

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos neste trabalho podem-se chegar às conclusões a respeito do reator de leito particulado nas condições operacionais e constitutivas a ele impostas.

A concordância entre os valores dos potenciais de equilíbrio 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).

A variação nos íons $[H^+]$ presente na solução não apresenta influência significativa na densidade de corrente limite de reação, i_{lim} , como verificado através da comparação da i_{lim} obtida no estudo voltamétrico do sistema cobre/solução, para os conjuntos de soluções (I, IV e VII); (II, V e VIII) e (III, VI e IX), apresentados nas Figuras 4.1.6 a 4.1.8. Entretanto, o aumento da concentração do íon H^+ desloca os potenciais para valores mais catódicos e aumenta a condutividade da solução, como mostra a Tab. 3.2.3.

A linearidade da curva 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. Entretanto observa-se na Fig. 4.1.13 que há uma dependência do E_p com a velocidade de varredura que resulta numa variação de cerca de $[-30/\alpha n_a \text{ (mV)}]$ por década de variação de velocidade de varredura indicando que a reação ocorre de forma irreversível.

Na representação de E_p contra $\log(v)$, apresentada na Fig. 5.1.3, obtém-se um coeficiente angular, de cerca de -80mV . Isto significa que há uma variação, nesta região, de -80 mV por década de variação da velocidade de varredura. Uma condição para que a reação ocorra de forma irreversível é que seja verificado uma variação de cerca de $-30/\alpha n_a \text{ (mV)}$ por década de variação de velocidade de varredura. Considerando-se 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 -75 mV . Desta forma a reação de redução dos íons cobre será considerada ocorrer de forma irreversível.

A partir da análise da curva apresentada na Fig. 5.1.4, obtém-se um valor para o coeficiente de reação $k_o = 6,63 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ e um coeficiente de transferência de carga, $\alpha = 0,16$. O valor de i_o calculado, a partir da Eq. 2.1.30, foi de $1,02 \text{ A.m}^2$. Se for considerado um $n = n_a = 1$, o valor de $\alpha = 0,32$.

Entretanto, quando se aplicam as equações desenvolvidas por Randles [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 Equação 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.

Constatou-se a existência de uma simetria entre as medidas de sobrepotenciais obtidas, com relação ao eixo $y/Y=0,5$ (Figuras 4.2.2 e 4.2.3).

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

O aumento da distância (X) entre eletrodos causa um aumento da resistência iônica e eletrônica das fases solução e sólido respectivamente, aumentando os sobrepotenciais. Isto favorece a ocorrência de reações indesejáveis e, conseqüentemente, diminuem a eficiência de corrente relativa ao processo de redução do íon cobre.

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 se deve, provavelmente, devido a uma menor penetração do campo elétrico não uniforme ao longo do reator.

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 solução VI. Isto ocorre porque a área

disponível para a reação é maior, devido ao melhor contato entre as partículas conseqüência da menor porosidade, diminuindo a densidade de corrente efetiva na superfície das partículas. Desta forma há uma redução na influência do controle por transporte de massa e conseqüente inibição das condições que levam a 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. O controle da reação por transporte de massa gera um acúmulo de cargas elétricas e conseqüente deslocamento de sobrepotencial para valores mais negativos com a ocorrência de reações paralelas diminuindo a eficiência do processo de redução dos íons cobre. A comparação entre estes dois resultados está representada na Fig. 5.2.2. Na Fig. 5.2.3 observa-se uma forma típica de variação da eficiência com a porosidade do leito.

Conclui-se que reator de leito fixo pode apresentar alta eficiência de corrente (próximas a 80%) quando operado em algumas condições particulares: pequenas espessura (menores que 2,4 cm) e densidades de corrente (iguais ou inferiores a $892,8A.m^2$);

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.

A conclusão que se obtém deste 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, surgem regiões no reator em que ocorre 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.

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.

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

Já as coincidências entre as eficiências observadas experimentalmente com 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 favorecem 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.

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.

Existe algumas condições experimentais apresentarem resultados favoráveis aos previstos pelos modelos desenvolvidos, considerando controle por transporte de

massa e controle por transferência de carga puros, diversas outras condições favoráveis ao controle por transporte de massa ou transferência de carga puros não apresentam resultado experimental coerente com o previsto pelo modelo adotados.

Os valores obtidos para a camada limite hidrodinâmica, a partir da aplicação da correlação [DWIVEDI E UPADYAY (1977)] para a condição de controle por transporte de massa, estão em acordo com os valores previstos por outros pesquisadores [RAJESHWAR E IBÁÑEZ (1997)]. Entretanto, nem o modelo desenvolvido para a condição de controle puro por transporte de massa nem o modelo desenvolvido para a condição de controle puro por transferência de carga descrevem adequadamente o comportamento cinético do reator eletroquímico.

Conclui-se que a reação de redução dos íons de cobre no reator eletroquímico, diferentemente do que a literatura supõe, está ocorrendo controlada por um processo misto sujeito, provavelmente, a reações paralelas.

Constatou-se que realmente como anunciado na literatura o leito particulado pode apresentar ótimas eficiências de correntes, para reação de redução do íon cobre em soluções diluídas, quando operado em algumas condições particulares. As melhores obtidas neste trabalho são, respectivamente para o leito fixo e fluidizado, sumarizadas abaixo.

Tabela 6.1 Apresentação das condições de operação para as maiores eficiências de corrente obtidas neste trabalho.

	C_{sal} (M)	C_{ácido} (M)	ε	X (m)	i (A.m⁻²)	EC(%)
Fixo	0,024	0,4	0,36	0,024	892,8	79,8
Flz.	0,024	0,4	0,40	0,024	892,8	78,5

É fácil constatar que, embora o leito fixo produza maiores eficiências de corrente existem condições de leito fluidizado que, praticamente, atinge os mesmos valores.