

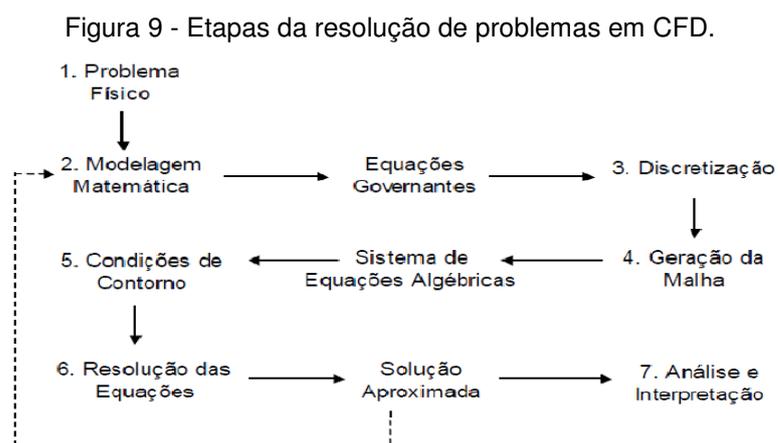
Figura 8 - As ciências envolvidas em CFD.



Fonte: Tu, Yeoh e Liu, 2012, p.2.

2.6.1 Etapas de uma simulação fluidodinâmica

A aplicação de CFD a problemas físicos, e sua resolução pela aplicação de modelos matemáticos num domínio limitado, segue os seguintes passos, visualizados na Figura 9.



Fonte: Bicalho, 2015.

O primeiro passo para aplicação de CFD é a modelagem matemática do problema físico, determinando as grandezas que atuam sobre o sistema e como o afetam, além da determinação dos limites de estudo do problema físico. O problema físico será modelado matematicamente (segundo passo), sendo expresso na forma das leis de conservação do momento, massa e energia. Esses modelos irão explicar o sistema estudado, além de prever seu comportamento em diferentes situações (BICALHO, 2015).

Após a modelagem matemática deve-se definir a região de aplicação e validade das equações, essa região é chamada de domínio. O terceiro passo é a discretização do domínio, ou seja, sua divisão em pontos de aplicação das equações, para obtenção das soluções numéricas. A distribuição adequada dos pontos no domínio é fundamental para se obter uma solução numérica representativa do escoamento. As soluções numéricas não podem ser obtidas sobre uma região contínua, mais sim dentro de sub-regiões dentro do domínio, que são denominados de elementos. Portanto, o quarto passo consiste na geração da malha, que é o conjunto de elementos que compõem o domínio (BICALHO, 2015).

Após a geração da malha deve-se introduzir as condições de contorno necessárias para resolução das equações (quinto passo). Essas condições de

contorno, condições iniciais, ao lado das propriedades físicas do fluido e dos parâmetros do escoamento especificam o problema a ser tratado. Obtém-se, então, um sistema de equações algébricas, geralmente lineares, que podem ou não estar acopladas. Finalmente, no sexto passo, essas equações são resolvidas, fornecendo a solução numérica para o problema analisado. A solução obtida deve ser, por conseguinte, analisada e interpretada (sétimo passo). Eventualmente, se for necessário, o modelo deve ser ajustado para que se tenha um resultado confiável, de modo que se possa extrair as variáveis de interesse e visualizar a solução do problema (BICALHO, 2015).

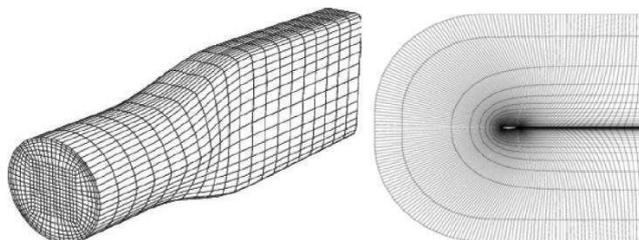
2.6.1.1 Geração de geometria e malha

Com o auxílio de softwares desenvolvidos especialmente para esta finalidade é possível gerar geometrias da região de estudo elaboradas e complexas. A partir da geometria, definem-se as regiões e nomeia-se as respectivas superfícies. Após a definição e classificação da geometria, gera-se a malha, cujo refinamento está diretamente relacionado com a precisão dos resultados apresentados pela simulação. (BICALHO, 2015).

A malha computacional ou *mesh*, representa a subdivisão do domínio computacional em várias células de tamanho reduzido que são lidas pelo programa como pequenos volumes de controle nos quais os problemas físicos podem ser resolvidos individualmente. O processo de geração da malha é tão importante que muitas vezes acaba consumindo a maior parte do tempo e esforços aplicados em simulações. Os *meshs* podem ser estruturadas e não estruturadas, hexagonal, tetraédrica, e malha híbrida. A geração da malha é um processo bem versátil que pode ser ajustado dependendo da demanda. Em áreas de turbulência, uma malha mais refinada pode ser aplicada, enquanto em áreas de escoamentos menos severos, o mesh pode ser mais grosseira, reduzindo o custo computacional (MARTINS, 2016).

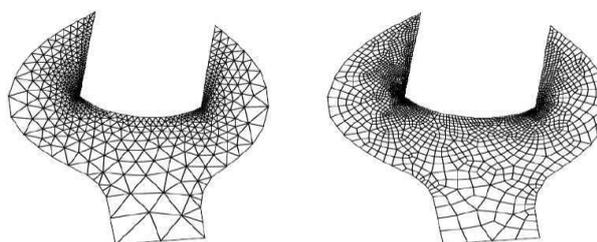
Os diferentes tipos de malhas podem ser visualizados através das Figuras 10, 11 e 12.

Figura 10 - Exemplos de malhas estruturadas.



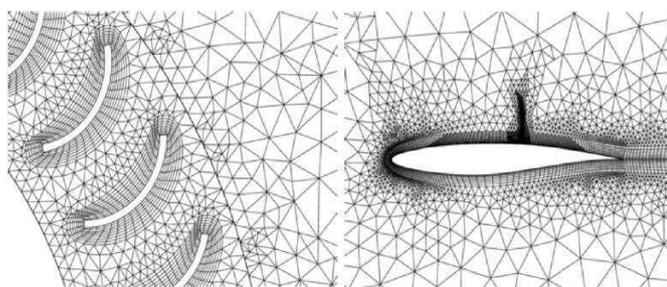
Fonte: Fluent inc., 2011.

Figura 11 - Exemplos de malhas não-estruturadas.



Fonte: Lyra e Carvalho, 2006.

Figura 12 - Malhas híbridas.



Fonte: Fluent inc., 2011.

2.6.1.2 Condições de contorno

Nessa etapa é possível definir todos os parâmetros relevantes à simulação a ser realizada, no que diz respeito à modelagem do problema, condições de contorno e propriedades dos fluidos envolvidos. Entradas e saídas do sistema são definidas, bem como características do escoamento, modelo de turbulência, número de iterações, resíduo para convergência, dependência temporal, entre outros. Para o alcance de resultados precisos dentro dos limites econômicos (esforço computacional), são

realizadas simplificações no estudo. Deve-se conhecer com detalhes o fenômeno a ser estudado para avaliar se haverá grande impacto nos resultados (BICALHO, 2015).

2.6.1.3 Acompanhamento da resolução

É o estágio do processamento, onde ocorre a resolução das equações diferenciais parciais no espaço e no tempo, definidas como equação da conservação da massa, quantidade de movimento e da energia, através do cálculo de todas as grandezas físicas em um mesmo passo de tempo (iteração), cujo cálculo é realizado pelo solver utilizando uma abordagem numérica até alcançar a convergência ou o número de iteração estabelecida (BICALHO, 2015).

Este é o item mais crítico de uma simulação, pois varia de acordo com a potência e a capacidade do computador onde a simulação será realizada. Assim, quanto mais potente for o computador, menor tempo computacional é gasto e, conseqüentemente, mais econômico é o estudo. É possível acompanhar a resolução das equações durante o andamento da simulação, onde são visualizados os resíduos das equações e fechamento do balanço de massa no sistema (BICALHO, 2015).

2.6.1.4 Validação e verificação de resultados

A fase da validação e verificação representa uma das mais importantes etapas do processo de modelagem numérica, já que é nessa etapa que se pode determinar se a simulação feita tem qualidade ou não. Como os dados são obtidos por meio de simulação, os mesmos devem ser comparados com dados reais para mensurar o quão fiel à realidade é o resultado. Muitas vezes, especialmente nas primeiras simulações com malhas mais grosseiras, os resultados não produzem fielmente a realidade. A verificação é o processo que determina se o modelo projetado é conceitualmente condizente com a teoria, fornecendo evidências da consistência da solução. Já a validação procura comparar e analisar os resultados obtidos em simulação com dados reais ou modelos padrões (MARTINS, 2016).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Existe na literatura uma gama de trabalhos que visam incorporar na cinética eletroquímica os efeitos oriundos da dinâmica do escoamento dentro do reator eletroquímico. Muitas aplicações encontradas são para eletrodeposição do cobre, porém com grande replicabilidade para reatores onde zinco metálico é produzido, pois são reatores que apresentam mesma geometria, condições operacionais e fenômenos eletroquímicos semelhantes. Por possuírem semelhanças geométricas, modificações na forma de alimentar a solução no reator mesmo que sendo para o caso do cobre pode ser de grande valia para o zinco, especificando por exemplo, o melhor tipo de malha numérica a se criar, bem como modelos de turbulência que melhor representam o comportamento e as características do escoamento.

Dessa forma o trabalho desenvolvido por Zhou et al. (2017) analisou numericamente em três dimensões o comportamento do escoamento em uma célula eletrolítica com quatro diferentes dispositivos de alimentação da solução, avaliando-se com isso a velocidade de renovação do eletrólito rico em cobre na região entre placas. Os dispositivos de entrada simulados foram:

- 1) Uma única entrada localizada no centro da cuba em uma das extremidades;
- 2) Alimentação centralizada na região abaixo das placas, constituindo um total de 62 orifícios de injeção;
- 3) Dispositivos de alimentação horizontais localizados nas duas laterais superiores da cuba, com orifícios intercalados, totalizando 108 orifícios;
- 4) Alimentação realizada através de dispositivos dispostos verticalmente nas duas laterais inferiores da cuba, com 108 orifícios intercalados.

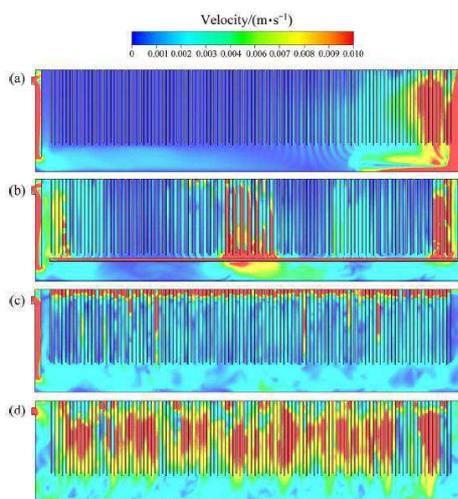
Como considerações adotadas assumiu-se o eletrólito como sendo um fluido Newtoniano incompressível, a formação da lama anódica e das bolhas foram negligenciadas, dessa forma, o escoamento multifásico foi simplificado para um escoamento monofásico.

Em relação ao modelo de turbulência utilizado foi o $k-\omega$ SST para a região próximo as paredes para aumentar a precisão na determinação do perfil de velocidade nessa região, já para as regiões longe das paredes o modelo $k-\epsilon$ foi o adotado.

Como resultados obtidos, foi possível observar que os dispositivos de alimentação 4, que consiste nas alimentações verticais nas laterais inferiores do reator, apresentaram uma melhor movimentação do fluido na região reacional entre

eletrodos. Tal comportamento pode ser visto através da imagem na Figura 13. Essa melhor movimentação deve-se a maior intensidade da turbulência, o que de acordo com os resultados do trabalho, apontam também para uma distribuição mais uniforme da massa, gerando como consequência uma maior eficiência de corrente e maior produtividade.

Figura 13 - Resultados dos campos de velocidade para os diferentes dispositivos de alimentação propostos.

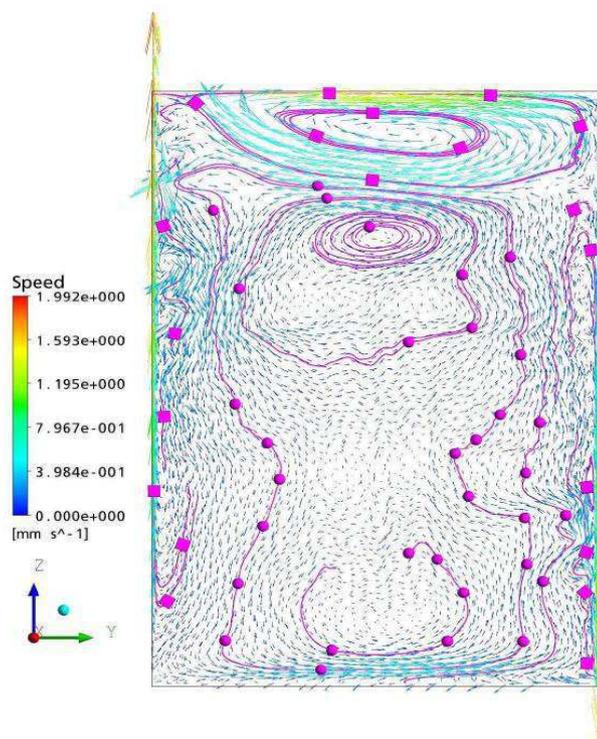


Fonte: Zhou, 2017.

Ainda com foco em reatores eletroquímicos destinados a produção cobre, porém com o intuito de estudar os efeitos convectivos do transporte de massa apenas na região entre um par de eletrodos Leahy and Schwarz (2007) aplicaram a fluidodinâmica computacional através da utilização do software CFX na versão 11.

Através dos resultados foi possível observar que na região reacional entre eletrodos existe diferentes padrões de escoamento, apresentando um movimento de convecção natural com algumas zonas de recirculação, zonas de estagnação e escoamentos ascendente e descente nas proximidades do catodo e anodo, respectivamente. Tal comportamento pode ser visto na Figura 14.

Figura 14 - Vetores de velocidade.



Fonte: Leahy, 2007.

Outro trabalho focado em uma modelagem fenomenológica em três dimensões, porém aplicado a produção do zinco metálico foi desenvolvido por Li et al. (2014). Onde foi desenvolvida uma modelagem matemática capaz de avaliar em 3 dimensões o efeito que parâmetros tais como a posição de entrada em relação a superfície livre do eletrólito, inclinação do orifício de entrada, altura das chicanas e o fluxo volumétrico tem sobre as características do escoamento, sendo a quantificação quantitativa dessas características realizada por meio do parâmetro denominado de IEFR, que representa a taxa efetiva do fluxo entre eletrodos.

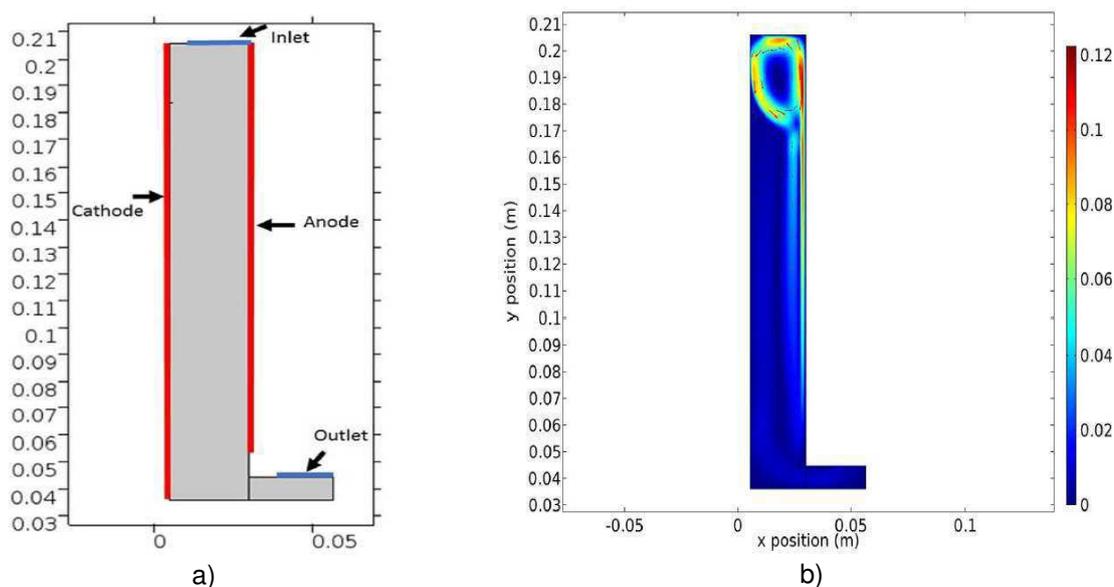
Na modelagem matemática foi desconsiderado o efeito da geração de oxigênio no anodo, sendo as equações da continuidade, momento linear e turbulência adotadas para os modelos. No caso da turbulência o modelo $k-\epsilon$ foi o utilizado.

Como uma das respostas do modelo foram plotados os vetores de velocidade, observando por meio dos mesmos que o fluxo é ascendente na região lateral da cuba, descendo pelo centro das placas na região superior, ocasionando dessa forma uma grande zona de recirculação, além disso, outra parte do eletrólito escoo pela região inferior da cuba. Quando comparada as velocidades do escoamento notou-se que na zona entre placas a velocidade média é menor, sendo tal comportamento atribuído pelos autores como sendo uma resistência gerada pelas placas. Além disso, nos

resultados gerados pelos autores, ficou ressaltada a importância de uma rápida movimentação do eletrólito na região entre placas para a manutenção da concentração de íons de zinco adequada. Para isso, avaliou-se no trabalho para quais condições das variáveis estudadas maximizava-se o IEFR, constatando que dispositivos de alimentação submersos aumenta o valor dessa variável resposta, bem como também o aumento da vazão volumétrica de entrada. Em relação ao efeito da chicanas, variou-se o tamanho das mesmas, porém não teve influência significativa sobre o IEFR. Por fim, o ângulo de inclinação do dispositivo de alimentação apresentou efeito significativo, encontrado o valor máximo em um ângulo de -10° .

Como citado na parte introdutória desse trabalho, um dos trabalhos mais recentes e completos aplicados ao estudo dos efeitos fluidodinâmicos acoplados com a cinética eletroquímica para eletrodeposição do zinco metálico é o de Zhang et al. (2018), isso porque foi considerada uma modelagem matemática bifásica gás-líquido, que levou em consideração os efeitos da presença das fases gasosas (oxigênio e hidrogênio) sobre a fase contínua (solução eletrolítica), apresentando como resultados uma validação numérica a partir de dados experimentais para eficiência de corrente obtida através dos modelos matemáticos, além de campos de velocidade e concentração, e campos de distribuição da fração mássica.

Figura 15 - a) Domínio de estudo construído. b) Resultados dos campos e vetores de velocidade.



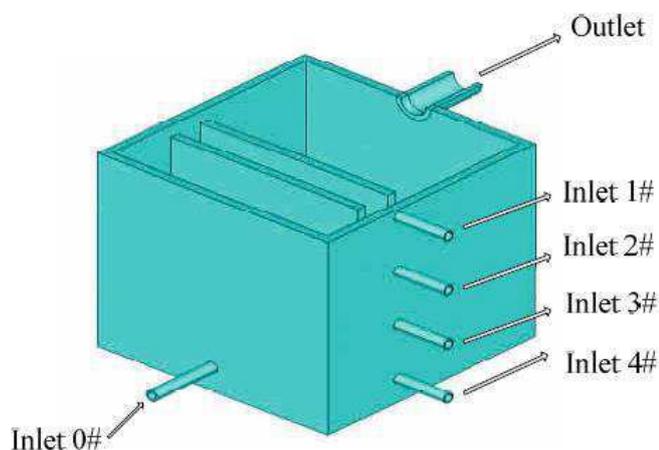
Fonte: Zhang et al., 2018.

Na Figura 15 é possível observar o campo e vetores de velocidade obtidos pelos autores, bem como as fronteiras e delimitações do domínio de estudo. Dessa maneira, constata-se que as bolhas de oxigênio são geradas na superfície do anodo, e que por causa da força de ascensão gerada pela flutuabilidade começam a ganhar aceleração ascendente e juntamente como efeito de coalescência, a velocidade e momento linear das bolhas e do fluido (devido ao arraste) aumentam e se aproximam do máximo na região superior da região entre eletrodos. A interação entre a fase dispersa e contínua faz como que o eletrólito tenha um campo e vetores de velocidade semelhante a da fase gasosa, a diferença é que as bolhas quando chegam a superfície do eletrólito saem e vão para o ambiente, já a fase líquida do fluido continua o escoamento, porém com uma mudança abrupta da direção, causando uma grande movimentação, fenômeno utilizado pelo autores para justificar a diferença de velocidade no escoamento entre as regiões superior e inferior do domínio de estudo.

Além da velocidade, outra importante resposta gerada por meio do trabalho foi a distribuição da concentração de zinco ao longo da superfície do catodo para diferentes concentrações de alimentação e densidade de corrente, ficando claro que essas duas variáveis impactam fortemente a concentração do zinco ao longo da superfície. Por exemplo, para uma concentração de 20 g/L de zinco na alimentação observou-se que na superfície do catodo a concentração era muito próximo de 0 g/l, isso porque nessa faixa de concentração de alimentação a etapa limitante da reação passou a ser o transporte de massa, ou seja, a célula opera em uma densidade de corrente limite.

Com o intuito de promover o aumento da eficiência de corrente através de mudanças no comportamento do escoamento em um reator com dimensões de bancada, o trabalho desenvolvido por Wang et al. (2016) propôs uma modelagem fluidodinâmica desenvolvida por meio do Software FLUENT. A geometria construída para o reator bem como as diferentes formas de alimentar a solução, estão descritas na imagem da Figura 16.

Figura 16 - Geometria do reator de bancada desenvolvida para as simulações.



Fonte: Wang et al., 2016.

Algumas simplificações foram adotadas no desenvolvimento da modelagem matemática, sendo elas, a densidade da solução foi considerada constante, não contabilização dos efeitos da temperatura, estado estacionário e o negligenciamento das reações de eletrodeposição do zinco e evolução de hidrogênio e oxigênio.

Como resultados atestou-se que segmentando alimentação melhorasse significativamente o transporte de massa do zinco para a região reacional, que por consequência aumenta a eficiência de corrente. Para a geometria em questão a segmentação da alimentação nas entradas 0# e 3#, com 75% da vazão volumétrica concentrada na entrada 0#, obteve-se a condição de eficiência de corrente máxima.

Figura 17 - Resultados obtidos para o tempo de residência e a fração do volume de estagnação.

Feeding scheme	Mean residence time, s	Dead volume fraction, %
I	56.6	41.95
II	57.1	39.76
III	58.8	38.82
IV	57.5	40.17
V	56.1	41.78

Fonte: Wang et al., 2016.

Na imagem da Figura 17 estão dispostos os resultados obtidos para o tempo de residência e a fração do volume do reator que apresenta estagnação do fluido. Observa-se então que o esquema de alimentação III que consiste na segmentação da alimentação nas entradas 0# e 3# apresentou o maior tempo e o menor volume de

estagnação, o que de fato comprova uma melhora na movimentação do fluido, justificando também o aumento da eficiência de corrente descrito anteriormente.

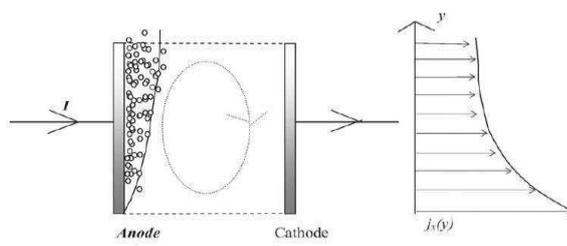
Diferentemente do trabalho descrito acima, Dukovic e Tobias (1987) estudaram o efeito que a fase gasosa nos reatores eletroquímicos tem sobre a distribuição de corrente e a queda de tensão, parâmetros esses fortemente correlacionados com a eficiência de corrente. Para isso aplicaram uma modelagem matemática capaz de correlacionar tais variáveis eletroquímicas com a resistividade elétrica causada pela presença da fase dispersa (bolhas) na região próxima à superfície.

Uma das respostas obtidas apontou para o aumento da tensão da célula para altas densidades de corrente devido ao efeito ôhmico gerado pela presença das bolhas. Por sua vez a maior tensão gera por consequência um maior consumo energético e uma menor eficiência de corrente.

Outro trabalho disponível na literatura que visa estudar o efeito que as bolhas geradas devido a presença da fase gasosa têm sobre a distribuição da densidade de corrente foi publicado por Philippe et al. 2005. Nele foi criada uma solução numérica capaz de prever os efeitos do acoplamento das propriedades elétricas e hidrodinâmicas em um reator eletroquímico.

De acordo com as imagens da Figura 18 e o comportamento relatado pelos autores, a dispersão de gases acontece de maneira não uniforme ao longo do eletrodo, desde que o movimento de escoamento vertical ganha aceleração devido ao princípio de Arquimedes, gerando um aumento da fração mássica da fase dispersa (gasosa) nas regiões superiores da placa do eletrodo. A presença dessa fase gasosa em uma concentração mais elevada diminui a condutividade da solução, gerando também um gradiente na distribuição da densidade de corrente, onde para as regiões de maior fração mássica dos gases a densidade de corrente será menor.

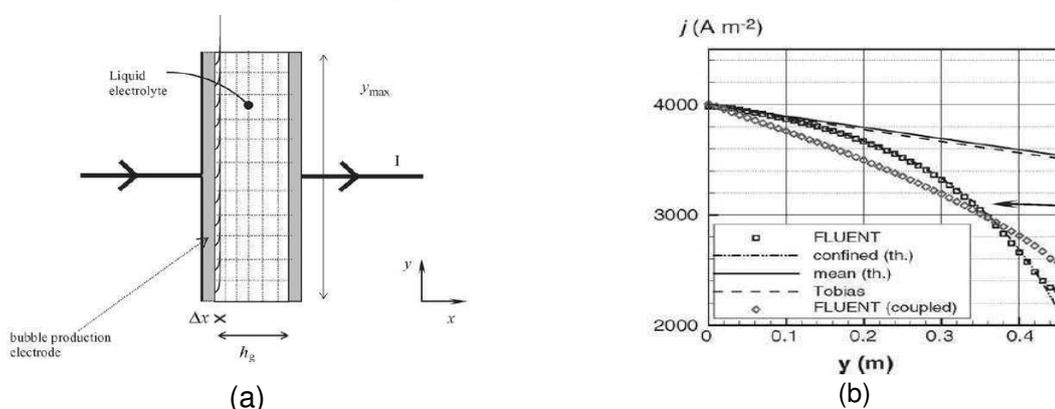
Figura 18 - Comportamento da dispersão da fase gasosa e seu impacto na distribuição da densidade de corrente.



Fonte: Phillippe et al., 2005.

O domínio de estudo definido para delimitação das condições de contorno é descrito na Figura 19 a), sendo definido como a região entre dois eletrodos em duas dimensões. Já na Figura 19 b) é possível observar um dos resultados obtidos por meio da resposta do comportamento da densidade de corrente ao longo do comprimento da placa do catodo, onde seguindo o raciocínio descrito no parágrafo anterior a densidade de corrente vai reduzindo em posições mais elevadas da coordenada y da geometria do catodo.

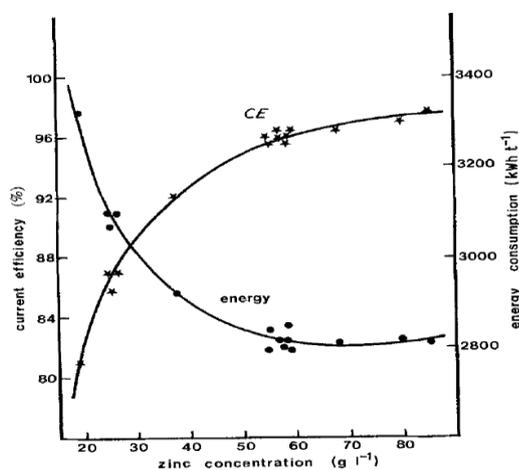
Figura 19 - a) Geometria do domínio de estudo. b) Comportamento da densidade de corrente ao longo do comprimento do catodo.



Fonte: Phillipe et al., 2005.

Além dos trabalhos citados anteriormente que descrevem numericamente o comportamento desempenhado pela fase dispersa na dinâmica do escoamento, experimentalmente o trabalho desenvolvido por Scott et al. 1988, apresenta um estudo na qual visa avaliar o impacto que variáveis como acidez, temperatura, densidade de corrente e concentração de zinco tem sobre a eficiência de corrente e consumo específico de energia. A resposta obtida para a influência da concentração de zinco sobre as variáveis respostas é descrita através do gráfico presente na Figura 20.

Figura 20 - Comportamento da eficiência de corrente e do consumo específico de energia com a variação da concentração de zinco.



Fonte: Scott et al., 1998.

É possível observar então que o aumento da concentração de zinco impacta de maneira significativa as variáveis respostas, onde dentro dos limites de concentração estudados, o aumento da concentração de zinco reduziu o consumo específico de energia e aumentou a eficiência de corrente, atestando dessa forma que o transporte de massa do zinco em sua forma iônica para região reacional delimitada pelos eletrodos pode-se maximizar a cinética reacional de deposição do zinco metálico.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Para o desenvolvimento da metodologia empregada nesse estudo, foi necessário a utilização dos seguintes softwares:

- Desktop i5 4440 3.1 GHz, 8 GB RAM, 1 TB Disco Rígido;
- Software ANSYS CFX 15.0;
- Ferramenta “*Design Modeler*” do pacote ANSYS®;
- Ferramenta “*Mesh*” do pacote ANSYS®;
- Software Excel 2016;
- Software *Grapher 8*;

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Modelagem matemática

Os modelos matemáticos utilizados para simular a dinâmica do escoamento, bem como os fenômenos eletroquímicos existentes em um reator eletroquímico, são descritos pelo balanço de massa por componente, balanço do momento linear e as equações da termodinâmica e cinética eletroquímica. Além disso, a descrição dos fenômenos fluidodinâmicos é baseada em uma modelagem bifásica líquido-gás, onde resolve-se as equações de Navier-Stokes, incluindo o efeito da força gravitacional, força de arraste e transporte de massa.

As equações para os modelos matemáticos utilizados neste trabalho, estão descritas nas seções subsequentes. Como considerações, foi adotado escoamento em regime permanente, fluido incompressível, isotérmico, sem transferência de massa interfacial. Foram desconsideradas as forças de não arraste e apenas as forças de arraste exercem efeito nos modelos de transferência do momento interfacial.

4.2.1.1 Balanço de massa

Os componentes levados em consideração para realização dos balanços de massa foram o zinco, ácido sulfúrico, água, hidrogênio e oxigênio. A Equação (48) mostra a expressão para o cálculo do balanço de massa por componente.

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho^i v_x^i) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho^i v_y^i) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho^i v_z^i) = r'''^i \quad [48]$$

Onde ρ^i , v_x^i , v_y^i , v_z^i são a densidade e a velocidade nas componentes cartesianas x, y e z para cada elemento, já o termo r'''^i é a taxa na qual cada elemento é gerado ou consumido devido as reações químicas.

4.2.1.2 Balanço do momento linear

Para realizar o balanço do momento linear, é preciso levar em consideração o efeito que as fases contínuas e dispersas exercem, para isso além do efeito da fração volumétrica de cada fase, a pressão, a viscosidade e a soma das forças interfaciais formulam as variáveis necessárias para contabilização da conservação do momento linear. A expressão final função de todas essas variáveis é descrita por meio da Equação (49).

$$\nabla \cdot [f_\alpha (\rho_\alpha \vec{U}_\alpha \otimes \vec{U}_\alpha)] + f_\alpha \nabla P_\alpha - \nabla \cdot \left\{ f_\alpha \mu_\alpha \left[\nabla \vec{U}_\alpha + (\nabla \vec{U}_\alpha)^T \right] \right\} - \vec{M}_\alpha = 0 \quad [49]$$

Sendo P_α a pressão da fase α , μ_α é a viscosidade da fase α e \vec{M}_α é a soma das forças interfaciais, onde apenas as forças de arraste são consideradas, sendo definida por:

$$\vec{M}_\alpha = \frac{C_D}{4} \frac{3f_\beta}{d_\beta} \rho_\alpha |\vec{U}_\alpha - \vec{U}_\beta| (\vec{U}_\beta - \vec{U}_\alpha) \quad [50]$$

Com o subscrito β representando a fase dispersa, C_D o coeficiente de arraste dado pela correlação de schiller-Naumann, d_β e f_β o diâmetro médio e a fração volumétrica da fase dispersa, respectivamente.

4.2.1.3 Equação da transferência de massa

A equação para contabilização do transporte de massa devido aos efeitos difusivos e turbulentos da movimentação do fluido é descrita na equação (51).

$$\nabla \cdot (\rho U \varphi) - \nabla \cdot \left(\rho D_\Phi + \frac{\mu_t}{Sc_t} \right) \nabla \varphi = 0 \quad [51]$$

Onde U é a velocidade do fluido, ρ a densidade da mistura, Φ é a quantidade conservada por unidade de volume ou concentração, $\varphi = \Phi/\rho$ é a quantidade conservada por unidade de massa, D_Φ é a difusividade cinemática, μ_t a viscosidade turbulenta e Sc_t o número de schmidt turbulento.

4.2.1.4 Turbulência

Para modelagem dos efeitos turbulentos gerados pela intensa movimentação do fluido devido a presença da fase gasosa (dispersa), foi utilizado o modelo k- ϵ padrão de turbulência.

As equações de transporte para as características turbulentas a serem determinadas são a da energia cinética turbulenta k , que é definida como a variância das flutuações em velocidade e tem dimensões de $L^2 T^{-2}$, onde L é unidade de comprimento e T unidade de tempo, e a taxa de dissipação turbulenta ϵ (a taxa na qual a velocidade de flutuação se dissipa) que tem as dimensões de k por unidade de tempo. Ambas as equações são dadas por:

$$\frac{\partial(\rho U_j k)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + P_k - \rho \epsilon + P_{kb} \quad [52]$$

$$\frac{\partial(\rho U_j \varepsilon)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + \frac{\varepsilon}{k} (C_{\varepsilon 1} P_k - C_{\varepsilon 2} \rho \varepsilon + C_{\varepsilon 1} P_{\varepsilon b}) \quad [53]$$

Onde $C_{\varepsilon 1}$, $C_{\varepsilon 2}$, σ_k e σ_ε são constantes e seus valores são: $C_{\varepsilon 1} = 1,44$; $C_{\varepsilon 2} = 1,92$; $\sigma_k = 1$ e $\sigma_\varepsilon = 1,3$. P_{kb} e $P_{\varepsilon b}$ representam a influência das forças de flutuabilidade.

A viscosidade turbulenta, μ_t , é dada por:

$$\mu_t = C_\mu \rho \frac{k^2}{\varepsilon} \quad [54]$$

Sendo C_μ uma constante de valor 0,09.

Nas Equações (52) e (53), P_k é a produção de turbulência devido às forças viscosas, sendo modelada usando:

$$P_k = \mu_t \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right) \frac{\partial U_i}{\partial x_j} - \frac{2}{3} \frac{\partial U_k}{\partial x_k} \left(3\mu_t \frac{\partial U_k}{\partial x_k} + \rho k \right) \quad [55]$$

4.2.1.5 Termodinâmica eletroquímica

As equações matemáticas que descrevem a termodinâmica e cinética eletroquímica serão descritas na presente seção e na subsequente, respectivamente, sendo os valores dos parâmetros e constantes utilizadas, retiradas do trabalho experimental realizado por Barton e Scott (1992) e resumidos na Tabela 4.

A base termodinâmica para processos eletroquímicos é descrita por meio da equação de Nerst, onde os potenciais de equilíbrio das reações envolvidas são calculados em função da temperatura e das atividades das espécies oxidadas e reduzidas.

$$E_e = E_e^0 + \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left(\frac{a_o}{a_r} \right) \quad [56]$$

Onde E_e é o potencial de equilíbrio, E_e^0 é o potencial de equilíbrio para condições padrões, n o número de elétrons transferidos, F a constante de Faraday e T a temperatura.

Tabela 4 - Parâmetros termodinâmicos e cinéticos utilizados.

Reação	E_e^0 [V]	α [-]	z [-]	A_0 [C dm ³ s ⁻¹ mol ⁻¹ m ⁻²]	ΔG [J mol ⁻¹]	a	b
zn	-0,76	0,4	2	$1,97 \times 10^{14}$	69500	-	-
H ₂	0	0,5	1	353	48700	-	-
H ₂ O	-1,23	-	-	-	-	0.306	0.146

Fonte: Barton e Scott, 1992.

4.2.1.6 Cinética eletroquímica

A relação entre a taxa da reação e a densidade de corrente elétrica aplicada é estabelecida pela lei de Faraday descrita na Equação (57).

$$r_j = \frac{i_j A}{nF} \quad [57]$$

Na equação acima o subscrito j indica a reação considerada, r_j é a taxa da reação e i_j é a densidade de corrente.

Os modelos matemáticos para o cálculo das densidades de corrente associadas com as reações de eletrodeposição do zinco, evolução de hidrogênio e decomposição da água, podem ser visualizados através das Equações (58), (59) e (60), onde no caso das reações de evolução de hidrogênio e decomposição da água a equação de Tafel foi utilizada, isso deve-se ao fato que para ambas as reações a etapa limitante da cinética reacional é transferência de carga elétrica, e não o transporte de massa, porém, no caso da reação de eletrodeposição do zinco metálico, o transporte de massa também é um fator limitante, dessa forma para levar em consideração esse efeito foi utilizada a equação proposta por Hurlen (1962), sendo a mesma posta na literatura como sendo a mais apropriada.

$$i_{Zn} = i_{0,Zn} \left[\left(\frac{i_{lc,Zn} - i_{Zn}}{i_{lc,Zn}} \right) \exp \left(- \frac{\alpha_{Zn} \eta_{Zn} z_{Zn} F}{RT} \right) - \exp \left(\frac{(1 - \alpha_{Zn}) \eta_{Zn} z_{Zn} F}{RT} \right) \right] \quad [58]$$

$$i_{H_2} = i_{0,H_2} \exp\left(-\frac{\alpha_{H_2} \eta_{H_2} z_{H_2} F}{RT}\right) \quad [59]$$

$$i_{H_2O} = i_{0,H_2O} \exp\left[\frac{(1 - \alpha_{H_2O}) \eta_{H_2O} z_{H_2O} F}{RT}\right] \quad [60]$$

Onde $i_{0,Zn}$, i_{0,H_2} , i_{0,H_2O} são as densidades de corrente de troca no sistema, calculadas pelas Equações (61) e (62). α_{Zn} e α_{H_2} são os coeficientes de transferência do zinco e do hidrogênio, z_{Zn} e z_{H_2} os valores do número de transferência. Já η_{Zn} , η_{H_2} e η_{H_2O} são as sobretensões e representam o desvio da tensão de trabalho do catodo para o caso do Zn e H_2 e do anodo para H_2O , em relação aos seus respectivos valores no equilíbrio, devido a passagem da corrente elétrica.

$$i_{0,Zn} = k'_{0,Zn} (C_{Zn^{2+}})^{1-\alpha_{Zn}} \quad [61]$$

$$i_{0,H_2} = k'_{0,H_2} (C_{H^+})^{1-\alpha_{H_2}} \quad [62]$$

$$\eta_{Zn} = E_c - E_{e,Zn} \quad [63]$$

$$\eta_{H_2} = E_c - E_{e,H_2} \quad [64]$$

$$\eta_{H_2O} = E_a - E_{e,H_2O} \quad [65]$$

As concentrações dos íons zn^{2+} e H^+ ($C_{zn^{2+}}$, C_{H^+}) apresentam unidades de mol/L, e as constantes das taxas $k'_{0,zn}$, k'_{0,H_2} são fortemente relacionadas com a temperatura, sendo essa relação descrita pela equação de Arrhenius.

$$k'_0 = A_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad [66]$$

Sendo A_0 o fator pré-exponencial e ΔG a energia de ativação.

A Equação (65) é relacionada a uma reação anódica, e por isso não exerce uma função primária na resolução dos modelos, então uma simplificação e rearranjo para forma logarítmica dos termos resulta na seguinte equação utilizada:

$$\eta_{H_2O} = a + b \log_{10}(i_{H_2O}) \quad [67]$$

Para completar as equações que descrevem a cinética eletroquímica falta apenas definir a equação para o termo $i_{lc,zn}$ que é a densidade de corrente limite e que leva em consideração os efeitos do transporte de massa sobre a densidade de corrente destinada a realizar a eletrodeposição do zinco. Como os fenômenos eletroquímicos ocorrem em uma região de interface eletrodo/solução os efeitos do transporte dependem da espessura dessa região, denominada de camada limite. A seção a seguir será definida a teoria e equações utilizadas.

4.2.1.7 Camada limite

Se o transporte de massa controlar em alguma extensão o fluxo de corrente, a combinação da lei de Fick com a forma da taxa reacional transformada para densidade de corrente resulta na expressão da densidade de corrente limite.

$$i_{lc,zn} = \frac{nFD C_b}{\delta} \quad [68]$$

Onde C_b é a concentração molar de zn^{2+} no seio do fluido, D é o coeficiente de difusão expresso matematicamente pela Equação (69), sendo a mesma uma simplificação da equação de Stokes-Einsten, ficando em função apenas da temperatura. Por fim δ é a espessura da camada limite, que para o caso de escoamentos sobre placas planas é definido pela equação (70).

$$D_{zn^{2+}} = 0,78 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{-2186}{T}\right) \quad [69]$$

$$\delta = l^{0,1} U_{\infty}^{-0,9} \nu^{17/30} D^{1/3} \quad [70]$$

A variável U_{∞} é a velocidade do fluido no seio da solução, ν a viscosidade cinemática e l o comprimento do eletrodo.

Na Equação (70) o termo da viscosidade representa uma propriedade do fluido que depende fortemente de parâmetros operacionais, e essas variações tem um impacto significativo no comportamento do escoamento. Na literatura existe algumas correlações para quantificar variações na viscosidade, normalmente são equações que são funções das concentrações iônicas de Zn^{2+} , acidez e temperatura. Na presente dissertação, a correlação utilizada foi retirada do trabalho de Zhang et al. (2018).

$$\begin{aligned} \mu = & \left(17,7 + 4,1C_{H_2SO_4} - (1,0 + 2,5C_{H_2SO_4}C_{Zn^{2+}}) \right) \\ & \times \exp\left(\frac{15200 + (1850 + 225C_{H_2SO_4}C_{Zn^{2+}})}{RT}\right) \times 10^{-7} \end{aligned} \quad [71]$$

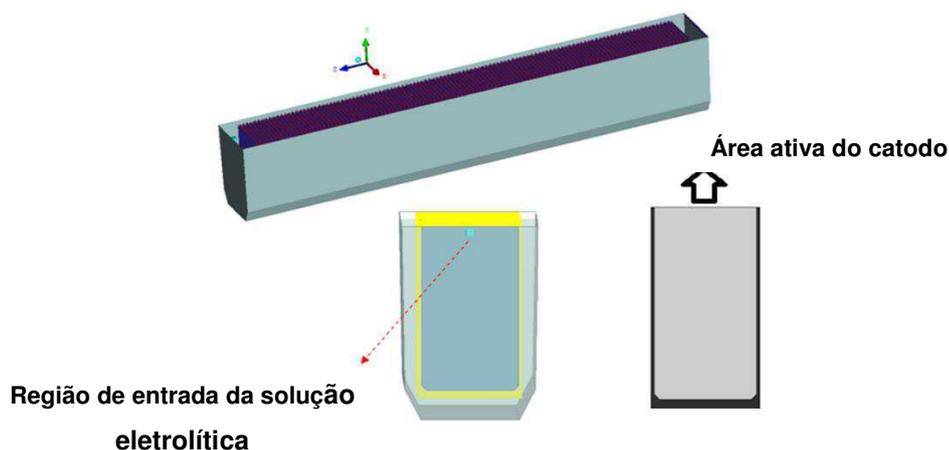
Onde as concentrações são em mol/L, a temperatura em Kelvin e a viscosidade em Pa.s.

4.2.2 Geometria e malha numérica

O reator eletroquímico objeto de estudo nessa dissertação possui dimensões industriais, sendo possível visualizar a geometria construída para definição dos limites

do domínio de estudo, por meio da Figura 21. Foram adotadas algumas simplificações de maneira que não impactasse na dinâmica do escoamento, sendo essas a não inclusão dos barramentos e contatos elétricos.

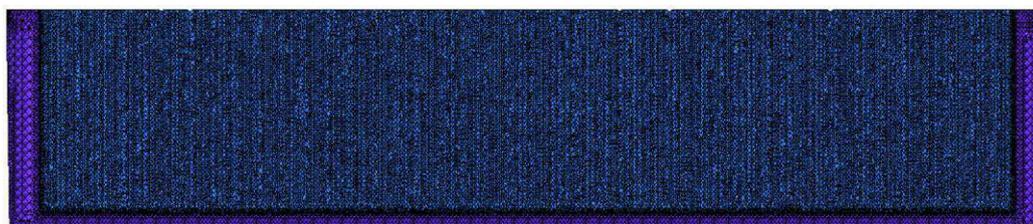
Figura 21 - Geometria do reator eletroquímico.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para resolução das equações diferenciais parciais do balanço de massa e momento linear descritas na seção da modelagem matemática utilizada no presente trabalho, fez-se necessária a construção de uma malha numérica, que neste caso foi desenvolvida a partir de elementos na forma de tetraedros com maior refinamento na região entre placas, visto que os fenômenos mais importantes ocorrem neste local. O total de elementos gerados foi 11.877.862, e o resultado da discretização pode ser visto na Figura 22.

Figura 22 - Malha numérica criada.



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2.3 Condições de contorno

Os limites que delimitam o domínio de estudo e, portanto, precisam de condições de contorno são a entrada do eletrólito, as regiões de saída tanto para a solução exaurida, como para o gás gerado por meio das reações, as placas dos eletrodos (catodo/anodo), e por fim as condições de fronteiras definidas como paredes. O tipo de condição, bem como os valores utilizados estão descritos na Tabela 5.

Tabela 5 - Condições de contorno utilizadas.

Fronteira	Condição de contorno	Variável especificada	Valor
Região de entrada do eletrólito	Entrada	Fluxo Mássico	14,072 Kg/s
Saída de gases	Degasagem	-	-
Saída solução exaurida	Região aberta	Pressão	1 atm
Catodos	Parede	-	-
Anodos	Parede	-	-

A concentração de entrada do zinco no reator foi definida como sendo 56 g/L e para o ácido sulfúrico de 170 g/L.

Para especificar as condições de contorno na região das placas dos eletrodos, termos fontes de massa foram utilizados para implementar a cinética reacional de eletrodeposição do zinco, bem como as reações de evolução de hidrogênio e oxigênio descritas por meio das Equações [57] a [71].

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 VALIDAÇÃO NUMÉRICA

A base de dados utilizada para validação numérica da modelagem matemática aplicada no presente trabalho, foi extraída de dados gerados em condições normais de operação de uma célula eletrolítica real utilizada no processo de eletrodeposição de uma hidrometalúrgica, que por razões de confidencialidade não tem o nome divulgado.

As variáveis medidas e usadas na validação são as concentrações de zinco e ácido na região de saída, bem como a eficiência de corrente. As comparações entre os dados experimentais e os resultados obtidos numericamente podem ser visualizadas através da Tabela 6.

Tabela 6 - Comparação entre dados experimentais e dados obtidos numericamente.

Variável	Dados experimentais	Resultados numéricos	Desvio padrão
Concentração de zinco na saída	50,94 [Kg/m ³]	52,2[Kg/m ³]	2,47%
Concentração de ácido na saída	177,2 [Kg/m ³]	178,1 [Kg/m ³]	0,51%
Eficiência de corrente	89,64 [%]	88,52[%]	1,25%

Dessa forma, pode-se observar que os modelos matemáticos utilizados e a malha numérica desenvolvida são capazes de representar os fenômenos fluidodinâmicos e eletroquímicos de forma satisfatória.

5.2 PERFIS DE CONCENTRAÇÃO E VELOCIDADE

Após a validação numérica, foram obtidos os perfis de concentração e velocidade, sendo os mesmos visualizados por meio das imagens das Figuras 23 e 24.

Figura 23 - Campo de concentração do zinco ao longo do reator eletroquímico.

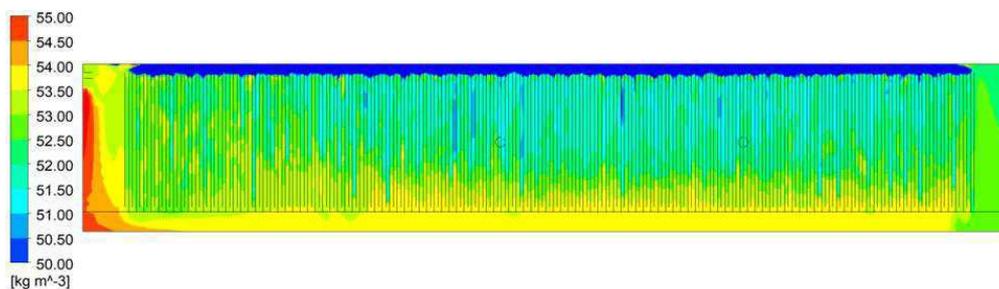
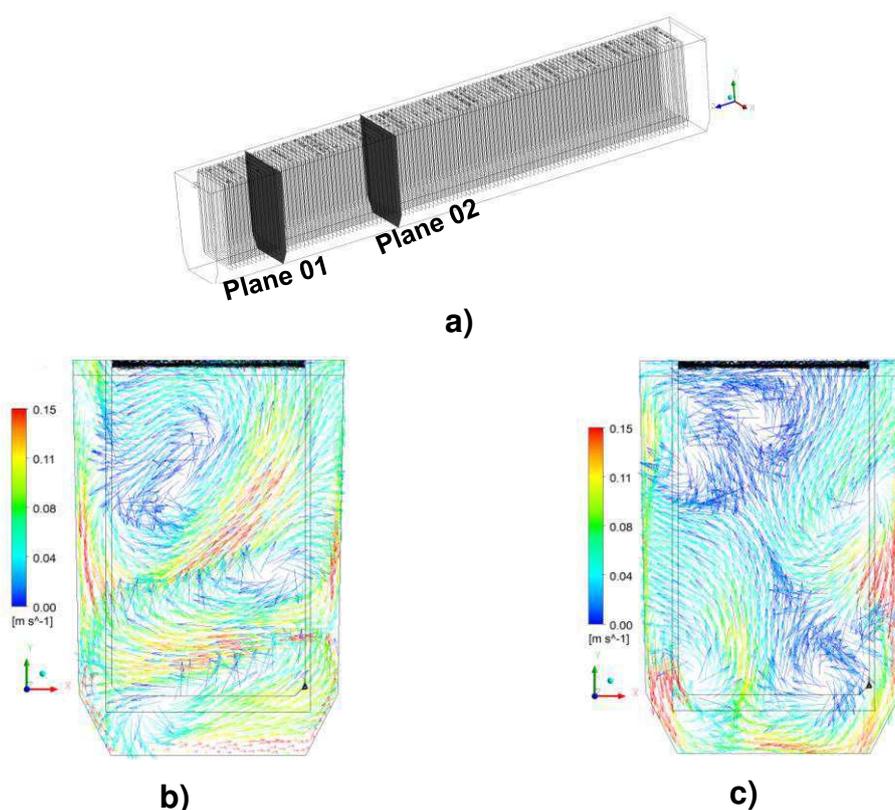


Figura 24 - a) Planos de visualização para os vetores de velocidade. b) Vetores de velocidade plotados sobre o plano de visualização 01. c) Vetores de velocidade plotados sobre o plano de visualização 02.



Pode-se observar então que existe diferentes padrões de escoamento ao longo da cuba, regiões mais próximas da entrada irão apresentar maior velocidade de escoamento, melhorando com isso a taxa de renovação de solução rica em zinco na região próxima das placas dos catodos. Como resultado obtido a partir dos vetores de velocidade tem-se que no plano 01 localizado a uma distância de 1,52 metros da alimentação a velocidade média é de 0,083 m/s, já no plano 02 localizado a 4,082 metros da região de alimentação é 0,067 m/s, o que representa uma redução de 19,3

%. A redução de velocidade impacta diretamente nos fenômenos de transporte massa, isso porque aumenta-se a espessura da camada limite de maneira que a difusão começa a ter efeitos significativos, passando a ser uma etapa limitante na cinética de eletrodeposição do Zinco. Regiões mais próximas da entrada além de uma maior taxa de renovação apresentam maiores concentrações de Zinco, o que acarreta numa maior taxa de eletrodeposição, e, portanto, maior eficiência de corrente. Dessa forma visando avaliar o impacto que variações nos padrões de escoamento e perfil de concentração de zinco ao longo da cuba tem sobre as variáveis eficiência de corrente, taxa de eletrodeposição do zinco e consumo de energia específico, variou-se a vazão de entrada bem como também a concentração de zinco em 5%, 10%, 15% e 20% para mais e para menos, sendo os resultados descritos por meio dos gráficos das Figuras 25 e 26.

Figura 25 - a) Comportamento da eficiência de corrente e do consumo específico de energia com a variação da concentração de zinco na entrada. b) Comportamento da eficiência de corrente e do consumo específico de energia com a variação da vazão volumétrica de entrada.

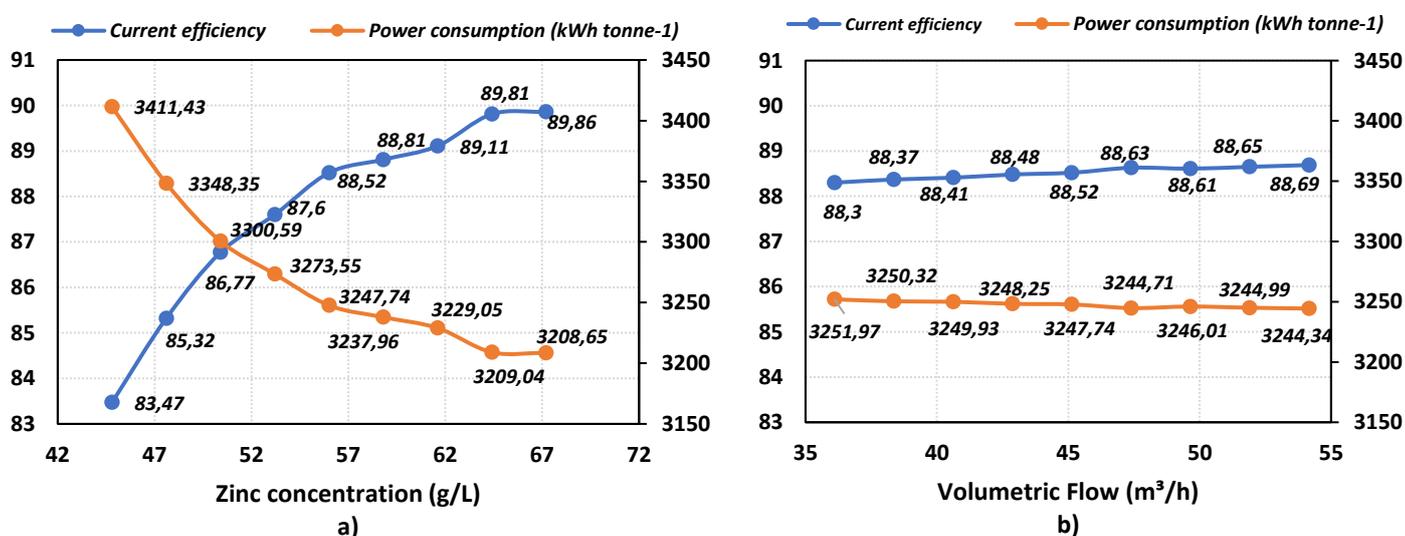
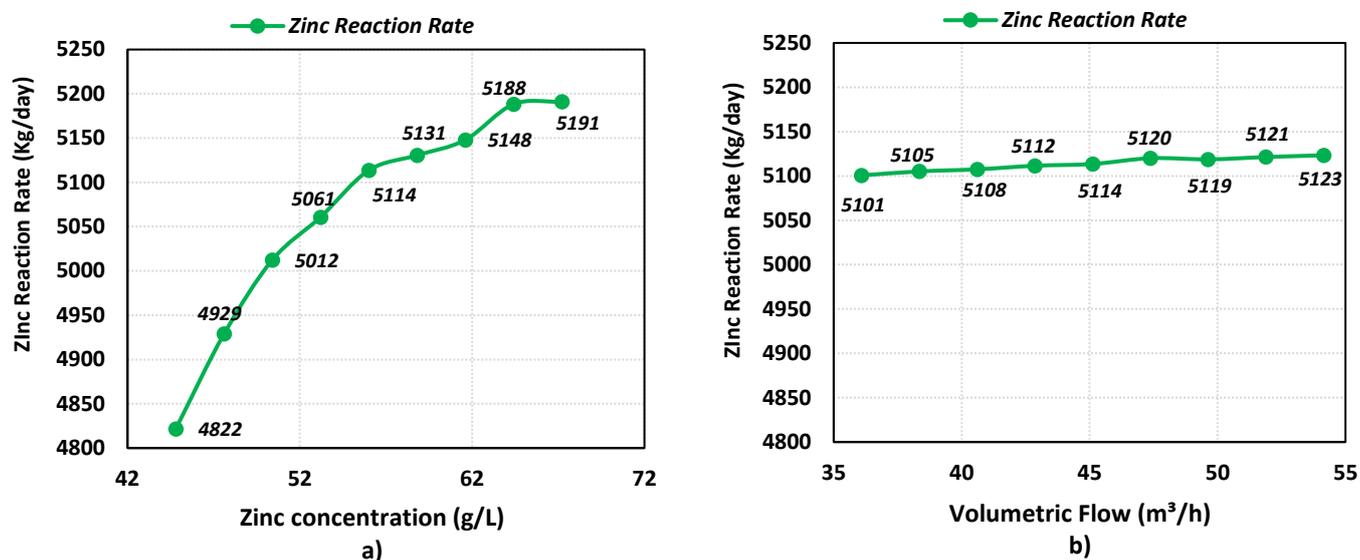


Figura 26 - a) Taxa de eletrodeposição do Zinco por dia variando-se a concentração de zinco na entrada. b) Taxa de eletrodeposição do Zinco por dia variando-se a vazão volumétrica de entrada.



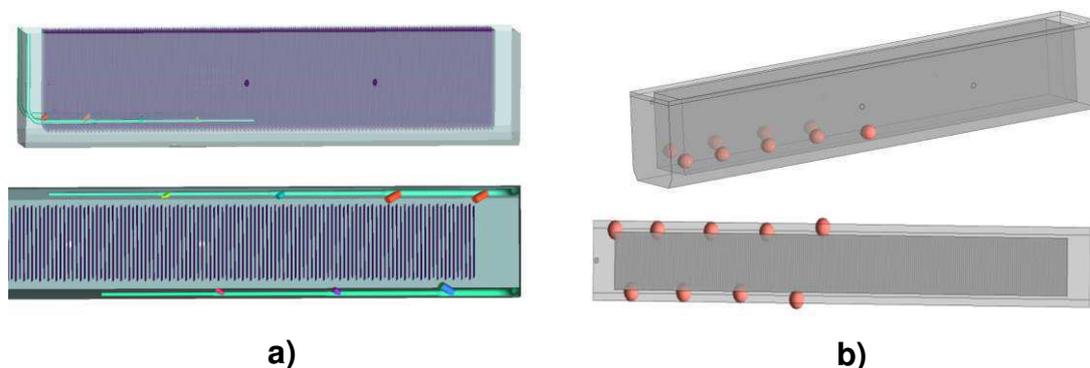
Constatou-se então que variações na vazão de entrada da solução eletrolítica não geram impactos significativo na dinâmica do escoamento e, portanto, na distribuição mais homogênea da concentração de zinco ao longo da cuba, por isso as variáveis eficiências de corrente, consumo específico de energia e taxa de eletrodeposição de zinco permanecem praticamente inalteradas, porém para variações na concentração de entrada de zinco as variáveis listadas acima são fortemente impactadas.

Para concentrações na faixa de 44,8 g/L à 67,2 g/L observa-se que quanto mais próximo do limite inferior menor será a eficiência de corrente, isso porque será menor a disponibilidade de íons Zn^{2+} para eletrodeposição sobre o cátodo, diminuindo a seletividade da reação de deposição e aumentando a seletividade da reação de evolução de hidrogênio, como consequência a eficiência de corrente é menor, ocasionando um grande aumento no consumo específico de energia. O comportamento inverso é encontrado quando os valores de concentração de entrada do zinco se aproximam do limite superior. Como a concentração de zinco é alta a seletividade da reação de eletrodeposição também será bem maior, acarretando um aumento expressivo da eficiência de corrente, como consequência o consumo específico será menor.

Em relação a taxa de eletrodeposição do zinco, quanto maior a concentração de íons Zn^{2+} , mais zinco metálico será produzido.

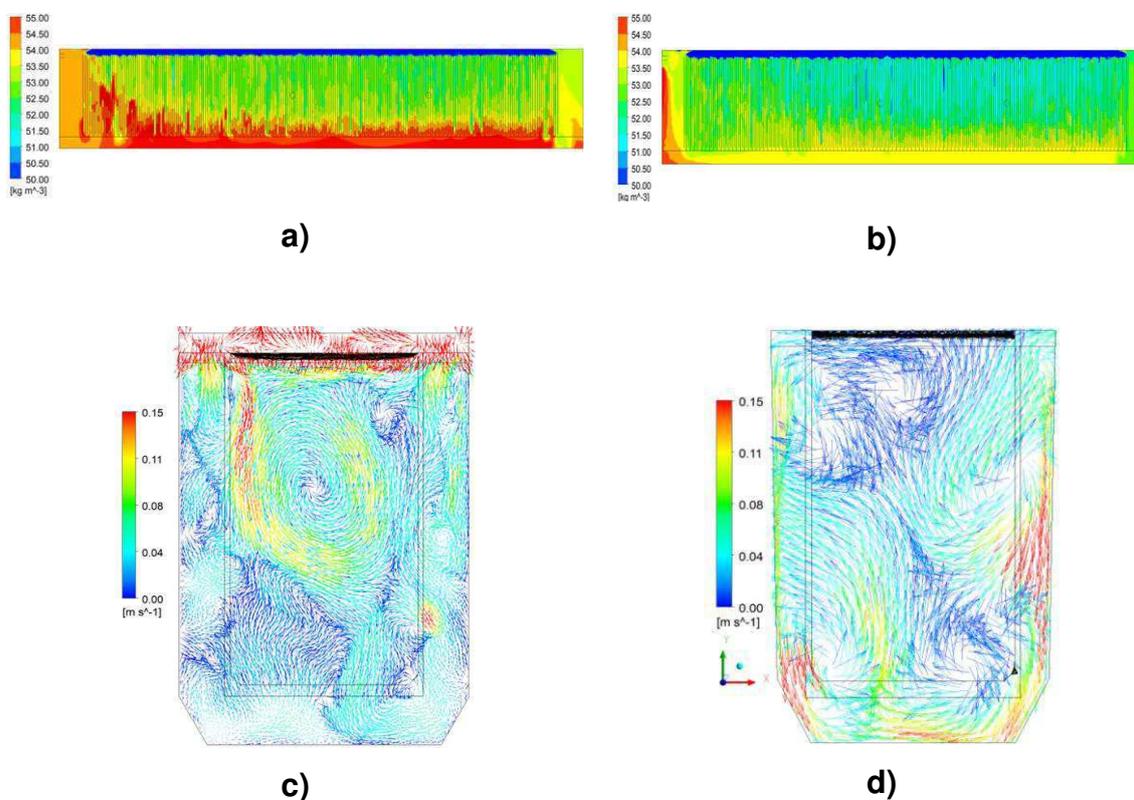
Além dessas análises foi estudado o impacto da inserção de entradas laterais, ao invés de apenas uma entrada centralizada em um único ponto da cuba. Foi simulado a inserção de 10 entradas laterais, sendo 05 entradas para cada lateral. Os pontos de entrada foram adicionados através de termos fontes de massa nas equações de balanço de massa. A localização das entradas bem como os resultados obtidos podem ser visualizados por meio das Figuras 27 e 28.

Figura 27 - a) Modificação geométrica para alimentação da solução eletrolítica através de 10 entradas laterais. b) Posição dos pontos utilizados como termos fontes de massa.



Os resultados obtidos e visualizados por meio das Figuras 28 a) e b) apontam para uma aumento da concentração de zinco na região entre placas, esse aumento é ocasionado pela modificação na dinâmica do escoamento proporcionado pela alimentação com maiores componentes de velocidade nas coordenadas x , y e z , que por sua vez proporciona uma melhor transferência de massa por convecção do fluido rico em zinco para regiões próximo do catodo, diminuindo a espessura da camada limite e melhorando a taxa de renovação da solução no espaço entre anodos e catodos.

Figura 28 - a) Campo de concentração de zinco para o caso com 10 entradas laterais. b) Campo de concentração de zinco para o caso com apenas 01 entrada de solução eletrolítica. c) Vetores de velocidade localizados no plano de visualização 02 para o caso de 10 entradas laterais. d) vetores de velocidade localizados no plano de visualização 02 para o caso de 01 entrada de solução eletrolítica.



Como consequência do aumento do transporte de massa por convecção a taxa de eletrodeposição de zinco torna-se maior, bem como também a eficiência de corrente, o comparativo dos resultados encontrados pode ser visualizado por meio da Tabela 07.

Tabela 7 – Comparativo dos resultados encontrados para as modificações geométricas na entrada da solução eletrolítica.

Variável	01 Entrada	10 Entradas laterais
Taxa de eletrodeposição do zinco	5394,50 [Kg/dia]	5495,78 [Kg/dia]
Eficiência de corrente	90,25 [%]	91,95[%]

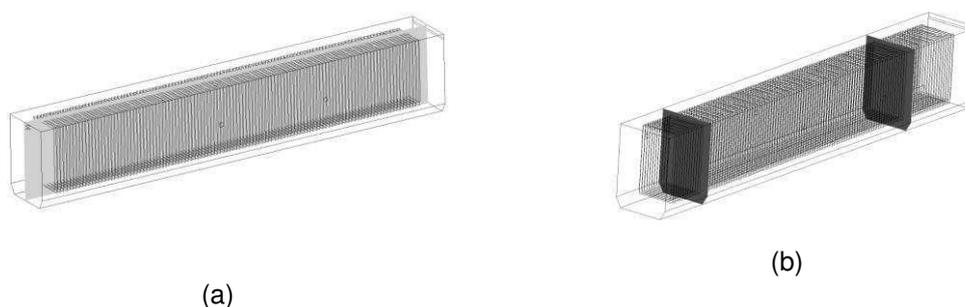
Portanto a modificação geométrica e modificação do padrão de escoamento dentro da cuba ocasiona um aumento de 101,28 kg/dia para cada célula eletrolítica, representando um aumento bastante expressivo, visto que em plantas industriais

células como a estudada no presente trabalho sempre operam com diversas outras ligadas eletricamente em série umas com as outras.

Além da análise fluidodinâmica realizada e descrita por meio dos resultados apresentados acima, fez uma análise do efeito que o aumento da corrente elétrica aplicada tem sobre a eficiência de corrente, para isso aumentou-se a corrente aplicada de 202,8 kA para 206,0 kA. Contudo, o aumento da corrente elétrica aplicada ocasiona o aumento da temperatura através da dissipação de calor do efeito joule, para quantificar esse aumento de temperatura, adicionou-se a modelagem matemática os efeitos térmicos do balanço de energia do reator.

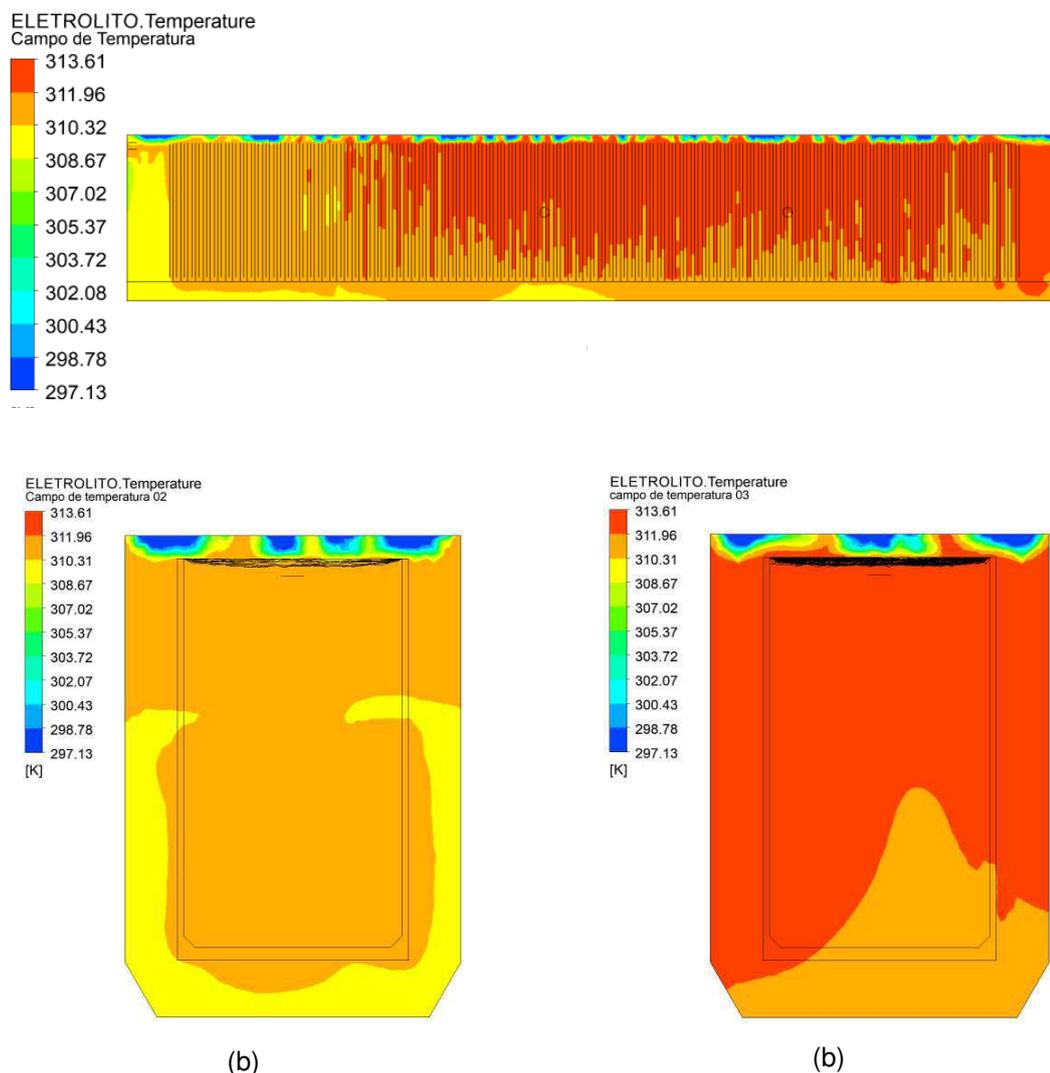
Alguns planos de visualização foram criados para avaliação dos resultados dos campos de temperatura e vetores de velocidade, que irão auxiliar na interpretação dos resultados. Os planos são descritos e podem ser visualizados por meio da imagem da Figura 29.

Figura 29 - (a) Plano longitudinal cortando o centro da cuba – (b) Planos em cortes frontais da cuba, localizados a uma distância longitudinal da entrada de 0,6 e 8,3 metros, respectivamente.



A importância de avaliar o aumento de temperatura consiste no fato de que temperaturas elevadas da solução exaurida na saída de reator ocasiona problemas na eficiência de resfriamento da solução recirculante, que é realizada por meio de torres de resfriamento. De acordo com dados do histórico de operação do reator modelado tem-se uma temperatura média na saída de 40,0 °C, isso para uma corrente elétrica aplicada de 202,8 kA, dessa forma, para visualização do efeito térmico do aumento da corrente foi plotado os campos de temperatura ilustrados na Figura 30.

Figura 30 - (a) Campo de temperatura no plano longitudinal cortando o centro da cuba – (b) campo de temperatura sobre plano frontal a 0,6 m da entrada – (c) campo de temperatura sobre plano frontal a 8,3 m da entrada.



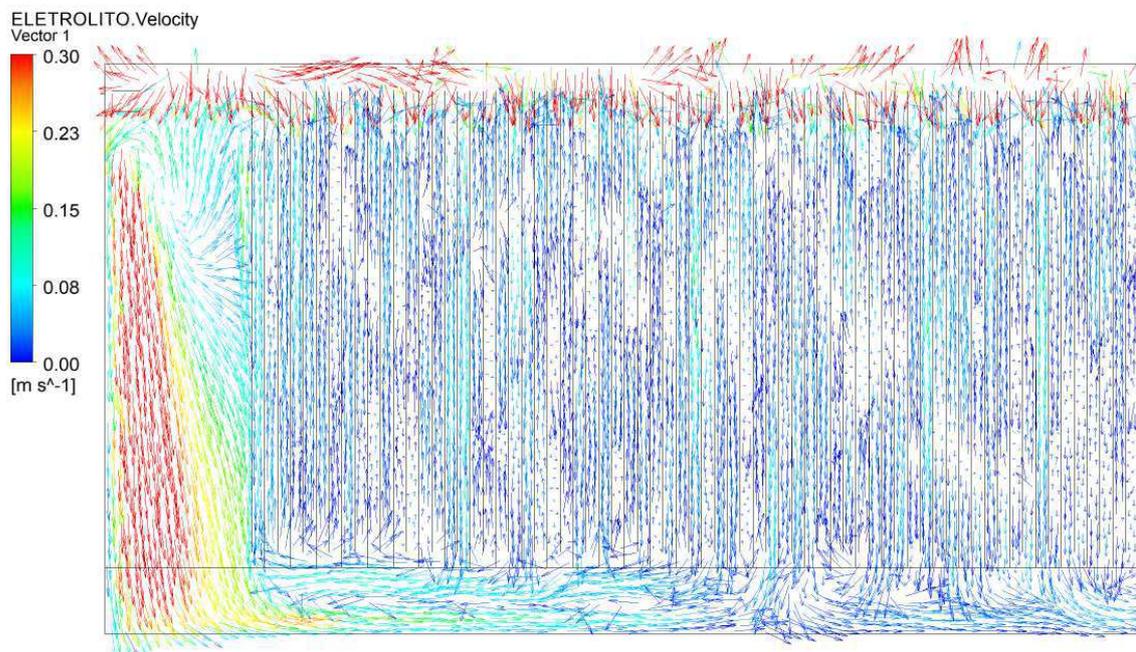
Observa-se então que a região entre as placas é que mais aquece, isso devido ao grande fluxo elétrico nas regiões entre placas o que ocasiona o efeito joule, que nas cubas é a principal fonte de geração de calor.

Nota-se ainda que existe um gradiente de temperatura na região de entrada da cuba, isso porque existe uma alta vazão de eletrólito entrando com uma temperatura de $31,9\text{ }^{\circ}\text{C}$, ou seja, a entalpia da corrente de entrada é menor do que a do fluido dentro da cuba, dessa forma há uma intensa transferência de calor na região de entrada da cuba. Já na região de saída é possível observar na legenda que o eletrólito está a uma temperatura de $40,46^{\circ}\text{C}$ ($313,61\text{ K}$).

A influência do fluxo da alimentação na transferência de calor pode ser visualizada por meio dos vetores de velocidade na Figura 31, aonde observa-se que

a zona de entrada apresenta um escoamento com maior velocidade o que melhora a transferência de calor pelo mecanismo de convecção.

Figura 31 - Vetores de velocidade.



Toda essa condição de operação apresentou uma taxa de eficiência de corrente de 91,1%, ou seja, aumentar a corrente elétrica em 3,2 kA equivale a modificar e melhorar a dinâmica do escoamento, bem como a transferência de massa ao longo do reator, por meio de diferentes geometrias na tubulação de alimentação da solução eletrolítica, como descrito e visualizado anteriormente nessa seção e resumido na Tabela 7.

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos por meio das simulações dos fenômenos termodinâmicos cinéticos e fluidodinâmicos da eletrodeposição do zinco em um reator eletroquímico apresentando dimensões em escala industrial, foram comparados e validados a partir de dados experimentais, atestando, portanto, que os modelos matemáticos utilizados são capazes de prever todos os fenômenos físicos estudados.

Por meio das simulações sobre diversas condições de vazão de entrada da solução eletrolítica e concentração de entrada de zinco, foi possível determinar as condições sobre as quais existe uma melhora do fenômeno de transporte de massa dos íons Zn^{2+} do seio do fluido para regiões próximo das placas do cátodo favorecendo uma maior eficiência de corrente, e taxa de produção do zinco metálico.

Nota-se por meio da variação da vazão volumétrica de entrada da solução eletrolítica que a mesma não apresenta influência significativa nas variáveis respostas eficiência de corrente, consumo específico de energia e taxa de produção do zinco metálico. Porém, Alterações na concentração de entrada do zinco impacta significativamente as variáveis de respostas analisadas, onde dentro dos limites avaliados altas concentrações de zinco apresentam as condições ótimas de operação.

Avaliando-se o impacto de modificações geométricas na tubulação que alimenta a solução eletrolítica nas células verificou-se que substituindo 01 entrada centralizada em um único ponto da cuba por 10 entradas laterais, aumenta-se os efeitos convectivos do transporte de massa, e, portanto, a eficiência de corrente e a taxa de eletrodeposição do zinco.

Já o efeito do aumento da corrente elétrica em 3,2 kA sobre o aumento de temperatura do reator mostrou-se insignificante, visto que esse aumento é menor que $1^{\circ}C$, o que não impactaria a eficiência do resfriamento nas torres de resfriamento. Além do mais o aumento de eficiência obtido é equivalente ao obtido com a proposta de melhoria da transferência de massa por meio da modificação geométrica da tubulação de alimentação da solução.

REFERÊNCIAS

- Ajersch, F.; Mathieu, D. and Piron, D. L. **Bubble Enhanced Mass Transfer of Electrodeposited Zinc from Acid Solutions.** Canadian Metallurgical Quarterly, pp. 53-63, 1985.
- Behnajady, B.; Balesini, A. A. and Moghaddam, J. (2014) A new approach to the optimisation of zinc electrolyte cold purification process by Taguchi's method, **Canadian Metallurgical Quarterly**, 53:3, p. 333-339, 2014.
- BARBOSA, L. M.; LIMA, A. G. e FARIAS NETO, S. R. Non-isothermal transient three-phase flow (heavy oil, water and gas) in vertical pipeline: the effect of leakage. International **Journal of Modeling and Simulation for Petroleum Industry**, v. 6, n.2, p. 23-31, 2012.
- Brook Hunt. The long term outlook for zinc, Zinc metal service. October, 2004 Mining & Metal Consultants.
- BICALHO, I. C. **Estudo experimental e de simulação por CFD de escoamentos em seções anulares com excentricidade variável e obstrução parcial da coluna.** 2015. 101 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), programa de pós-graduação em Engenharia Química, universidade federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.
- Barton, G.W. and Scott, A.C. A validated mathematical model for a zinc electrowinning cell. **Journal of Applied Electrochemistry**, n. 22, p. 104-115, 1992.
- Diaz, G. and Martin, D. Modified Zinc Process: the clean, safe and profitable solution to the zinc secondaries treatment. Resources, Conservation and Recycling, p. 43–57, 1994.
- Dukovic, J. and Tobias, C. W. **The Influence of Attached Bubbles on Potential Drop and Current Distribution at Gas-Evolving Electrodes.** Electrochemical Science and Technology, 1987.
- Filzwieser, A.; Hein, K. and Mori, G. **Current Density Limitation and Diffusion Boundary Layer Calculation Using CFD Method**, 2002.
- Feneau, C. Non-ferrous metals from Ag to Zn. 1. ed. Bruxelas, Bélgica: Ed. Umicore, 2002. p. 218-233.
- FEIJÓ, Fernanda Diamantino. **Redução das perdas de zinco Associadas aos processos de purificação do licor por cementação e de tratamento dos resíduos gerados na Votorantim metais.** 2007. 178 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Programa de pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.
- FLUENT 14.0., User's Guide, Fluent Inc., 2011.
- Guimarães, S.B. (2005) Fundamentos da mineralogia Descritiva. Manual de Mineralogia Descritiva. Depto. Geologia, UFPR, Curitiba-PR, pp. 1-19.

Hao-lan, L.; Jie, H.; Ping, Z.; Wen-wu, W. and Yin-biao S. Optimization of operating conditions and structure parameters of zinc electrolytic cell based on numerical simulation for electrolyte flow. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, n.24, p. 1604-1609, 2014.

Konstantin, I. P.; Stojan S. D. and Branimir N. G. **Fundamental Aspects of Electrometallurgy**, Kluwer Academic Publishers, 2002.

LYRA, M.; Carvalho, E. A computational methodology for automatic two-dimensional anisotropic mesh generation and adaptation. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering** (impresso), V.28, p. 399, 2006.

Leahy, M. J. and Schwarz, M. P. Flow and mass transfer modelling for copper electrowinning: development of instabilities along electrodes, **Hydrometallurgy**, n. 147-148, p. 41-53 - 2014.

Mahom, M. J. **Dynamic Process Simulation of Zinc Electrowinning**. 2016. 276 f. Thesis for degree of Doctor of Philosophy, The University of British Columbia, Vancouver, Canadá, 2016.

M. L. Free. **Hydrometallurgy Fundamentals and Applications**, The Minerals, Metals & Materials Society, 2013.

MALISKA, C.R. **Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional**, LTC – Livros Técnicos e Científicos, 1995.

MARTINS, V. A. M. **Fluidodinâmica computacional aplicada à geração e propagação de ondas em um reservatório**. 2016. 64 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia de Petróleo), Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2016.

Najminoori, M.; Mohebbi, A.; Arabi, B. G. and Daneshpajouh, S. CFD simulation of an industrial copper electrowinning cell, **Hydrometallurgy**, 2015.

Philippe, M.; Jérôme, H.; Sebastien, B. and Gérard, P. **Modelling and calculation of the current density distribution evolution at vertical gas-evolving electrodes**. ELECTROCHIMICA Acta, 2005.

SCOTT, A. C.; PITBLADO, R. M. and BARTON, G.W. Experimental determination of the factors affecting Zinc electrowinning efficiency, **Journal of applied electrochemistry**, n.18, p. 120-127, 1988.

Sinclair, R.J. **The Extractive Metallurgy of Zinc**. The Australian Institute of Mining and Metallurgy, Carlton, Australia, 2005.

T. Hurlen, *Electrochim. Acta* 7 (1962) 653-68.

TIAN, Z., 2015, **“CFD for Engineering Applications Lecture Book”**, School of Mechanical Engineering, University of Adelaide, Australia.

Wall, T. and Hewitt, K. *The Zinc Industry*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, United Kingdom, 2000.

Wilkinson, S. **The Zinc Industry: Challenges and opportunities**. International Lead Zinc Research Organization, International Zinc Association, pp. 31-43, 2005.

YEOH, G. H.; LIU, C.; TU, J.; TIMCHENKO, V. Computational fluid dynamics and its applications. **Modelling and Simulation in Engineering**, Cairo, v. 1, n. 1, p. 1-2, 2012.

Yoshida, T. **Technological overview of the zinc industry - now and future**. In S. Wang and J.E. Dutrizac and M.L. Free and J.Y. Hwang and D. Kim, editor, T.T. Chen Honorary Symposium on Hydrometallurgy, Electrometallurgy, and Materials Characterization., pages 1–23, Orlando Florida, 2012. TMS.

Zhang, Z.; Werner, J. M. and Free, M. L. Modeling Zinc Electrowinning for Current Efficiency Prediction Based on Nernst-Planck Equation and Electrode Gas Evolution Reaction Kinetics, **Journal of The Electrochemical Society**, 2018.

Zhou, Ping.; Ma, H.; Xie, Z.; Yan, H. and Zhou, C. Q. **Evaluation of flow behavior in copper electro-refining cell with different inlet arrangements**. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017.