

CAPÍTULO 5

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O objetivo deste capítulo é o de analisar e discutir os resultados experimentais mostrados no Capítulo 4. Para tanto, inicialmente, será feita uma análise dos resultados do estudo voltamétrico do cobre nas soluções de trabalho, e discutido como elas se relacionam com o sistema em estudo durante a reação de redução do íon cobre (Cu^{2+}). Na sequência será feita a análise do sobrepotencial metal-solução com relação ao posicionamento da sonda (locais para obtenção das medidas), (y/Y), (z/Z) e à (x/X). Esta análise também abordará a influência de vários outros parâmetros na eficiência de corrente (EC) durante o processo. Os outros parâmetros analisados são: a densidade de corrente i , a concentração dos íons de cobre Cu^{2+} e de hidrogênio H^+ , a porosidade (ϵ) e a distância entre as placas do cátodo e do ânodo (X). No final deste capítulo, será feita uma avaliação dos resultados cinéticos, obtidos através das voltametrias, das medidas de eficiência e do sobrepotencial metal-solução no interior do reator e através da utilização de um modelo.

5.1. Análise do comportamento voltamétrico das soluções

5.1.1. Potenciais de equilíbrio

Através dos voltamogramas do cobre nas soluções de trabalho, apresentados no item 4.1 do Capítulo 4, foram obtidos os potenciais de equilíbrio para o cobre nas diversas soluções. Comparando os valores obtidos através das medidas voltamétricas com os obtidos através de medidas utilizando a sonda, observa-se uma ótima concordância. A Tab. 5.1.2 apresenta os potenciais de equilíbrio obtido para o cobre em cada uma das soluções utilizadas neste trabalho comparando-os com o potencial de equilíbrio (de circuito aberto), medido com a sonda, no interior do leito particulado.

Tabela 5.1.2 Potenciais de equilíbrio (mV vs SSE) obtidos através de voltametrias (Volt.) e medidos no interior do leito particulado com a sonda (son.).

	sol.I	sol.II	sol.III
Volt.	-403	-383	-368
son.	-402	-383	-368
	sol.IV	sol.V	sol.VI
Volt.	-427	-423	-418
son.	-428	-423	-418
	sol.VII	sol.VIII	sol.IX
Volt.	-442	-429	-424
son.	-442	-430	-424

A concordância entre os valores dos potenciais obtidos através da técnica voltamétrica com os obtidos através da sonda é um resultado esperado uma vez que o potencial não depende das condições de transporte nem da área efetiva de reação. Entretanto, este resultado indica que as reações que ocorrem no reator de leito particulado são as mesmas previstas para a reação de redução do cobre conforme observado por MATTSON e BOCKRIS (1962).

5.1.2. Densidade de corrente limite

Analisando os voltamogramas apresentados nas Figs. 4.1.3-5, observa-se que a variação da densidade de corrente limite com a $[\text{Cu}^{2+}]$ corresponde à prevista pela equação:

$$i_{\text{lim}} = nFk_M C_O^\infty \quad (2.1.39)$$

Como exemplo, para o caso dos voltamogramas apresentado na Fig. 4.1.3, a densidade de corrente limite é $0,426 \text{ mA.cm}^{-2}$, $0,816 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $1,162 \text{ mA.cm}^{-2}$ para as concentrações de sulfato de cobre de $0,008 \text{ M}$, $0,016 \text{ M}$ e $0,024 \text{ M}$, respectivamente. A variação na $[\text{H}^+]$ não apresenta influência significativa na i_{lim} , como verificado através da comparação da i_{lim} obtida para os conjuntos de soluções (I, IV e VII); (II, V e VIII) e (III, VI e IX), apresentado nas Figuras 4.1.6 a 4.1.8.

5.1.3. Coeficiente de transporte de massa

O coeficiente de transporte de massa k_M calculado, para uma mesma velocidade de varredura, $v = 10 \text{ mV/s}$, é da ordem de $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$. Uma representação da i_{lim} contra a (Cu^{2+}) , apresentada na Fig. 5.1.1, indica, através do coeficiente angular da curva, o valor médio de k_M .

Já com a variação da velocidade de varredura (v), para uma mesma solução, observa-se uma variação linear entre i_{lim} e v , conforme observado na Fig. 5.1.2.

Com esta relação, é possível fazer uma associação entre uma condição voltamétrica e uma condição no reator de leito particulado.

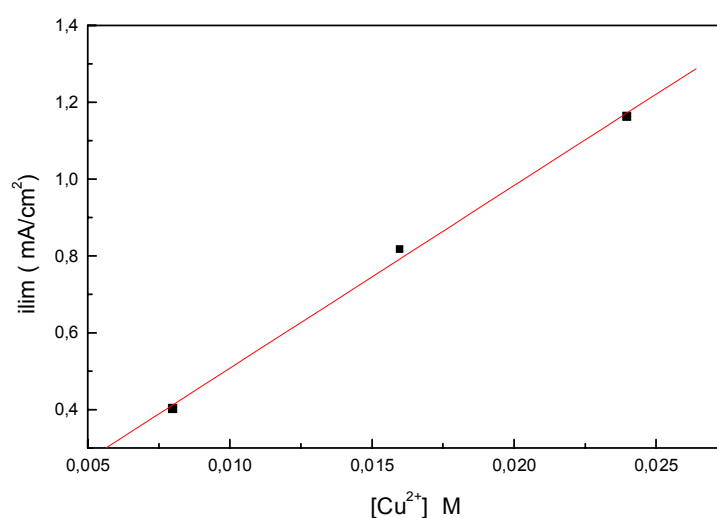


Figura 5.1.1 Densidade de corrente limite (i_{lim}) em função da concentração do sulfato de cobre tendo como parâmetro as sol.I, sol.II e sol.III. Velocidade de varredura de 10mV/s.

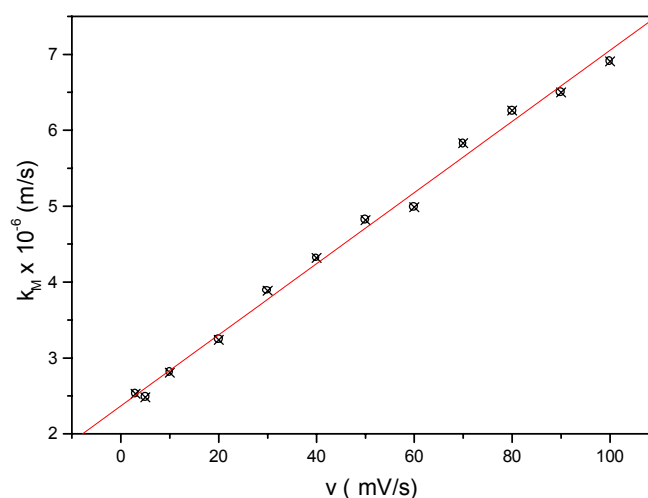


Figura. 5.1.2 Variação do coeficiente de transporte de massa com a velocidade de varredura para a sol.III.

5.1.4. Estudo do comportamento cinético da sol.III

A partir dos voltamogramas obtidos para o cobre na sol.III, apresentados na Fig. 4.1.9 no Capítulo 4, é possível obter os valores da densidade de corrente de troca (i_0), do coeficiente de transferência de carga (α) e da taxa de reação (k_0).

Também é possível se fazer uma análise sobre a reversibilidade ou irreversibilidade da reação. Esta análise pode ser feita através da representação de i_p contra $v^{1/2}$ e de E_p contra a velocidade de varredura. Estas representações estão apresentadas, respectivamente, nas Figs. 4.1.11 e 4.1.13.

Análise da Reversibilidade da Reação

A linearidade de i_p contra $v^{1/2}$, observada na Fig. 4.1.11, é uma condição comum tanto para uma reação reversível quanto para uma reação irreversível. Uma outra condição, que distingue estas duas formas de reação, é a não

dependência do E_p com a velocidade de varredura, para o caso de reações reversíveis, e uma variação de $-30/\alpha n_a$ (mV) por década de variação de velocidade de varredura, para o caso de reações irreversíveis. Na Fig. 4.1.13 observa-se que, para maiores velocidades de varredura (maiores que 60 mV/s), o E_p tende a uma constante, em torno de -695 mV. Observa-se uma variação entre E_p e v que torna-se mais evidente na representação de E_p contra $\log(v)$, conforme apresentado na Fig. 5.1.3. O coeficiente angular da curva é de cerca de -80. Isto significa que há uma variação, de -80 mV por década de variação da velocidade de varredura. Considerando que a reação ocorre de forma irreversível e com o passo determinante da reação com a transferência de uma carga, $n_a = 1$, e um valor de $\alpha = 0,43$ obtido por vários pesquisadores [FOULKES (1991)] obtém-se um valor para o coeficiente angular de -69,76 mV. Este resultado mostra-se bastante coerente com o obtido experimentalmente neste trabalho. Desta forma a reação de redução dos íons cobre será considerada ocorrer de forma irreversível.

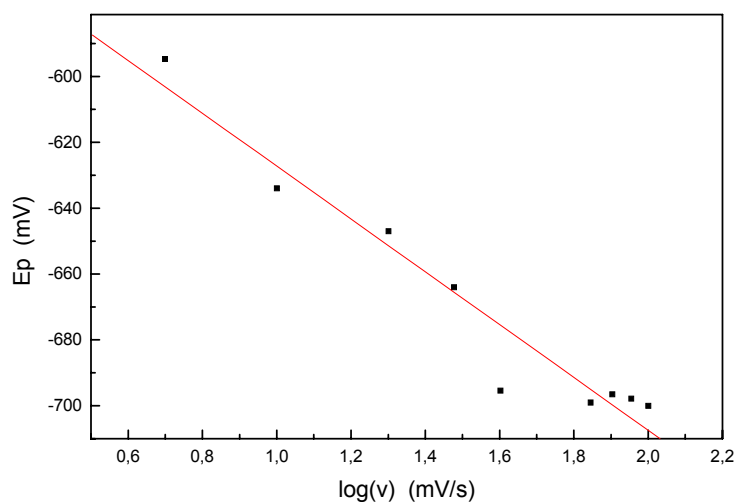


Figura 5.1.3 Representação da variação de E_p contra $\log(v)$ para a sol.III.

Análise dos Parâmetros Cinéticos

A reação de redução dos íons cobre, num reator eletroquímico como o estudado, poderá estar sendo controlada por transporte de massa ou transferência de elétrons. Isto é possível devido à heterogeneidade da condição de distribuição de corrente e potencial. Desta forma, para a análise dos parâmetros cinéticos serão considerados os dois tipos de controle.

A equação desenvolvida que considera uma reação com controle misto é obtido a partir da equação de Butler-Volmer originando uma equação tipo Tafel. Nesta equação, torna-se possível o cálculo dos valores de k_o , i_o e α . Esta equação está apresentada no Capítulo 2:

$$i = \frac{1}{\frac{1}{nFk_M C_o^\infty} + \frac{1}{i_o \exp\left[-\alpha \eta n \frac{F}{RT}\right]}} \quad (2.1.43)$$

como i_o é dado pela equação:

$$i_o = k_o n F C_o^\infty \exp\left[-\alpha E_{eq} n \frac{F}{RT}\right] \quad (2.1.32)$$

A Equação 2.1.43 assume a forma:

$$i = \frac{C_o^\infty}{\frac{1}{nFk_m} + \frac{1}{nFk_o \exp[-\alpha n E F/RT]}} \quad (5.1.1)$$

A Equação 5.1.1 pode ser rearranjada para a forma:

$$nFk_o \left[\frac{C_o^\infty}{i} - \frac{1}{nFk_M} \right] = \exp \frac{\alpha n F E}{RT} \quad (5.1.2)$$

Com a representação de $\ln \left[\frac{C_o^\infty}{i} - \frac{1}{nFk_M} \right]$ contra E obtém-se uma reta com

inclinação $\alpha n F/RT$ e intercessão em $-\ln[nFk_o]$. A representação desta relação

está apresentada na curva da Figura 5.1.4.

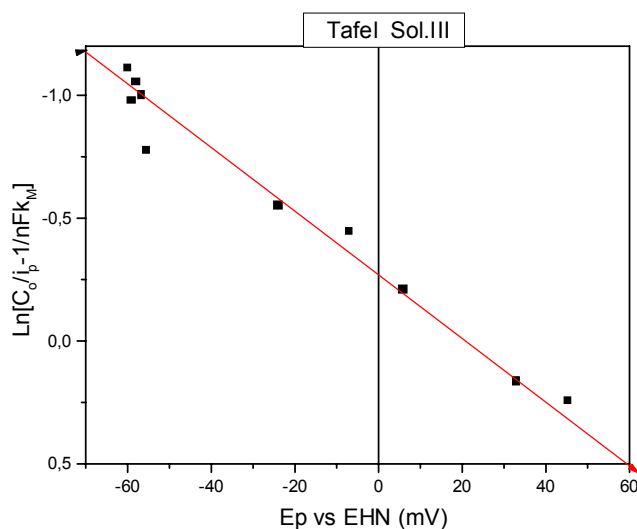


Figura 5.1.4 Curva tipo Tafel para o cobre na sol.III considerando o efeito do transporte de massa.

A partir da análise da curva apresentada na Fig. 5.1.4, obtém-se um valor para o coeficiente de reação $k_o = 6,63 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$, para intercessão de $-\ln[nFk_o]$ em -0,251, e a partir do coeficiente angular de 0,01254, obtém-se um coeficiente de transferência de carga, para $n = 2$, de $\alpha = 0,16$. O valor de i_o calculado, a partir da Eq. 2.1.32, foi de $1,02 \text{ A.m}^2$. Se for considerado um $n = n_a = 1$, o valor de $\alpha = 0,32$. Este valor, $\alpha = 0,32$, está mais em acordo com o obtido por outros pesquisadores [FOULKES (1991)].

Entretanto, quando se aplicam as equações desenvolvidas por RANGLES [BARD E FAULKNER (1980)], para o caso de reação irreversível, obtém-se, através da curva de variação de i_p com $v^{1/2}$ (Fig. 4.1.11) e utilização da Eq. 2.2.4, um valor de $\alpha = 0,46$. Este valor é, praticamente, o mesmo obtido por FOULKER confirmando a irreversibilidade da reação, nas condições utilizadas.

5.2. Análise da distribuição dos sobrepotenciais (η) no reator

O levantamento da distribuição do sobrepotencial cobre/solução em x , y , e z é necessário para se obter uma melhor compreensão da relação entre a reação eletroquímica da redução do íon cobre e este potencial. Analisando estes perfis de sobrepotencial é possível localizar, no interior do leito, regiões ativas, em que ocorre a deposição do cobre ($\eta < 0$), e também regiões em que esteja ocorrendo reação de dissolução do cobre ($\eta > 0$). Nesta seção será analisada a influência que algumas variáveis, consideradas importantes, desempenham nesta distribuição de potencial.

5.2.1. Análise das medidas dos sobrepotenciais com relação à posição (y/Y)

No Capítulo 4, as Figuras 4.2.2 a 4.2.5 mostraram resultados relativos à influência da posição (y/Y) nas medidas do sobrepotencial. Estas medidas foram obtidas na região central do leito com relação à altura ($z/Z=0,5$), a fim de que nenhuma perturbação, devido à região de entrada e saída do fluido, afetasse as mesmas.

Nas Figuras 4.2.2 e 4.2.3 observou-se a existência de uma simetria entre as medidas de sobrepotenciais obtidas, com relação ao eixo $y/Y=0,5$. Para valores menores ($y/Y=0,175$ e $y/Y=0,337$) ou maiores ($y/Y=0,662$ e $y/Y=0,825$) que $y/Y=0,5$, havia um aumento do sobrepotencial, no sentido catódico, conforme observado. Este aumento pode, provavelmente, estar relacionado ao efeito de bordas já que, nesta direção, não há efeito significativo do campo elétrico ou mesmo do escoamento do fluido que possa afetar o potencial metal-solução. A

simetria observada, com relação ao eixo $y/Y=0,5$, está melhor representada na Figura 5.2.1.

As Figuras 4.2.4 e 4.2.5, mostram os gráficos das medidas realizadas nas bordas do reator ($y/Y=0,0625$ (borda esquerda) e $y/Y=0,937$ (borda direita)) para qualquer uma das condições de expansão ou corrente aplicada.

O valor dos sobrepotenciais obtidos nestas condições são completamente diferentes e bastante dispersos indicando que não podem ser utilizados como valores representativos do leito como um todo. Este comportamento está, certamente, relacionado à interferência direta do contorno sólido, borda, no escoamento do eletrólito e também no arranjo das partículas, interferindo diretamente nas medida dos potenciais.

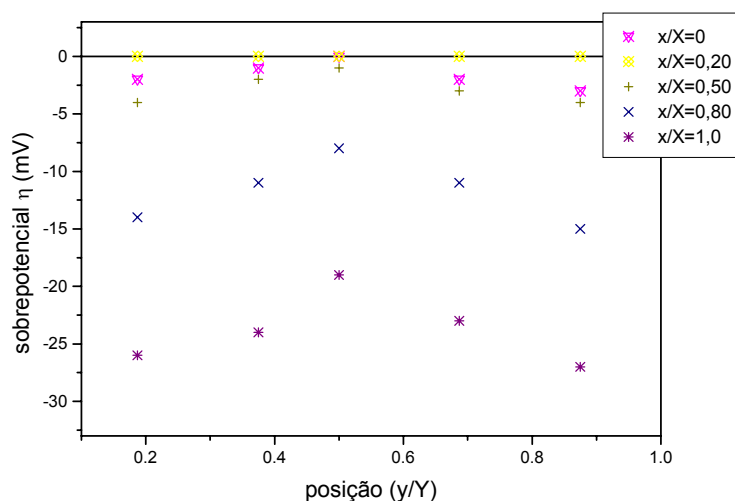


Figura 5.2.1 Medida do sobrepotencial (η) em função de (y/Y) para sol.III, $i=694,4A.m^{-2}$ e $\varepsilon=0,36$.

Este efeito é denominado de parede ou de borda sendo bastante comentado na literatura [BIRD (1976)]. A fim de se evitar a propagação deste efeito decidiu-se realizar as medidas na região central do leito ($y/Y=0,5$) e assumir um leito de largura infinita.

5.2.2. Análise das medidas dos sobrepotenciais com relação à posição (z/Z)

As Figuras 4.2.6 a 4.2.16, apresentadas no Capítulo 4, mostram os gráficos das distribuições dos sobrepotenciais em função de (x/X), tendo como parâmetro (z/Z). Uma análise do comportamento das curvas indica, de uma forma geral, que há um aumento dos sobrepotenciais, para valores mais negativos, quando $z/Z \rightarrow 1$, isto é, no sentido do escoamento do fluido. Este comportamento indica a influência da variação da concentração das espécies ativas, diminuição da $[Cu^{2+}]$ durante a passagem do fluido pelo interior do reator, nas medidas dos sobrepotenciais. Este comportamento também foi observado por ENRIQUEZ-GRANADOS et alii (1982), STORCK et alii (1982), SUN et alii (1995) e STANKOVIC et alii (1995). A variação média dos valores dos sobrepotenciais, na região próxima ao ânodo ($x/X \rightarrow 1$), para um leito com porosidade de 0,36, é de cerca de 15mV. Isto indica que a concentração na saída do reator, teoricamente, é 3,257 vezes menor ou seja:

$$\frac{C_{z=0}}{C_{z=1,0}} = 3,257 \quad (5.2.1)$$

Onde:

$C_{z/z=0}$ = concentração da espécie ativa na entrada do reator e

$C_{z/z=1}$ = concentração da espécie ativa na saída do reator.

Porém, esta variação teórica é muito superior à obtida experimentalmente por EAA e eletrogravimetria que, no término da corrida, apresentava um valor médio em torno de $0,0178 \text{ g.l}^{-1}$.

Todavia, deve ser considerado que, experimentalmente, tem-se uma medida global da concentração de cobre durante a realização do experimento e que, nos casos analisados, no interior do leito observam-se regiões em que ocorre reação de redução de íons cobre, diminuição da $[\text{Cu}^{2+}]$, regiões inativas e regiões em que ocorre reação de dissolução do cobre, aumento da $[\text{Cu}^{2+}]$.

Desta forma, para se chegar a uma conclusão sobre a influência da variação da concentração no sobrepotencial, seria necessária a determinação da concentração local de íons cobre, nas diversas regiões no interior do leito.

5.2.3. Análise da influência da porosidade (ϵ) nas medidas dos sobrepotenciais (η)

Baseados nos resultados apresentados no capítulo anterior, no item 4.2.4, referentes à influência da porosidade na variação do sobrepotencial, observa-se, de uma maneira geral, que com o aumento da porosidade, há um aumento do sobrepotencial para valores mais catódicos no reator, independentemente das condições de operação do reator.

Na condição de menor porosidade ($\varepsilon = 0,36$), o deslocamento do potencial metal-solução para valores mais catódicos nas vizinhanças do ânodo $x/X \rightarrow 1,0$, ocorre possivelmente em decorrência do campo elétrico ser mais ativo nesta região. Isto ocasiona um maior acúmulo das cargas nas partículas já que, devido à barreira física da membrana, há uma resistência contra a descarga destas cargas aumentando a variação do sobrepotencial. Nesta mesma situação, nas proximidades do cátodo $x/X \rightarrow 0$, o potencial metal solução está próximo ao seu valor de equilíbrio. Isto ocorre, provavelmente, devido ao fato de que nesta condição, como as partículas estão muito próximas e são metálicas, as cargas se transferem para a região do ânodo. Desta forma, próximo do cátodo não haverá o acúmulo das cargas e a variação do sobrepotencial será muito pequena.

Na condição de maior porosidade ($\varepsilon = 0,50$), observam-se sobrepotenciais catódicos em ambas as regiões. Nas proximidades do ânodo $x/X \rightarrow 1,0$ apresentam maior intensidade comparativamente ao obtido para menores porosidades. Nas proximidades do cátodo $x/X \rightarrow 0$ apresentam pequenos sobrepotenciais catódicos, provavelmente, conseqüente da dificuldade cada vez maior de condução dos elétrons entre a placa e as partículas, com o aumento da porosidade. Possivelmente haverá acúmulo de elétrons na região próxima ao cátodo, nestas condições, ocorre o deslocamento do sobrepotencial para valores mais negativos. Os resultados deste trabalho estão em acordo com os obtidos na literatura (GOODRIDGE E GERMAIN (1977) e COEURET (1997)).

Nas condições de maiores porosidades, nas proximidades da região central do leito, $x/X \rightarrow 0,5$, como mostram as Figuras 4.2.19, 4.2.21, 4.2.25, 4.2.28, 4.2.29, observa-se de uma maneira geral que os sobrepotenciais são mais anódicos. Este

resultado experimental também foi confirmado através da observação visual da dissolução da ponteira da sonda de medida quando inserida nesta região.

A Figura 5.2.2. representa graficamente a condição de operação do reator com a menor e a maior expansão correspondendo às porosidades de 0,36 e 0,50.

Com o aumento da porosidade, o tempo médio de contato entre as partículas diminui causando a diminuição da área efetiva de partículas envolvidas na reação. Como consequência, há um aumento na densidade de corrente deslocando o sobrepotencial para valores mais negativos, conforme previsto pela Equação 2.1.31.

A Figura 5.2.3. mostra como o sobrepotencial varia em função da porosidade, para a região onde ocorre a maior taxa de reação ($x/X=1$), nas coordenadas $y/Y=0,5$ e $z/Z=0,5$.

Observa-se que o aumento do sobrepotencial se acentua para porosidades maiores que 0,43.

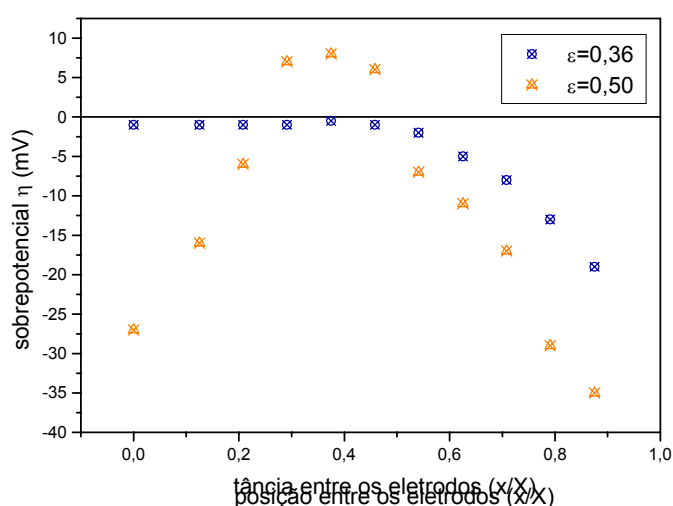


Figura 5.2.2 Distribuição dos sobrepotenciais em função da distância dos eletrodos cátodo e ânodo.

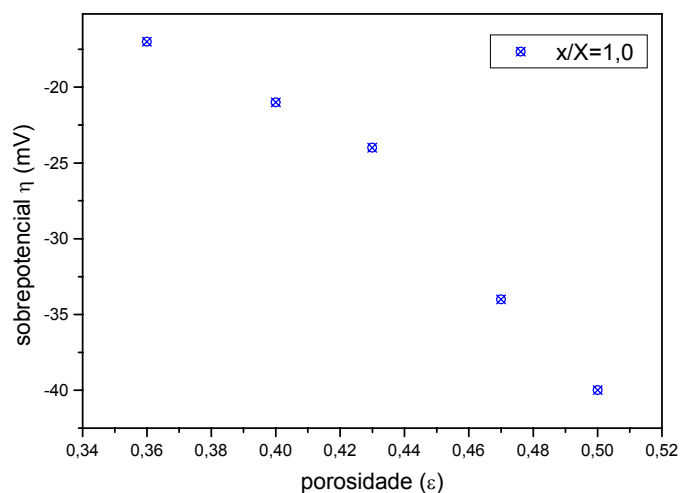


Figura 5.2.3 Medidas do sobrepotencial (η) em função da porosidade(ϵ). Para sol.III, $X=0,024\text{m}$, $i=694,4\text{A.m}^{-2}$.

5.3. Análise da cinética da reação no reator

5.3.1. Análise da eficiência de corrente

No estudo de eletrodos tridimensionais a eficiência de corrente é bastante decisiva para a avaliação do rendimento do processo, Desta forma, torna-se importante a verificação da influência de alguns parâmetros. Os resultados obtidos para as eficiências de corrente em função de alguns parâmetros são mostrados nas Tabelas 4.3.6 a 4.3.10 do Capítulo 4.

5.3.1.1. Influência da distância entre as placas

Com o aumento da distância entre as placas do cátodo e do ânodo a eficiência de corrente apresenta-se crescente ou decrescente com relação à $X = 0,019\text{m}$ e $X = 0,024\text{m}$, dependendo da condição utilizada para os demais

parâmetros. Entretanto, com relação à maior distância utilizada, $X = 0,029\text{m}$, os valores das eficiências são sempre decrescente, como mostram as Figuras 4.3.1 a 4.3.6 do Capítulo 4.

Provavelmente, o aumento da distância entre eletrodos aumenta a resistência das fases solução e sólida aumentando os sobrepotenciais, conforme apresentado anteriormente. Isto propicia a ocorrência de reações indesejáveis e, conseqüentemente, diminuem a eficiência de corrente relativa ao processo de redução do íon cobre. A ocorrência de reações indesejáveis foi observada experimentalmente através da formação de bolhas nas partículas, principalmente na condição de menor expansão. Observou-se também mudança na coloração das partículas principalmente na região próxima ao ânodo, passando do telha ao preto muitas vezes formando um pó de cor "telha" que ficava retido na membrana.

Com o aumento da distância (X), e conseqüente aumento da área superficial específica de partículas, começa a serem observadas regiões de sobrepotencial positivo e a ocorrência de reação anódica de oxidação do cobre metálico, contribuindo para a diminuição da eficiência do processo. Isto ocorre, provavelmente, devido a uma menor penetração do campo elétrico e ocorrer de forma não uniforme ao longo do reator. Uma simulação feita por DOHERTY et alii (1995) mostra, através do perfil de distribuição de corrente, que o campo elétrico se concentra de maneira mais uniforme apenas em três milímetros do leito na região próxima ao ânodo. Este resultado está em acordo com o observado nos experimentos aqui realizados.

Observou-se também que as maiores eficiências de corrente ocorrem para as menores distâncias entre as placas do eletrodo, provavelmente, devido a uma melhor uniformidade da densidade de corrente.

5.3.1.2. Influência da porosidade

De uma forma geral o aumento da porosidade ocasionará uma diminuição da eficiência de corrente, provavelmente, como consequência dos altos sobrepotenciais, mais negativos, nas condições de maior porosidade. Estes altos valores dos sobrepotenciais deslocam a reação para a de redução do hidrogênio, ocorrendo desta forma reações não desejáveis tornando o processo menos eficiente.

A eficiência de corrente em função da porosidade, para uma das condições operacionais pode ser observada nas Figuras 5.3.1 e 5.3.2.

Para a condição, em que a distância entre as placas é de 0,024m, observa-se que a condição de maior eficiência (79,8) é obtida na condição de trabalho de menor expansão ou seja, porosidade de 0,36, com a sol.VI. Isto ocorre, provavelmente, devido ao melhor contato entre as partículas. Desta forma, o acúmulo de cargas elétricas nas partículas é menor e, conseqüentemente, haverá menores condições para que o sobrepotencial atinja valores que possibilitem reações paralelas, como a de redução do íon hidrogênio H^+ .

Para a condição em que a distância entre as placas é de 0,029m, observa-se que a condição de menor eficiência (30%) é obtida na condição de trabalho de maior expansão, ou seja porosidade de 0,50, com a sol.I, na densidade de corrente máxima, o que muito provavelmente, faz com que a reação esteja controlada por

transporte de massa. Devido a um acúmulo de cargas elétricas e conseqüente deslocamento de sobrepotencial para valores mais negativos há a possibilidade de ocorrer reações paralelas diminuindo a eficiência do processo de redução dos íons cobre.

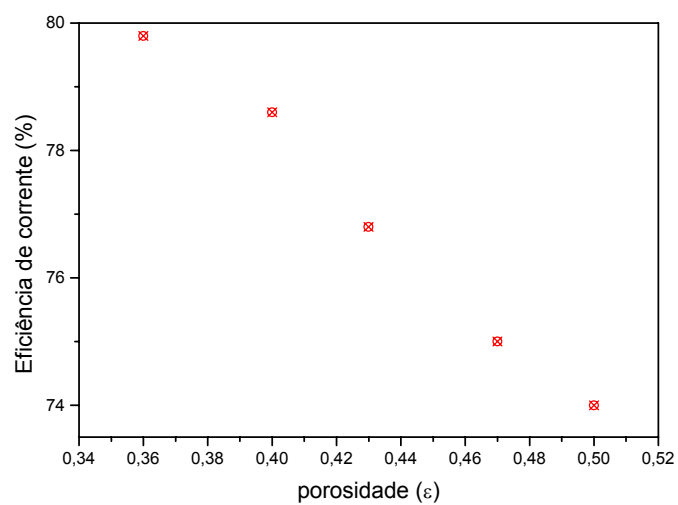


Figura 5.3.1 Medidas da eficiência de corrente (EC) em função da porosidade (ϵ) para a sol.VI, $i=892,8\text{A.m}^{-2}$ e $X=0,024\text{m}$.

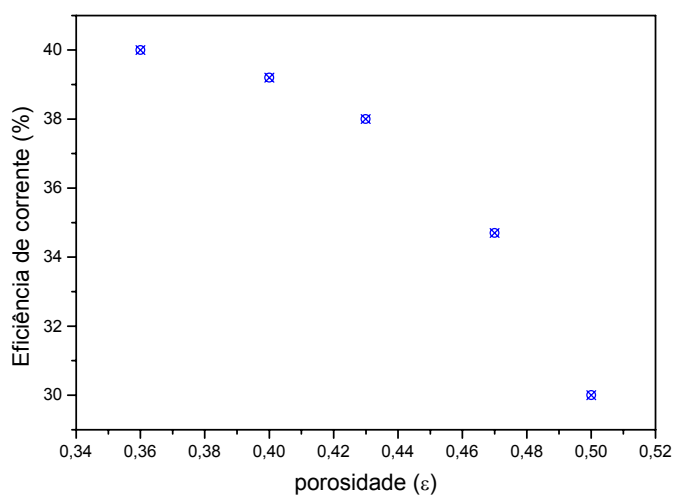


Figura 5.3.2 Medidas da eficiência de corrente (EC) em função da porosidade (ϵ) para a sol.I, $i=1289,7\text{A.m}^{-2}$ e $X=0,029\text{m}$.

A Figura 5.3.3 apresenta a distribuição dos sobrepotenciais para a situação de maior e a de menor eficiência. Conforme pode ser verificado, através da análise na condição de menor eficiência (30%), o valor dos sobrepotenciais é mais catódico. Porém, na região central do reator, encontram-se regiões onde os sobrepotenciais são mais anódicos fazendo com que a taxa de oxidação seja maior que a taxa de redução do íon cobre.

A condição de eficiência de corrente máxima igual a 79,8% corresponde a uma porosidade de 0,36, enquanto que a de eficiência mínima de 30% corresponde a uma porosidade de 0,50. Para o primeiro caso, observou-se que as partículas se aglomeravam e havia a formação de pó de cobre que se depositava na superfície do revestimento do ânodo chegando a curto-circuitar com o cátodo.

Já para o segundo caso, observou-se que a sonda, quando inserida na região de sobrepotenciais anódicos, sofria dissolução.

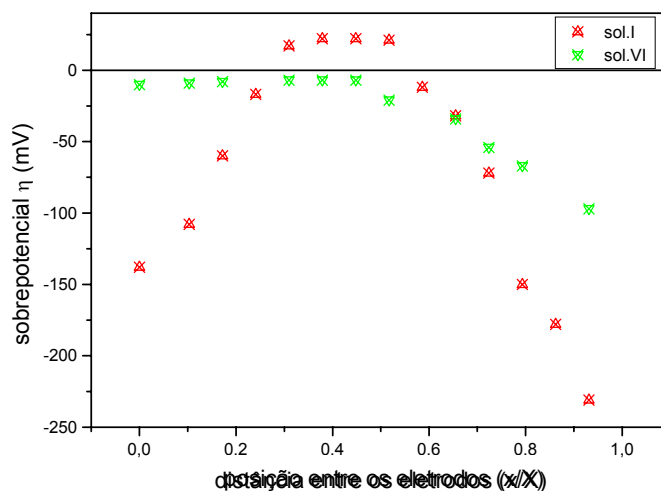


Figura 5.3.3 Distribuição dos sobrepotenciais em função de (x/X) nas condições de operação: sol.I : $i=1289,7 \text{ A.m}^{-2}$ $\epsilon=0,36$ e $X=0,029 \text{ m}$. sol VI : $i=892,8 \text{ A.m}^{-2}$ $\epsilon=0,50$ e $X=0,024 \text{ m}$.

5.3.1.3. Influência da densidade de corrente

A princípio, o aumento da densidade de corrente possibilitaria, além do aumento da taxa de reação (dm/dt), o aumento da eficiência de corrente. Entretanto, percebeu-se que não é bem isso o que ocorre. Sempre que há um aumento da densidade de corrente para o seu valor máximo aqui adotado, independentemente da condição de trabalho utilizada, a eficiência de corrente diminui, como pode ser observado no Capítulo 4 nas Tab. 4.3.6 a 4.3.10 e Figuras 4.3.1 a 4.3.6. Este resultado está em acordo com o observado por alguns pesquisadores [KREYSA (1978) e SCOTT (1981)], por exemplo. Entretanto, discordam do resultado obtido no trabalho de COEURET (1980).

Uma explicação para este resultado é que na região de maiores densidades de corrente existe competição entre a deposição do metal e a evolução do hidrogênio enquanto que na região de baixa densidade de corrente ocorre dissolução do metal, sendo este efeito mais pronunciado em eletrólitos contendo oxigênio dissolvido.

Este comportamento indica que, com o aumento da densidade de corrente aplicada, no reator, há regiões em que está ocorrendo reação de redução do hidrogênio. Esta reação, por sua vez, ocorre após ser atingido a condição de densidade de corrente limite, conforme verificado nos voltamogramas para as soluções estudadas.

5.3.1.4. Influência da concentração do íon Cu^{2+}

Valores das eficiências de correntes apresentados nas Tab. 4.3.6 a 4.3.10 mostram que, de um modo geral, os maiores valores estão associados à solução com maior concentração dos íons Cu^{+2} . Muito provavelmente porque o aumento da concentração dos íons cobre aumenta a densidade de corrente limite para o processo de redução do cobre e, desta forma, tem-se uma menor variação no sobrepotencial com menor acúmulo das cargas elétricas.

Porém, para soluções com a menor concentração do íon cobre (sol.I por exemplo), obtém-se as menores eficiências de corrente. Provavelmente porque a diminuição dos íons cobre diminui a densidade de corrente limite para a redução deste elemento e, desta forma, tem-se maior variação do sobrepotencial gerando condições para a ocorrência de outras reações e consequentemente diminuindo a eficiência de corrente.

Com o aumento da concentração de íons cobre tem-se o aumento da densidade de corrente limite local para o processo de redução do íon cobre. Desta forma, como a corrente aplicada, bem como a densidade de corrente local, são constantes há a possibilidade do controle desta reação tender a ser por ativação ou misto. Obtém-se, desta forma, uma menor variação no sobrepotencial, já que não haverá acúmulo de cargas elétricas.

Para a solução que tem uma menor concentração do íon cobre, provavelmente, a densidade média de corrente aplicada será maior que a densidade de corrente limite da redução do íon cobre causando o aumento do sobrepotencial que favorece às reações paralelas como a redução do hidrogênio.

5.3.1.5. Influência da concentração do íon hidrogênio H^+

Segundo observado por RODRIGUES (1997), de um modo geral, com o aumento da concentração de ácido presente no eletrólito, os valores dos sobrepotenciais assumem valores mais negativos, em quase todo o leito. Este resultado está em acordo com os resultados aqui obtidos. Este fenômeno pode estar associado ao aumento da condutividade iônica das soluções, cujo valores estão apresentados na Tab. 3.2.3.

Verifica-se que o reator atinge as menores eficiências quando opera nas condições de mais baixa concentração de íon hidrogênio.

O aumento da concentração do íon H^+ desloca os sobrepotenciais para valores mais catódicos e aumenta a condutividade da solução, como mostra a Tab. 3.2.3.

5.4. Análise do tipo de controle da reação através da aplicação de modelos

Neste item é feita uma análise dos resultados experimentais relativos à distribuição dos sobrepotenciais e das taxas de reação frente a modelos, como de transporte de massa, Equação 2.3.4 ou por controle de transferência de carga, Equação 2.3.7, levando-se em consideração as variáveis descritas anteriormente. Para esta análise foram escolhidas algumas das condições de operação adotadas neste trabalho. Das nove soluções estudadas, apenas cinco serão utilizadas na aplicação do modelo. Elas apresentam condições extremas (sol.I, sol.III, sol.V, sol.VII e sol.IX) com relação à variação da concentração do ácido e todas as concentrações do íon cobre foram utilizadas. Com relação à porosidade, foram utilizados os valores extremos ($\varepsilon=0,36$ e $\varepsilon=0,50$) e um valor intermediário ($\varepsilon=0,43$). Com relação as densidades de corrente todas foram utilizadas. Serão também utilizados os dados experimentais relativos às taxas da reação calculadas.

Se, no interior do reator a massa por unidade de volume da solução por unidade de tempo é $R_{k,s}$ então a taxa local por unidade de volume do reator será $\varepsilon R_{k,s}$. Nestas condições a taxa média para o reator como todo será (EHIRIM e GUBULIN (1998)).

$$\frac{dm}{dt} = \iiint_V \varepsilon R_{k,s} dV \quad (5.4.1)$$

onde:

V = volume total do eletrólito (l).

Para os casos limites: controle por transporte de massa e controle por ativação pode-se escrever (EHIRIM E GUBULIM (1998)).

$$R_{k,s} = -a_m \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) k_M C_{k,s} \quad k_M = \frac{D_k}{\delta} \quad (5.4.2)$$

onde:

k_M = coeficiente de transporte de massa da espécie k, (m.s⁻¹). E

$$R_{k,s} = -a_m \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{M_k}{FZ_k} i_o \left\{ \exp \left[\frac{\alpha n F}{RT} \eta \right] - \exp \left[\frac{(1-\alpha)}{RT} \eta \right] \right\} \quad (5.4.3)$$

onde:

$$i_o = n \frac{F k_M}{M_k} C_{k,s} \quad (5.4.4)$$

Nas condições deste trabalho a Equação 5.4.1 com as Equações (5.4.2) e (5.4.3) torna-se, respectivamente:

$$\frac{dm}{dt} = a_m (1 - \varepsilon) k_M C_{k,S} AX \quad (5.4.5 \text{ a})$$

$$\frac{dm}{dt} = a_m (1 - \varepsilon) \frac{M_k}{FZ_k} Ai_o \int_{x=0}^{x=X} \left\{ \exp\left[\frac{-\alpha n F}{RT} \eta\right] - \exp\left[\frac{[1 - \varepsilon] n F}{RT} \eta\right] \right\} dx \quad (5.4.5 \text{ b})$$

onde:

A = área lateral do leito e

X = distância entre as placas do cátodo e ânodo.

O conhecimento da taxa média de reação fica portanto dependendo do conhecimento de k_M no caso do transporte de massa e de $\eta(x)$ no caso de mecanismo por ativação.

5.4.1. Controle da reação por transporte de massa

5.4.1.1. Determinação do coeficiente de transporte de massa (k_M)

A determinação do coeficiente de transporte de massa k_M é necessária para a utilização do modelo do transporte de massa. Portanto, nesta seção serão abordados dois modos de calculá-lo. O primeiro, através da utilização de correlação da literatura, utilizando-se para tanto, uma que represente o sistema de trabalho envolvido, isto é, que se aplique ao escoamento de fluidos em meios porosos, nas faixas de velocidades estudadas. Abaixo está mostrada, como exemplo, a correlação de DWIVEDI E UPADHYAY (1977).

$$\varepsilon \frac{k_M}{\nu} Sc^{2/3} = 0,45 \left(\frac{\nu d_p}{\nu} \right)^{-0,41} \quad \frac{\nu d_p}{\nu} > 10 \quad (5.4.6)$$

onde:

d_p = diâmetro da partícula (m);

Sc = número de Schmitd (ν/D);

ν = viscosidade cinemática ($m^2.s^{-1}$); e

v = velocidade superficial do fluido ($m.s^{-1}$).

Através da Equação 5.4.6 obtêm-se valores dos coeficientes de transferência de massa em função da porosidade (ε) do leito. Observa-se que para um dado ε o valor da velocidade v independe das distâncias entre as placas do cátodo e do ânodo. Na Tabela 5.4.1 estão apresentados os resultados obtidos para a distância X igual a 0,024m.

Tabela 5.4.1 Valores do coeficiente de transferência de massa k_M ($m.s^{-1}$), obtido através da correlação apresentada na Eq. 5.4.6 em função da porosidade, para a distância entre as placas de 0,024.

ε	$v(m.s^{-1})$	$k_M (m.s^{-1})$
0,36	$2,33.10^{-2}$	$5,56.10^{-5}$
0,43	$7,0.10^{-2}$	$8,92.10^{-5}$
0,50	$9,8.10^{-2}$	$9,35.10^{-5}$

Através dos coeficientes de transporte de massa obtêm-se o valor correspondente da espessura da camada limite hidrodinâmica δ (m). Para tanto, é necessário o conhecimento do valor do coeficiente de difusão, D_k , de Olive [OLIVE et alii (1979)]. A Tabela 5.4.2 mostra os valores das espessuras das

camadas relativas aos coeficientes de transporte de massa (k_M) tendo como parâmetro as porosidades.

Tabela 5.4.2 Valores do coeficiente de transferência de massa e das respectivas espessuras das camadas limites hidrodinâmica (δ) em função das porosidades, para uma distância entre as placas de $X=0,024\text{m}$.

ε	$k_M \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$	$\delta(\text{mm})$
0,36	$5,56.10^{-5}$	0,0108
0,43	$8,92.10^{-5}$	0,0067
0,50	$9,35.10^{-5}$	0,0064

Os valores dos coeficientes de transferência de massa, apresentados na Tab. 5.4.2, têm a mesma ordem de grandeza. Entretanto, o seu valor aumenta em função do aumento da porosidade, que é uma consequência do aumento da velocidade do fluido.

Os valores obtidos para a camada limite hidrodinâmicas estão em acordo com os valores previstos por outros pesquisadores [RAJESHWAR e IBÁÑEZ (1977)]. Este resultado dá maior confiabilidade aos resultados obtidos para os coeficientes de transporte de massa pela aplicação da correlação.

No entanto, utilizando-se estes valores na Eq. 5.4.5 a, e calculando-se às eficiências de corrente verifica-se que os valores destas podem chegar a valores em torno de 1000%. Isto é um indicativo de que nem todo o leito opera nas condições de corrente limite.

Por outro lado foram selecionadas algumas das condições experimentais para o ajuste dos valores do coeficiente de transporte de massa (k_M), utilizando-se

a Eq. 5.4.5 a. A partir dos valores ajustados para o coeficiente de transferência de massa obtém-se um valor correspondendo a um coeficiente de transporte de massa médio [$k_M = 3,02 \cdot 10^{-6} (\text{m.s}^{-1})$], que denomina-se de efetivo por estar representando um conjunto dos dados e está associado a uma camada limite de espessura igual a 0,198 mm.

Verifica-se que os desvios com relação ao valor médio podem chegar a até 118% mostrando que existem diferença significativa entre os valores de k_M para as diversas configurações. Por outro lado o valor produzido para a espessura da camada limite de 0,198mm é extremamente elevado para um reator fluidizado o que mostra mais uma vez, mesmo a partir de parâmetros ajustados, que nem todo o leito opera nas condições de corrente limite.

A obtenção da eficiência de corrente, a partir do modelo, EC_{mod} , tem como objetivo a sua comparação com as eficiências obtidas experimentalmente, EC_{exp} . Os valores da eficiência de corrente observada através do experimento EC_{exp} , estão apresentados nas Tab. 4.3.6 a 4.3.10, no Apêndice F. Os valores de eficiência de corrente, EC_{mod} foram calculadas pelo modelo a partir do valor médio $k_M = 3,02 \cdot 10^{-6} (\text{m.s}^{-1})$.

A visualização das diferenças entre as eficiências foi feita através de uma representação de EC_{mod} contra EC_{exp} . Esta representação está na Fig. 5.4.1. O desvio com relação à linha em que $EC_{\text{mod}} = EC_{\text{exp}}$ é analisado a seguir:

A condição $EC_{\text{mod}} = EC_{\text{exp}}$ ocorre para as soluções com menores concentração do íon cobre (sol.I e sol.VII) em que observam-se as menores eficiências de corrente experimental e do modelo.

Entretanto, para a condição de operação em que a solução encontra-se mais concentrada com relação ao íon cobre as eficiência de corrente do modelo ultrapassam 100%.

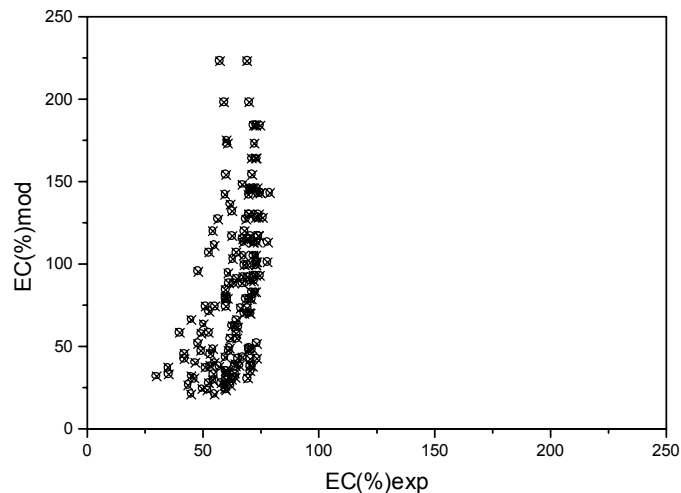


Figura 5.4.1 Comparação entre os valores observados experimentalmente e valores previstos pelo modelo de transporte de massa, para a eficiência de corrente.

Este comportamento, observado no gráfico apresentado na Fig. 5.4.1, gera uma grande dispersão dos dados com relação aos valores das eficiências.

As eficiências de corrente obtidas do modelo variam entre 20% a 225%. Este intervalo é muito maior que o observado para as eficiências experimentais, que variam de 30 a 75%. Além do que, uma EC maior que 100% indica que o modelo não está adequado. No entanto, voltando à análise da Fig. 5.4.1, observa-se que em alguns trechos há valores muito próximos entre os encontrados para as duas eficiências $EC(\%)_{exp}$ e $EC(\%)_{mod}$. Possivelmente, para estas condições de

operação, a suposição de que o leito opera sob o controle por transporte de massa seja verdadeira.

A eficiência de corrente obtida para o modelo de transporte de massa é bem maior que a observada experimentalmente. Isto se deve, provavelmente, ao fato de que o modelo considera que todo o leito opera na mesma corrente (i_{lim}). Através da verificação da distribuição dos sobrepotenciais, apresentados no Capítulo 4, observa-se que apenas em algumas regiões do leito ocorre reação de redução dos íons cobre e que a taxa de reação varia, sendo mais intensa na região próxima ao ânodo.

A condição ideal de operação de um reator eletroquímico seria aquela na qual todo o leito operasse na condição de corrente limite. Entretanto, a taxa de reação sofre influência de diversas variáveis ao longo do processo, tais como: velocidade, concentração, temperatura e condutividade do eletrólito e das partículas.

A fim de se obter uma melhor compreensão sobre as condições em que $EC_{mod} = EC_{exp}$, procurou-se identificar relações entre as características cinéticas e hidrodinâmicas do sistema. Estas condições estão apresentadas na Tab. 5.4.3. Onde o termo $S_n \times X_n$ corresponde a uma dada configuração do sistema.

ε	$X(m)$
$\varepsilon_1 = 0,36$	$X_1 = 0,019m$
$\varepsilon_3 = 0,43$	$X_2 = 0,024m$
$\varepsilon_5 = 0,50$	$X_3 = 0,029m$

Tabela 5.4.3 Eficiências de corrente experimental $EC(\%)_{exp}$ e do modelo $EC(\%)_{mod}$ em função das condições de operação.

	$EC(\%)_{exp}$	$EC(\%)_{mod}$
SIε1X1	59,45	57,60
SIε3X1	54,85	51,36
SIε5X1	49	45
SVIIε1X1	60,95	57,6
SVIIε1X3	57,5	57,6
SVIIε3X3	52,9	51,36
SVIIε5X3	48,6	45,0

A sol.I e a sol.VII, têm a mesma concentração do íon cobre, apesar de não terem a mesma concentração para o ácido. Esta variação na concentração do ácido tem provável influência no aumento da eficiência da sol.VII, que tem uma maior condutividade, de $45,70.(\Omega.m)^{-1}$, contra uma condutividade da sol.I de $8,32 (\Omega.m)^{-1}$.

Observa-se que para o caso da sol.I, as condições, em que há coincidência entre os valores das eficiências obtidas experimentalmente e as obtidas através do modelo de transferência de massa, são favoráveis ao transporte de massa puro. Isto é, baixa concentração de íons cobre e pequena distância entre eletrodos. Observe-se que pequenas distâncias entre eletrodos tem, como consequência, uma menor massa de partículas e, portanto, maior densidade de corrente. A variação da porosidade entre as condições parece não ser suficiente para que o controle deixe de ser por transporte de massa. Desta forma, o modelo, que leva em consideração uma reação controlada por transporte de massa, apresenta bons resultados nesta condição.

Já com relação à sol.VII, onde se esperaria uma condição mais favorável ao controle por transporte de massa, além de uma única condição para menor distância entre eletrodos, apenas para a condição de maior distância entre eletrodos é que se observa uma coerência do modelo. Os resultados obtidos para a condição de menor distância entre eletrodos estão, em sua quase totalidade, fora da condição em que $EC_{mod} = EC_{exp}$.

Estes resultados contradizem o previsto, conforme discutido no parágrafo acima, desqualificando a hipótese de operação em condições de corrente limite.

5.4.1.2. Ajuste do coeficiente de transferência de carga (α) e da densidade de corrente de troca (i_0) efetivos

O coeficiente de transferência de carga (α) e a densidade de corrente de troca i_0 ($A.m^{-2}$) são parâmetros que dependem exclusivamente da reação sendo, portanto, necessária a sua determinação, principalmente, quando se deseja usar condições de operação controlada por transferência de carga.

Para a obtenção destes parâmetros, foram utilizadas as mesmas condições experimentais, que foram usadas na obtenção do coeficiente de transporte de massa médio.

Nesta condição, de reação controlada pelo transporte de carga, os valores dos sobrepotenciais e das taxas de reação, obtidos experimentalmente, são substituídos na Eq. 5.4.5 b. Através da aplicação destas equações são obtidos os valores ajustados de α e i_0 correspondentes a cada uma das condições experimentais utilizadas. Com o objetivo de se selecionar estes parâmetros, foi confeccionado um diagrama de fases, como mostra a Fig. 5.4.2, com os valores

encontrados para os coeficientes de transferência de carga (α) e os valores das densidades de corrente de troca (i_0), para uma dada configuração do sistema. Cada (i_0 , α) representa uma situação de operação do reator.

A Fig. 5.4.2 apresenta dispersão com relação aos parâmetros do coeficiente de transferência de carga (α) e a densidade de corrente de troca (i_0). Entretanto, é possível selecionar uma região do gráfico onde ocorra uma maior convergência destes dados.

Nesta região, obtêm-se os valores efetivos, nas seguintes faixas: $0,08 < \alpha_{\text{efetivo}} < 0,23$ e $2,5 < i_{0\text{efetivo}} < 11,0 \text{ (A.m}^{-2}\text{)}$.

Baseados nestes valores, foi utilizado um valor médio para o coeficiente de transferência de carga de 0,17 e o valor correspondente para a densidade de corrente de troca de $4,5 \text{ A.m}^{-2}$.

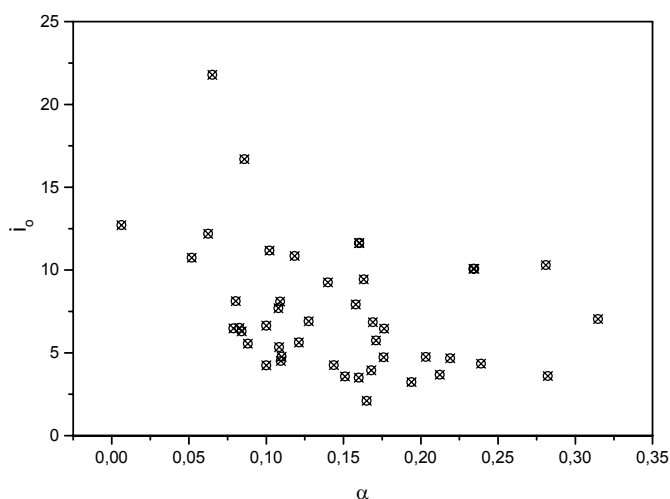


Figura 5.4.2 Diagrama de fases dos valores das densidades de corrente de troca (i_0) efetiva e dos valores da transferência de carga (α) efetiva.

Utilizando-se os valores efetivos para os parâmetros de α e i_0 e com os valores dos sobrepotenciais, obtidos experimentalmente, obtém-se as taxas de reação. A partir destes resultados para as taxa de reação, supondo-se o controle por transferência de carga, e substituindo estes valores na Equação 2.1.19, obtêm-se os valores das eficiências de corrente $EC(\%)_{mod}$. Com os valores das eficiências de corrente experimental $EC(\%)_{exp}$, apresentadas nas Tab. 4.3.6 a 4.3.10 do Capítulo 4 e do modelo limitado pela carga $EC(\%)_{mod}$ construiu-se o gráfico apresentado na Fig. 5.4.3.

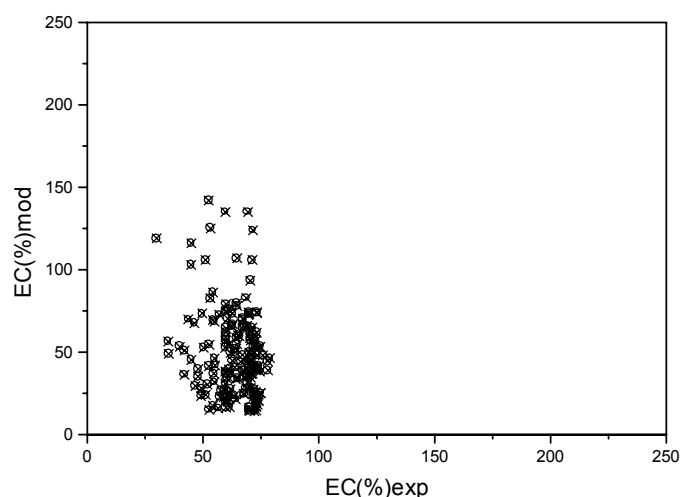


Figura 5.4.3 Comparação entre os valores observados experimentalmente e valores previstos pelo modelo de transferência de carga para a eficiência de corrente.

Embora se observe uma boa distribuição em torno da reta $EC_{exp.} = EC_{mod.}$ e que apenas alguns pontos fornecem eficiências maiores que 100%, observa-se uma grande dispersão dos dados com relação aos valores das eficiências obtidas

indicando que, provavelmente, considerar-se uma reação controlada apenas por transferência da carga também não é suficiente para explicar os resultados.

As eficiências de corrente obtidas do modelo apresentam variações em cerca de 15% a 130%. Já as eficiências de corrente obtidas experimentalmente apresentam variações de aproximadamente 30% a 75%.

No entanto, em alguns trechos do gráfico da Fig. 5.4.3 observam-se valores próximos da situação $EC(\%)_{exp.}$ e a $EC(\%)_{mod.}$. Possivelmente, para estas condições de operação, a suposição de que o leito opera sob o controle de transferência de carga seja verdadeiro.

A identificação das características cinética e hidrodinâmica destas condições estão apresentadas na Tab. 5.4.6.

Tabela 5.4.4 Eficiências de corrente experimental $EC(\%)_{exp}$ e do modelo $EC(\%)_{mod.}$ em função das condições de operação.

	$EC(\%)_{exp.}$	$EC(\%)_{mod.}$
SVε5X2	68,0	64,5
SVε1X3	59,9	61,75
SVε5X3	56,05	59,1
SIXε5X1	70,45	68,8
SIXε5X2	69,65	70,36
SIXε1X3	68,45	65,5
SIXε5X3	62,92	64,8

As coincidências entre as eficiências observadas experimentalmente e as obtidas através do modelo de transferência de carga ocorrem para a solução em que se tem maior concentração de íons de cobre e de ácido, sol.IX. Nesta solução, a variação da distância entre eletrodos não apresenta influência, para a condição de maior porosidade.

Este resultado está coerente com o fato de que a maior concentração de espécies eletroativas favorece o controle por transferência de carga. A maior porosidade tem como efeito um maior transporte de massa favorecendo também a condição de controle por transferência de cargas.

A sol.V também apresenta condições favoráveis ao controle por transferência de carga. Dentre estas condições está uma razoável concentração de íons cobre e de ácido. Observa-se que há uma condição favorável para distância entre eletrodos intermediária, em que a densidade de corrente é intermediária. Mas esta condição ocorre para maior porosidade, em que se tem maior condição de transporte de massa. Observa-se que as outras condições favoráveis para a sol.V ocorrem para maior distância entre eletrodos, independentemente da porosidade, isto é, menor densidade de corrente.

Entretanto, outras condições que seriam favoráveis não apresentam concordância entre as eficiências. Por exemplo, para a sol.V com maior distância entre eletrodos, a condição de porosidade intermediária não aparece como favorável. A sol.III, também não apresenta nenhuma condição favorável, nem mesmo para alta porosidade, sendo que apresenta alta concentração de íons cobre.

Como conclusão, apesar de algumas condições experimentais apresentarem resultados favoráveis ao previsto pelo modelo de controle por transferência de carga, diversas outras condições não apresentam resultado experimental coerente com o obtido pelo modelo.

Estes resultados indicam a necessidade de se desenvolver um modelo que considere um controle misto, além da possibilidade de existência de reações paralelas como por exemplo a redução do H^+ .