UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

REATOR ELETROQUÍMICO DE BANCADA PARA REMOÇÃO
DE ÍONS DE METAIS A PARTIR DE EFLUENTES
INDUSTRIAIS

ANTONIO CARLOS BORIN

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo
para obtenção do Título de Mestre em
Ciências.

SÃO PAULO
1986

UNIVERSIDADE DE SAO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

REATOR ELETROQUÍMICO DE BANCADA PARA REMOÇÃO
DE ÍONS DE METAIS A PARTIR DE EFLUENTES
INDUSTRIAIS

ANTONIO CARLOS BORIN

Orientador:

Prof. Dr. TIBOR RABOCKAI

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo
para obtenção do Título de Mestre em
Ciências.

SÃO PAULO
1986

Aos meus pais, Durval e Natividade

Ao meu irmão Luís Alberto

À Maria Renata

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Tibor Rabockai pela orientação.

À Molínox Rings Carbon, Componentes Eletromecânicos Ltda., e aos engenheiros João Carlos de Andrade e Cláudio Galvão Filho.

À FOREST - Fábrica de Condutores Elétricos Ltda.

Ao Prof. Dr. Yukino Miyata pelo empréstimo da bomba centrífuga.

À D'Altomare Silicones, e à Marlene M. Vallim.

Aos funcionários da oficina mecânica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

À todos os companheiros do laboratório.

À FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo), pela concessão da bolsa de estudo (Processo nº 83-2151/9).

Ao Sr. Oswaldo e Maria Luíza.

ÍNDICE

	Pág.
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO I - Projeto de Reator Eletroquímico	11
I.1 - Definição de Reator Eletroquímico	11
I.2 - Classificação de Reatores Eletroquímicos e Modos de Operação	11
I.2.1 - Classificação dos reatores Eletroquími- cos Conforme os Análogos Químicos	12
I.2.1a - Reator Eletroquímico de Batelada	14
I.2.1b - Reator Eletroquímico de Fluxo Pistonado..	15
I.2.1c - Reator Eletroquímico de Mistura	16
I.2.2 - Classificação dos Reatores Eletroquími- cos Segundo as Conexões Elétricas	16
I.2.2a - Reator Eletroquímico com Conexão Mono- polar	18
I.2.2b - Reator Eletroquímico com Conexão Bipo- lar	18
I.2.3 - Classificação dos Processos Eletroquími- cos Segundo a Grandeza Elétrica Contro- lada	22
I.2.3a - Operação Galvanostática	22
I.2.3b - Operação Potenciostática	22

	Pág.
I.3 - Reatores com Fluxo de Eletrólito	23
I.4 - Avaliação de Reatores Eletroquímicos	26
I.5 - Reatores com Eletrodos Volumétricos	31
I.5.1 - Introdução	31
I.5.2 - Definição de Eletrodos Volumétricos	33
I.5.3 - Vantagens e Desvantagens dos Eletrodos Volumétricos	35
I.5.4 - Aplicações	36
I.6 - Escolha do Reator a Ser Utilizado	36
CAPÍTULO II - Escolha do Material para a Construção dos Eletrodos	39
II.1 - Aspectos Gerais	39
II.2 - Tipos de Materiais Utilizados para a Construção de Eletrodos	40
II.2.1 - Escolha do Material a Ser Utilizado como Eletrodo	44
II.3 - Estudo Comparativo de Grafites Nacionais	44
II.3.1 - Características Físicas e Químicas das Grafites Disponíveis	45
II.3.1.1 - Conclusão	45

II.3.2 - Influência do Material e da Distância Entre os Eletrodos Sobre o Potencial de Deposição de Cobre	47
II.3.2.1 - Aparelhagem Eletrônica	48
II.3.2.2 - Célula Eletroquímica	48
II.3.2.3 - Preparo das Soluções	48
II.3.2.4 - Obtenção dos Resultados Experimen tais	49
II.3.2.5 - Resultados e Conclusão	49
II.3.3 - Características Eletroquímicas dos Mate riais	50
II.3.3.1 - Aparelhagem Eletrônica	51
II.3.3.2 - Célula Eletroquímica	51
II.3.3.3 - Preparo das Soluções.....	52
II.3.3.4 - Tratamento Eletroquímico	53
II.3.3.5 - Resultados e Conclusão	54
II.3.4 - Discussão e Conclusão Final	58
 CAPÍTULO III - Equações de Projeto de Reatores Eletro químicos	 60
III.1 - Introdução	60
III.2 - Equação Fundamental para um Reator Eletroquími co de Fluxo Pistonado	61

III.3 - Cálculo da Área Mínima de Eletrodo para uma Reação Eletroquímica Rápida	68
III.4 - Reator Eletroquímico de Fluxo Pistonado Com Recirculação Total da Solução (Operação em Batelada)	72
III.5 Equações Básicas para Reator Contendo Vários Eletrodos Paralelos	76
III.6 - Efeito da Operação à Corrente Constante no Comportamento de um Reator Eletroquímico com Reciclagem Total de Eletrólito	79
CAPÍTULO IV - Projeto do Reator Eletroquímico	86
IV.1 - Introdução	86
IV.2 - Equipamentos e Materiais Disponíveis em Nosso Laboratório	87
IV.3 - Metodologia do Projeto	87
CAPÍTULO V - Metodologia da Construção do Reator, Resultados Experimentais e Discussão	95
V.1 - Introdução	95
V.2 - Metodologia da Construção do Reator	95
V.3 - Resultados Experimentais e Discussão	105
V.4 - Conclusões	119
V.5 - Sugestões para Trabalhos Posteriores	122

	Pág.
APÊNDICE I - Distribuição de Corrente	125
RESUMO	133
ABSTRACT	135
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	137

INTRODUÇÃO

Aplicações industriais da eletroquímica são conhecidas há aproximadamente 150 anos: os processos eletroquímicos de douração e prateação surgiram ao redor de 1840, e a fabricação de alumínio, através do método desenvolvido por Hall e Hérault, em 1886. No entanto, somente no início deste século foi que a tecnologia eletroquímica recebeu seu grande impulso, sendo que nos últimos vinte anos o interesse no uso de processos eletroquímicos para a produção de substâncias químicas em escala industrial tem crescido muito rapidamente.

Podemos dizer que a perspectiva de uma crise energética mundial, associada à redução das reservas de petróleo, contribuiu decisivamente para o desenvolvimento de possíveis alternativas à indústria petroquímica*. Nesse sentido o desenvolvimento da tecnologia eletroquímica é importante, sobretudo em países dependentes de importações de petróleo e que dispõem de energia elétrica relativamente barata e com oferta, eventualmente, superior à demanda.

* Existe um ponto comum entre o desenvolvimento da tecnologia eletroquímica e a engenharia química: o petróleo. O grande interesse no desenvolvimento da indústria de petróleo e petroquímica contribuiu substancialmente para o desenvolvimento da engenharia química, quando o petróleo era abundante. Agora, a escassez deste mesmo produto incentiva o desenvolvimento de uma nova tecnologia: a tecnologia eletroquímica!

Contudo, o interesse na aplicação tecnológica da eletroquímica não é devido, unicamente, à crise energética mundial. Além dessa crise mundial, o desenvolvimento da tecnologia eletroquímica teve a influência de outros fatores, os quais estão relacionados diretamente à ela. Dentre estes fatores podemos citar:

- Sua versatilidade tecnológica: é intensamente utilizada em diversos ramos da ciência, como por exemplo em bioquímica (bioeletroquímica: desenvolvimento de processos de separação de substâncias através dos efeitos de campo elétrico, isto é, métodos como a eletroforese e a eletrodialise), conversão de energia solar em elétrica (fotoeletroquímica), síntese de substâncias orgânicas (eletrossíntese orgânica), despoluição do meio ambiente (destruição de cianeto e retirada de íons de metais pesados em efluentes : além do impacto tecnológico colabora na redução do consumo de metais, uma vez que o metal recuperado pode ser utilizado novamente);

- Suas vantagens sobre a tecnologia química: permite condições de operação (temperatura e pressão) mais suaves que a dos processos químicos convencionais, permite a regeneração, por via indireta, de certos agentes oxidantes e redutores em eletrossíntese (diminuindo o consumo de matéria prima), normalmente utiliza um menor número de etapas para se atingir o produto final, do que o necessário em processos químicos.

Até este ponto, mencionamos alguns dos fatores, tanto históricos como tecnológicos, que contribui-

ram ao desenvolvimento da tecnologia eletroquímica. Vamos, agora, discutir alguns aspectos da engenharia eletroquímica.

Por engenharia eletroquímica compreende-se o ramo da engenharia preocupado em extrapolar para escalas industriais os processos desenvolvidos nos laboratórios. Isto é, os objetivos essenciais da engenharia eletroquímica compreendem o planejamento (projeto), modelagem (construção), a otimização e extrapolação, para escalas industriais ("scale-up"), de reatores eletroquímicos de bancada (escala de laboratório). Em engenharia eletroquímica estuda-se, também, fenômenos de transporte de massa em soluções eletrolíticas, distribuição de corrente e potencial em eletrodos, além de outros aspectos fundamentais.

Todas estas etapas podem ser agrupadas (Fig. 1) formando uma sequência racional de passos⁽¹⁾ que conduzem a um reator industrial.

O primeiro passo deste caminho é o reator de laboratório, utilizado somente para testar a reação de interesse. Caso seja possível, neste estágio, obter algumas informações adicionais (cinética de reação, seletividade, etc.), o projetista (engenheiro), possuindo conhecimento e experiência suficientes, poderá prever os efeitos dos processos físicos (difusão, transferência de calor e massa, etc.) sobre a reação proposta, e criar um modelo para o reator, simulando o reator comercial. No entanto, este caminho vertical raramente é seguido.

FIGURA 1. Sequência de etapas envolvidas no projeto de reatores.

Testadas as possibilidades da reação proposta, o próximo passo é obter as informações sobre a cinética da reação, através de estudos específicos realizados em um reator de bancada. Este reator deve ser pequeno e de geometria simples, para não interferir nos efeitos desejados e ser facilmente controlado.

A próxima etapa consiste em estudar os efeitos dos processos globais existentes dentro do reator, sobre a reação desejada. Para isto, utiliza-se de uma planta piloto, que possui geometria e tamanho similares ao da unidade comercial. O objetivo principal da planta piloto é testar como os processos macrofísicos podem ser combinados com as informações obtidas anteriormente para prever a velocidade de produção. Além disto, a planta piloto é útil no estudo da otimização da geometria do reator, para resolver questões relativas aos materiais utilizados na construção do reator, instrumentação, análise do sistema de fluxo, condições de operação, e controle.

Os primeiros elementos de engenharia eletroquímica surgiram em torno de 1940, quase um século após o desenvolvimento dos processos de recobrimento eletrolítico, e atualmente, engloba uma abordagem multidisciplinar associando eletroquímica, química de minérios, química orgânica, física, engenharia de processos, o que explica seu lento desenvolvimento. A sistematização dos preceitos da engenharia eletroquímica, sob forma de livro texto, teve início em 1977 quando Pickett lançou a primeira edição de seu livro intitulado "Electrochemical Reactor Design", sendo que

em 1979 foi publicada a segunda edição⁽²⁾. Nos últimos dois anos surgiu um outro livro, escrito por Coeuret e Storck⁽³⁾ e editado em 1984, com o título "Éléments de Génie Electrochimie".

Ao contrário de outros livros textos como os de Pletcher⁽⁴⁾, Kuhn⁽⁵⁾, Mantell⁽⁶⁾, dentre outros, que explicam detalhadamente a tecnologia envolvida nos processos eletroquímicos, os livros escritos por Pickett, Coeuret e Storck discutem os problemas relacionados com a engenharia eletroquímica, conforme a definição dada anteriormente. Estes livros apresentam os diferentes tipos de reatores existentes e os modos de projetá-los, qual tipo de reator utilizar para um determinado processo, e como obter as informações necessárias para o desenvolvimento, e sucesso, do projeto de reatores eletroquímicos.

Neste ponto, a diferença entre o engenheiro e o tecnólogo eletroquímico deve ser clara. O engenheiro eletroquímico é o elemento envolvido frequentemente com questões do tipo: quais informações necessárias para atacar o problema e qual o melhor caminho para obtê-las, como sistematizar todas estas informações, qual o melhor reator a ser utilizado e como será seu desempenho, como otimizá-los e como transportar o processo desenvolvido no laboratório para a indústria. Todas estas perguntas são respondidas durante o "Projeto do Reator", utilizando os conceitos de engenharia eletroquímica. O tecnólogo se preocupa, basicamente, em desenvolver processos eletroquímicos no laboratório e, transportá-los para a indústria, sem se preocupar com os aspectos relacionados, principalmente, com otimizá-

ção. Devido à ausência da sistematização do estudo destes processos, é compreensível que, antes do surgimento da engenharia eletroquímica, muitos deles tenham sido substituídos por métodos químicos menos dispendiosos (fato reconhecido, inclusive, por Kuhn⁽⁵⁾).

Como o engenheiro eletroquímico deve encarar o reator eletroquímico?

O reator eletroquímico deve ser tratado da mesma maneira que o engenheiro químico trata, por exemplo, do processo de destilação, isto é, como sendo uma operação unitária (mais uma semelhança entre a engenharia química e a eletroquímica!). Na maioria dos processos industriais existentes, a eletrólise (reator eletroquímico) é somente uma etapa do processo global. Como exemplo podemos citar o processo Hall-Héroult para a extração de alumínio (Fig. 2a) e a hidromerização da acrilonitrila à adiponitrila (Fig. 2b), que é intermediário para a fabricação de nylon⁽⁴⁾. Portanto, é importante que para cada processo seja projetado um reator, e não adaptar os processos a um determinado tipo de reator. Mais uma vez fica reforçada a importância do engenheiro (e da engenharia) eletroquímico.

É convicção do nosso grupo de pesquisa que o engenheiro químico e o químico de nível superior interessado nos problemas tecnológicos ou pesquisa científica orientada em direção a esses problemas, devam trabalhar juntos. Levando em consideração esse lema e com o intuito de desenvolver os preceitos da engenharia eletroquímica, ou seja, o projeto de reatores eletroquímicos (um assunto ain-

FIGURA 2a. Fluxograma do Processo Hall-Héroult para a Extração de Alumínio(4).

FIGURA 2b. Fluxograma do processo Monsanto para a hidromerização da acrilonitrila à adiponitrila. AN, acrilonitrila; ADN, adiponitrila; QS, tetraetilamônio-nioetilsulfato (4).

da não estudado no país), decidimos consultar uma indústria de condutores de cobre e, deste modo, enfrentar uma problemática real. Os efluentes desta indústria contêm altos teores de cobre, da ordem de 0,25M ou mais (15.900 ppm de Cu^{2+}). Para que possam ser despejados na rede de esgoto, a CETESB exige que o teor máximo de cobre seja da ordem de 15,7 μM (1 ppm).

Tendo isto em mente, projetamos e construímos um reator eletroquímico de bancada com a finalidade inicial de reduzir o teor de cobre dos efluentes industriais de 15.900 ppm até 1 ppm, e recuperar o metal, além de diminuir a poluição pelo efluente.

I - PROJETO DE REATOR ELETROQUÍMICO

I.1 - DEFINIÇÃO DE REATOR ELETROQUÍMICO

Podemos definir reator eletroquímico como todo dispositivo no qual ocorre uma transformação química devido a passagem de corrente elétrica (p.ex., célula eletrolítica), ou a produção de energia elétrica devido à variação de energia livre associada a uma reação química (p. ex., baterias e pilhas a combustível).

O emprego do termo reator eletroquímico para descrever todos estes dispositivos se deve às analogias existentes entre os sistemas eletroquímicos e os reatores químicos, algumas das quais já foram mencionadas anteriormente.

A analogia entre reatores químicos e eletroquímicos é fundamental, pois através dela podemos classificar os reatores eletroquímicos, estudar os fenômenos de transferência de calor, massa e escoamento de fluidos envolvidos nestes processos, abordando o projeto de reatores eletroquímicos como um tópico especial de reatores químicos, permitindo aplicar, quando possível, a mesma metodologia.

I.2 - CLASSIFICAÇÃO DE REATORES ELETROQUÍMICOS E MODOS DE OPERAÇÃO

Existem diversos critérios para classificar os reatores eletroquímicos (conforme a estrutura dos

eletrodos, o tipo de eletrólito utilizado, se há ou não separação de compartimentos) e, maneiras de operá-los. Contudo, classificaremos os reatores eletroquímicos segundo dois critérios, isto é, utilizando analogias com os reatores químicos e considerando como são feitas as conexões elétricas do reator. Para os modos de operação, utilizaremos a grandeza elétrica controlada durante o processo como critério classificatório.

Os reatores químicos podem ser de três tipos fundamentais: de batelada, fluxo pistonado e de mistura. Quanto à configuração elétrica, podemos falar de reator monopolar e bipolar. Referindo-se à grandeza elétrica controlada, falamos em processo galvanostático e potencios-tático.

A seguir discutiremos estas classificações.

I.2.1 - Classificação de Reatores Eletroquímicos Conforme os Análogos Químicos

Conforme já foi mencionado, este tipo de classificação distingue três categorias de reatores eletroquímicos:

- i - Reator eletroquímico de batelada;
- ii - Reator eletroquímico de fluxo pistonado;
- iii - Reator eletroquímico de mistura.

FIGURA 3. Classificação dos reatores eletroquímicos segundo os modos de operação

I.2.1a - Reator Eletroquímico de Batelada (Fig. 3a)

Num processo de batelada todos os reagentes são colocados dentro do reator e misturados, permanecendo aí durante todo o período da eletrólise. A solução resultante é, então, retirada do reator e os produtos são separados e purificados. Durante a eletrólise as condições variam com o tempo (concentração de reagentes e produtos, temperatura da solução), exigindo um frequente ajuste das condições operacionais (tensão do reator, temperatura da solução) para maximizar a eficiência de corrente; contudo, a solução contida no reator é uniforme, ou seja, possui a mesma composição em qualquer ponto do reator.

Os reatores de batelada são frequentemente utilizados em escala de laboratório, sendo impróprios para altas taxas de produção, devido à natureza intermitente de sua operação. Também são denominados reatores de funcionamento descontínuo, pois existe um parâmetro funcional dependente do tempo.

Os processos de batelada não são restritos a simples tanques; qualquer reator pode ser utilizado reciclando-se continuamente a solução eletrolítica, em circuito fechado com um reservatório. Deste modo, as dificuldades operacionais inerentes a um processo de batelada são superadas, permitindo um melhor controle de temperatura e maiores capacidades.

I.2.1b - Reator Eletroquímico de Fluxo Pistonado

(Fig. 3b)

Num reator de fluxo pistonado, a solução eletrolítica escoia através do reator (p.ex., um tubo cilíndrico contendo os eletrodos) sendo os produtos isolados a partir da solução recolhida em sua saída. Idealmente, não há troca de massa entre elementos adjacentes do fluido, o que indica que todos os seus elementos possuem o mesmo tempo de residência no reator. Neste tipo de reator não há acúmulo de material e o fluido possui a mesma velocidade na entrada e na saída do reator.

Ao contrário do processo de batelada, numa operação com fluxo pistonado todos os parâmetros são estacionários, ou seja, a concentração dos reagentes, dos produtos e a temperatura da solução são sempre as mesmas em qualquer ponto do reator. Excluindo-se o tempo necessário tanto para colocá-lo em funcionamento como para desativá-lo, o reator operará em regime de funcionamento contínuo. Este tipo de operação também é conhecida como regime permanente.

Os reatores de fluxo pistonado são utilizados em processos onde a taxa de conversão é baixa, a produção é contínua e em alta velocidade. No entanto, eles frequentemente são utilizados em sistemas de batelada com reciclagem contínua, o que permite obter altas taxas de conversão.

I.2.1c - Reator Eletroquímico de Mistura (Fig. 3c)

Neste tipo de reator a mistura da solução eletrolítica é total (através de agitação mecânica ou, em alguns casos, pela agitação produzida por bolhas de gás). O reator é alimentado continuamente com a solução contendo os reagentes, e a solução contendo os produtos é removida com a mesma velocidade. Para o caso ideal, a composição da solução será a mesma no interior e na saída do reator, além de ser invariante com o tempo, classificando-se, também, entre as operações em regime permanente. A operação deste tipo de reator é muito simples. Em geral, os reatores de mistura possuem uma forma menos compacta do que a dos reatores de fluxo pistonado equivalentes, o que pode resultar em custos de manufatura e operações mais elevados.

A maioria dos reatores eletroquímicos reais possui um comportamento intermediário dentre os acima idealizados (o que não impede de ser atingido o comportamento ideal em alguns casos), sendo difíceis de analisar. O projeto destes reatores é, então, feito através de aproximações razoáveis a cada um dos casos ideais.

I.2.2 - Classificação dos Reatores Eletroquímicos Segundo a Conexão Elétrica

Um reator eletroquímico é composto essencialmente (Fig. 4) de dois condutores eletrônicos, chamados eletrodos, imersos num líquido condutor, denominado ele

trólito ou solução eletrolítica e, em alguns casos, de um separador entre os eletrodos.

FIGURA 4 - Reator eletroquímico simples e seus componentes.

Os eletrodos são conectados, fora do eletrólito, aos terminais de uma fonte de corrente contínua. Há uma resistência de contato (E_{con} , definida no item II.3.2) proveniente destes contatos.

Apesar de ter sido uma configuração básica frequentemente utilizada, neste reator eletroquímico simples, construído de placas metálicas planas e paralelas entre si, a maioria das reações ocorrerá somente de um lado do eletrodo, implicando num desperdício de energia. Para utilizar toda a área do eletrodo disponível, determinado

número destas unidades é colocado em arranjos como mostrado na Fig. 5.

I.2.2a - Reator Eletroquímico com Conexão Monopolar

Os arranjos mostrados na Fig. 5 diferem no modo de conexão da fonte. Na Fig. 5a os terminais elétricos são conectados a eletrodos opostos, sendo que para cada eletrodo existe um contato elétrico. O potencial do reator, V , é aplicado entre cada anodo e catodo, formando um conjunto de vários reatores unitários em paralelo entre si. Esta configuração é conhecida como conexão monopolar e cada unidade opera com a mesma tensão, sendo a corrente total igual a soma das correntes individuais. Conforme observamos na Fig. 5, os catodos e anodos são alternados, sendo as duas faces do eletrodo central ativas e com a mesma polaridade. As conexões monopolares necessitam de fontes de alta corrente e baixa tensão, sendo que na prática um determinado número de arranjos monopolares é conectado eletricamente em paralelo, de modo a ser compatível com a tensão elétrica da fonte.

I.2.2b - Reator Eletroquímico com Conexão Bipolar

A configuração alternativa da Fig. 5 é conhecida por conexão bipolar. Neste tipo de configuração as conexões elétricas são feitas unicamente pelos dois eletrodos terminais, ocorrendo reação eletroquímica somente quando a diferença de potencial entre os eletrodos for sufi

a) Conecção Monopolar

b) Conecção Bipolar

FIGURA 5. Classificação dos eletrodos segundo a configuração elétrica.

ciente. Cada eletrodo, exceto os terminais, funciona como catodo de um lado e anodo do outro; assim, dois eletrodos adjacentes, e a solução eletrolítica intermediária, formam uma unidade monopolar.

O campo potencial criado pela conexão bipolar é mostrado na Fig. 6, onde podemos observar seis eletrodos funcionando como cinco reatores. Somente existirá um potencial equivalente ao do arranjo monopolar entre os eletrodos adjacentes, se a tensão aplicada entre os eletrodos terminais for suficiente para impor uma corrente através de todo o arranjo, ou seja, caso vencer a queda ohmica na solução (os eletrodos possuem uma condutividade elevada).

Na prática cada unidade bipolar é conectada eletricamente em série com as outras, de tal modo que a mesma corrente flui através de todas elas. A tensão total do arranjo bipolar é igual à soma da tensão das unidades individuais.

As vantagens do arranjo bipolar em relação ao monopolar são:

i - Simplicidade das conexões elétricas: devido ao menor número de conexões elétricas, estas são mais simples de serem feitas. Além do mais, quanto menor for o número de conexões elétricas, tanto menor será a resistência de contato (E_{con}), o que minimiza a tensão total do reator (Ítem II.3.2);

ii - Produção equivalente à do arranjo monopolar, porém, utilizando correntes mais baixas e tensões maiores.

FIGURA 6. Distribuição de potencial em um reator bipolar

A desvantagem dos reatores bipolares está no fato de ser muito difícil construir eletrodos compactos e duráveis a partir de materiais diferentes. Portanto, a conexão bipolar é ideal para processos nos quais tanto a reação catódica quanto a anódica ocorram no mesmo tipo de material, o que acontece com um grande número de processos eletroquímicos.

I.2.3 - Classificação dos Processos Eletroquímicos Segundo a Grandeza Elétrica Controlada

I.2.3a - Operação Galvanostática

Na operação galvanostática impõe-se uma intensidade de corrente (I) constante ao reator. Sendo assim, o potencial de cada eletrodo será alterado durante o período de operação, devido ao avanço das reações eletroquímicas catódica e anódica.

O modo de operação galvanostático equivale a impormos uma velocidade para a reação eletroquímica.

I.2.3b - Operação Potenciostática

Ao contrário da operação galvanostática, na potenciostática o potencial do eletrodo é mantido constante, e a intensidade de corrente diminui com o tempo devido ao consumo de reagente. A imposição de um potencial

elétrico equivale a direcionar o processo para obtermos somente a reação desejada, isto é, atua-se diretamente sobre a seletividade do processo.

A operação potenciostática é recomendada para processos em escala de laboratório, onde os potenciostatos são comuns. No entanto, devido ao elevado custo dos potenciostatos de grande capacidade, sua aplicação em escalas industriais é muito difícil.

Discussões mais detalhadas sobre os modos de classificar, e operar, reatores eletroquímicos são encontradas nos textos de Pickett⁽²⁾, Coeuret⁽³⁾, Kuhn⁽⁵⁾ e Pletcher⁽⁴⁾. Para o leitor interessado em reatores químicos recomendamos os textos de Levenspiel⁽⁷⁾, Smith⁽⁸⁾ e Walas⁽⁹⁾.

I.3 - REATORES COM FLUXO DE ELETRÓLITO⁽²⁾

No item I.2 podemos distinguir dois tipos de reatores eletroquímicos:

i - Reatores nos quais não há fluxo de eletrólito: reator de batelada;

ii - Reatores com fluxo de eletrólito: reator de fluxo pistonado ou de mistura.

Como já dissemos, nos processos de batelada o reator é carregado com a solução eletrolítica a qual só é removida após o período de eletrólise terminar. Em suma, os reatores para estes processos são recipientes

("tank cell") onde são postos em contato os eletrodos e os reagentes. Como exemplo de processos que utilizam este tipo de reator podemos citar, além das baterias, os processos de eletrodeposição e eletrorecuperação de cobre nos quais o fluxo existente através do reator é devido à diferença de concentração.

Contudo, estes reatores simples são úteis apenas em processos em que as taxas de produção são baixas. Para taxas mais altas e processos contínuos são necessários reatores mais complexos, que possam ser alimentados continuamente com a solução eletrolítica. Nestes casos utiliza-se reatores de fluxo pistonado.

Em reatores contendo somente um par de eletrodos a alimentação só pode ser feita de uma maneira; no entanto, em reatores contendo vários eletrodos (como no caso das conexões monopolares e bipolares) o reator pode ser alimentado de duas formas diferentes, isto é, com fluxo em série ou em paralelo entre os eletrodos (Fig. 7).

A Fig. 7a ilustra um processo com fluxo em série, ou seja, a solução atravessa todas as unidades, cada uma por sua vez; a Fig. 7b mostra o sistema com fluxo paralelo, onde a solução se reparte igualmente entre cada unidade, passando somente através de um compartimento.

A principal desvantagem do sistema em série está na complexidade de sua construção e operação, principalmente se o processo utilizar separadores. No sistema paralelo a dificuldade é distribuir igualmente a solução eletrolítica entre os eletrodos, fator primordial quando se

a) Alimentação em série

b) Alimentação em paralelo

FIGURA 7. Métodos de alimentação de reatores de fluxo.

utiliza conexão bipolar, pois a corrente pode ser limitada pelo menor fluxo.

I.4 - AVALIAÇÃO DE REATORES ELETROQUÍMICOS^{(4)*}

O objetivo de qualquer indústria é obter lucros com seus projetos. A porcentagem de retorno de capital pode ser obtida através da equação:

$$\begin{aligned} \text{\% retorno do} &= \frac{\text{lucros}}{\text{capital investido}} \times 100\% \quad (\text{I.1}) \\ \text{investimento} &= \frac{\text{valor de venda} - \text{custo total do produto}}{\text{capital investido}} \times 100\% \end{aligned}$$

Atualmente, se o retorno não for ao menos da ordem de 15-25% o processo não é vantajoso.

O custo total do produto pode ser calculado pela relação:

$$\text{custo total do produto} = \frac{\text{matéria prima} + \text{utilidades} + x.\text{trabalho} + y.C_F + D}{z} \quad (\text{I.2})$$

* G.Kreysa e colaboradores publicaram em 1985 uma proposta de nomenclatura para os parâmetros envolvidos em engenharia eletroquímica⁽³¹⁾. Tendo em vista que essa proposta não atingiu sua forma definitiva, decidimos adotar os parâmetros clássicos.

onde: C_F = custo fixo do capital: custo de instalação da indústria (local da instalação, retificadores, processos auxiliares, etc.).

D = depreciação: tempo para recuperar o capital investido, durante a vida útil da instalação.

x, y, z = parâmetros empíricos: valores típicos $x = 1,15$, $y = 0,01$, $z = 0,68$.

O capital investido, C , é a soma de todo o dinheiro necessário inicialmente para instalar a indústria, sendo calculado através da relação:

$$C = C_F + C_W + C_L \quad (I.3)$$

onde: C_F = custo fixo do capital: definido anteriormente.

C_W = capital de trabalho: capital gasto na aquisição de todo material (p.ex., reagentes) para iniciar o processo.

C_L = custo da propriedade (terra): valor do terreno onde será instalada a indústria.

Como podemos observar, apesar da porcentagem de retorno ser um parâmetro importante para o desenvolvimento dos processos, ela envolve termos complexos, difíceis de serem avaliados pelos eletroquímicos. Por isso, estes utilizam outros critérios que avaliam mais diretamente o processo de eletrólise. A seguir definiremos alguns destes critérios.

A- Eficiência de corrente

A eficiência de corrente, ϕ , avalia a quantidade de corrente que foi efetivamente utilizada pelo reator, isto é, quanto da corrente usada durante a eletrólise foi utilizada para converter o reagente no produto desejado. É definida como:

$$\phi = \frac{\text{carga usada na formação do produto}}{\text{carga total consumida}} \times 100 \quad (\text{I.4})$$

A carga usada na formação do produto é calculada utilizando-se a lei de Faraday. Eficiência de corrente inferior a 100% indica que outra reação, além da desejada, está ocorrendo (eletrólise do solvente, ou do eletrólito de suporte).

B- Consumo energético

O consumo energético, W , fornece a quantidade de energia elétrica necessária para produzir uma unidade de massa do produto desejado, sendo normalmente expresso em termos de kilowatt-horas por quilograma (KWh Kg^{-1}) ou kilowatt-horas por tonelada (KWh ton^{-1}). Define-se como:

$$W = \frac{nFV}{3,6 \times 10^{-4} \phi M} \quad (\text{I.5})$$

onde: n = número de moles do produto que é formado

V = tensão do reator (seção II.3.2)

ϕ = eficiência de corrente

M = massa molecular do produto (Kg)

Analisando a equação (I.5) concluímos que os únicos fatores que influem no consumo energético são a eficiência de corrente e a tensão do reator. Portanto, para minimizar o consumo energético é necessário acertar as condições de eletrólise para que a eficiência de corrente seja a maior possível e a tensão do reator a menor possível (seção II.3.2).

C- Rendimento de material (seletividade)

O rendimento de material, θ , é definido como:

$$\theta = \frac{\text{número de moles do material inicial convertido em produto}}{\text{número de moles de material inicial consumido}} \times 100 \quad (\text{I.6})$$

A seletividade, S , é definida como:

$$S = \frac{\text{número de moles do produto desejado}}{\Sigma \text{ do número de moles total}} \quad (\text{I.7})$$

O rendimento de material determina qual a quantidade de matéria prima necessária anualmente para se obter a produção desejada. Um rendimento inferior a 100% indica que o produto desejado está impuro, o que implica numa redução de seu valor para venda, ou a introdução de um outro processo para purificar o produto e utilizar os produtos secundários, o que encarece o custo fixo.

D- Porcentagem de conversão por passagem

A porcentagem de conversão por passagem define a quantidade de material consumido em cada passagem do eletrólito pelo reator.

O objetivo é obter uma alta taxa de conversão em cada passagem pelo reator. Para isto, utilizam-se reatores com grandes áreas superficiais por unidade de volume de reator (p.ex., reatores de leito fluidizado) e altas taxas de fluxo.

Este critério é importante quando se trata de processos nos quais não há reciclagem de material (p.ex. tratamento de efluentes), ou quando o produto for instável, necessitando ser isolado durante cada ciclo.

E- Tempo espacial

O tempo espacial mede a velocidade de produção por unidade de volume do reator, sendo normalmente expresso em termos de $\text{mol dm}^{-3}\text{h}^{-1}$. É proporcional à corrente efetiva através da célula por unidade de volume do reator, à densidade de corrente (sobretensão, concentração de espécies eletroativas e regime de transporte de massa), à eficiência de corrente e à área de eletrodo por unidade de volume do reator.

Para reatores químicos, o tempo espacial é da ordem de $0,2-1,0 \text{ Kgh}^{-1}\text{dm}^{-3}$, ao passo que para um processo típico de "electrowinning" de cobre ele é de apenas $0,08 \text{ Kgh}^{-1}\text{dm}^{-3}$. Isto se deve ao fato de ser relativa-

mente fácil aumentar a área de catalizador por unidade de volume, em reatores químicos heterogêneos. No entanto, em reatores eletroquímicos, além de ser necessário uma grande área de eletrodo por unidade de volume do reator, a distribuição de corrente e de potencial pelo eletrodo deve ser satisfatória. Para se ter a mesma velocidade de produção em todos os pontos do eletrodo, é necessário que a corrente e o potencial se distribuam igualmente por toda a superfície eletródica, caso contrário alguns pontos dela não serão utilizados efetivamente, diminuindo, portanto, o tempo espacial. No apêndice I discutiremos alguns aspectos sobre distribuição de corrente.

I.5 - REATORES COM ELETRODOS VOLUMÉTRICOS

I.5.1 - Introdução

Conforme discutimos no item anterior, para que um reator possua uma alta taxa de conversão por passagem do eletrólito no seu interior, e tempo espacial elevado, é necessário que a área do eletrodo seja grande; isto é, eletrodos que possuem uma grande área por unidade de volume aumentam a eficiência do reator.

Uma das maneiras utilizadas para aumentara área eletródica útil consiste em colocar vários eletrodos lado a lado, de forma que ambas as faces sejam utilizadas. Assim, obtemos reatores compostos por vários eletrodos. Estes reatores já foram discutidos nos itens I.2.2 e I.3.

Outra solução é utilizar reatores compostos por eletrodos cilíndricos concêntricos (Fig. 8). Neste tipo de reator os eletrodos podem ser fixos, e a solução fluir entre eles (reator de fluxo pistonado), ou o cilindro pode girar, assemelhando-se a um reator de mistura.

FIGURA 8 - Reator composto por eletrodos cilíndricos concêntricos.

A vantagem deste tipo de reator, bem como os de eletrodos planos paralelos, é que a distribuição de corrente é uniforme, devido à simetria presente. Por isso toda a área do eletrodo é ativa.

Uma terceira alternativa é utilizar eletrodos porosos, conhecidos também como eletrodos volumétricos, os quais começaram a ser efetivamente aplicados em eletroquímica somente após 1970.

Este tipo de eletrodo tornou-se tão importante para a tecnologia eletroquímica que foram publi-

cados textos específicos sobre eles. Pickett⁽²⁾, Coeuret e Storck⁽³⁾, discutem as questões relacionadas a este assunto de uma maneira bem clara, além de fornecerem uma ampla bibliografia (os eletrodos cilíndricos também são discutidos).

A seguir veremos, brevemente, as vantagens, desvantagens e aplicações dos eletrodos volumétricos.

1.5.2 - Definição de Eletrodos Volumétricos

Define-se como eletrodo volumétrico todo aquele formado por uma matriz porosa condutora. Esta matriz pode ser composta por metais sinterizados, redes metálicas superpostas, empilhamento de partículas metálicas, leitos fixos granulares, leitos fluidizados, etc..

Os reatores compostos por eletrodos volumétricos possuem duas montagens básicas (Fig. 9), que resumem todas as utilizadas praticamente. É importante salientar que neste tipo de reator sempre existe escoamento forçado de eletrólito e o projeto é feito analogamente ao dos reatores químicos heterogêneos⁽⁷⁾.

FIGURA 9 - Montagens básicas de reatores com eletrodos volumétricos.

Na Fig. 9a o sentido da corrente elétrica é paralelo ao do fluxo eletrolítico. Esta configuração é conhecida como configuração paralela, ou eletrodo do tipo axial ou "flow-through". Na outra configuração (Fig. 9b) a corrente e o fluxo são perpendiculares, sendo conhecida como tipo perpendicular ou "flow-by".

O esquema 9b é o que recebe, juntamente com suas variantes, uma maior atenção devido à sua gran-

de aplicabilidade industrial, visto que existe uma frequente necessidade de separar os dois compartimentos, ou mediante um separador ou uma membrana trocadora de íons. O eletrodo esquematizado na Fig. 9a é muito útil para verificar hipóteses básicas de modelos teóricos, visto que todas as variáveis são independentes da coordenada x .

I.5.3 - Vantagens e Desvantagens dos Eletrodos Volumétricos

A principal vantagem dos eletrodos volumétricos é resultante de sua natureza porosa, ou seja, possuem grande área geométrica superficial por unidade de volume (p.ex., $10^6 \text{ m}^2/\text{m}^3$ volume), muitas vezes superior à apresentada por estruturas não porosas (não maiores que $10^2 \text{ m}^2/\text{m}^3$ em sistemas planos paralelos). Portanto, o tempo espacial e a conversão por passagem são muito maiores quando se utiliza eletrodos volumétricos, do que os obtidos com eletrodos planos ou mesmo cilíndricos.

Outra vantagem é o elevado coeficiente de transferência de massa, entre o eletrólito e o eletrodo, devido à circulação do eletrólito através do eletrodo.* Com isto, há um aumento da densidade de corrente limite.

A principal desvantagem concerne a não uniformidade da distribuição de corrente e potencial

* A própria estrutura do eletrodo torna-o um promotor de turbulência.

através do eletrodo. Tanto o potencial do catodo, como o do anodo, diminuem através do eletrodo. Se esta diminuição for apreciável, implicará numa redução da seletividade da reação, pois em pontos onde o potencial for maior poderão ocorrer reações secundárias.

I.5.4 - Aplicações

Devido à grande área geométrica por unidade de volume, estes eletrodos são extremamente úteis quando se trabalha com baixas concentrações de reagente ou reações lentas, posto que as densidades de corrente são baixas. Portanto são úteis tanto para o tratamento de efluentes contendo metais em baixa concentração, como para síntese eletroquímica.

I.6 - ESCOLHA DO REATOR A SER UTILIZADO

Conforme foi exposto na introdução, o objetivo é projetar e construir um reator eletroquímico para tratamento de efluentes industriais, a serem despejados na rede de esgoto. Para isto é importante que a velocidade de produção seja alta (na indústria o volume de efluente é grande; logo, quanto maior a velocidade de produção maior quantidade de efluente poderá ser tratada na mesma unidade de tempo) e, a taxa de conversão também seja alta (o nível de Cu^{2+} nos efluentes industriais é de 15.900 ppm e, o permitido pela CETESB 1 ppm).

Dentre os modelos de reatores descritos anteriormente, (seção I.2.1 e I.5), os mais indicados são:

- a- Reatores com eletrodos volumétricos;
- b- Reator de fluxo pistonado com reciclagem contínua de eletrólito.

Os reatores com eletrodos volumétricos são úteis no tratamento de efluentes contendo metais em baixa concentração (seção I.5). No nosso caso, a concentração de íons de cobre não é tão baixa, sendo que os reatores com eletrodos volumétricos não são indicados nesta situação. A utilização de reator volumétrico, para este caso, pode gerar diversas dificuldades, dentre as quais destacamos:

i - Variações do tamanho dos eletrodos: por exemplo no caso de leito fluidizado, devido à grande quantidade de material depositado, a massa das partículas pode tornar-se muito grande a ponto de interferir nas condições de fluidização do leito.

ii - Conforme aumenta a quantidade de material depositado, o tamanho das partículas aumenta, diminuindo a distância entre elas. Se a quantidade de material a ser depositado for grande, as partículas podem ficar tão grandes a ponto de dificultar o fluxo do eletrólito.

Além destes inconvenientes advindos da concentração da solução, existe um outro ponto negativo nestes reatores: o uso, quase inevitável, de separadores ou membranas trocadoras de íons. Tanto os separadores como as membranas são caros e difíceis de serem encontrados.

O reator de fluxo pistonado não apresenta tais inconvenientes. Para aumentar ainda mais a taxa de conversão, e a velocidade de produção, além de utilizarmos a reciclagem contínua de eletrólito, podemos utilizar vários eletrodos dispostos em paralelo, visando a utilização de toda a área eletródica disponível (seção I.2.2).

Portanto, decidimos projetar e construir um reator eletroquímico de bancada, de fluxo pistonado, alimentação em paralelo (para minimizar o número de conexões hidráulicas; seção I.3), com reciclagem contínua de eletrólito (para aumentar a taxa de conversão), e conexão bipolar (para diminuir a resistência de contato), contendo X eletrodos (X será determinado na seção relativa ao projeto do reator).

O reator é operado em regime galvânico (seção I.2.3).

II - ESCOLHA DO MATERIAL PARA A CONSTRUÇÃO DOS ELETRODOS

II.1 - ASPECTOS GERAIS

A natureza das reações eletroquímicas, ou seja, a transferência de elétrons ao nível de interfaces líquido-sólido (eletrólito-eletrodo), identifica os reatores eletroquímicos com os reatores químicos heterogêneos, além de enfatizar a importância da escolha detalhada do material a ser utilizado na construção dos eletrodos e, salientar a relevância dos estudos sobre cinética e termodinâmica eletroquímica no desenvolvimento da engenharia eletroquímica.

Através da termodinâmica eletroquímica podemos calcular, em condições de reversibilidade, a tensão mínima a ser aplicada a uma célula eletroquímica; aplicando-se a cinética eletroquímica a casos mais ou menos complexos (p.ex., transferência de carga envolvendo um ou mais elétrons em uma ou várias etapas consecutivas) obtêm-se relações entre a intensidade de corrente e o potencial em que ocorre a reação desejada.

Os fundamentos de cinética e termodinâmica eletroquímica são descritos, com detalhes, em diversos textos, dentre os quais podemos citar os clássicos de Delahay⁽¹⁰⁾, Bockris⁽¹¹⁾ e Vetter⁽¹²⁾, onde podemos encontrar aspectos práticos e teóricos sobre o assunto. Tratamentos mais sucintos são descritos por Bard⁽¹³⁾, Coeuret⁽³⁾ e Pickett⁽²⁾, sendo que nos dois últimos os autores aplicam

os conceitos fundamentais à engenharia eletroquímica, através de alguns exemplos ilustrativos. Outro texto clássico versando sobre os fundamentos da termodinâmica e cinética eletroquímica, e suas aplicações em engenharia eletroquímica, é o de Newman⁽¹⁴⁾, onde o assunto é discutido detalhadamente.

II.2 - TIPOS DE MATERIAIS UTILIZADOS PARA A CONSTRUÇÃO DE ELETRODOS

O material ideal para a construção de eletrodos deve ser estável no meio eletrolítico, isto é, não ser atacado pelo solvente utilizado, nem pelos reagentes ou produtos da reação, ser um bom eletrocatalizador para o processo, ou seja, fornecer a maior eficiência de corrente e a menor sobretensão, além de ser um bom condutor elétrico (possuir baixa resistência elétrica)^(4,5).

Os eletrodos utilizados são quase invariavelmente construídos a partir de metais sólidos ou grafite. No entanto, alguns processos utilizam catodos líquidos, como por exemplo na produção de cloro e no processo Szechtmann (Philblack), para a fabricação de ligas de Na-Pb (Alemanha, durante a década de 1940), em que são utilizados eletrodos de mercúrio e chumbo líquido, respectivamente⁽⁵⁾.

As tentativas para obter eletrodos mais estáveis que os comumente utilizados (Tabela I) tiveram os melhores resultados para processos relacionados com a produção de cloro, nos quais desde aproximadamente 1900 até 1960

TABELA I - Materiais mais comuns utilizados para construção de eletrodos.

C A T O D O	A N O D O
Hg, Pb, Cu, Ni	Pt, Pt/Ti, Ir/Ti
Grafite e outras formas de C, às vezes tratadas termicamente ou com orgânicos para modificar a porosidade, densidade, resistência à corrosão.	Grafite ou outras formas de carbono Pb em meios sulfúricos PbO_2 em Ti ou Nb
Aços	Ni em meios alcalinos
Aços revestidos ("coating") com materiais que forneçam baixa sobretenção para H_2 , p.ex., Ni, Ni/Al, Ni/Zn	Anodos dimensionalmente estáveis (DSA, "dimensionally stable anode"), i.e., RuO_2 em Ti Outros revestimentos ("coating") de óxidos; p.ex., $Cu_xCo_{3-x}O_4$, IrO_2 em Ti Magnetita Fe_3O_4

o anodo utilizado era invariavelmente de grafite, possuindo uma vida média de aproximadamente um ano, devido à oxidação do carbono e a desintegração causada pelas forças mecânicas causadas pelas bolhas formadas⁽¹⁵⁾.

Para evitar estes problemas, Vittorio de Nora e colaboradores aperfeiçoaram a idéia original de Beer⁽¹⁶⁾ desenvolvendo um eletrodo de titânio revestido com óxido de íons metálicos, contendo óxidos de outros metais de transição (i.e. cobalto). Estes eletrodos são conhecidos como DSA ("dimensionally stable anode" sob licença de Diamons Shamrock Technologies), ou anodos dimensionalmente estáveis, os quais foram gradativamente substituindo os eletrodos de grafite em alguns processos para obtenção de cloro, como por exemplo o da firma citada anteriormente*. Atualmente, eletrodos dimensionalmente estáveis são utilizados, também, em processos de galvanização ("plating") de metais preciosos⁽¹⁷⁾, bem como em eletrossíntese em solventes orgânicos⁽¹⁸⁾.

Os principais fatores que incentivam o estudo sobre o desenvolvimento de novos DSA são:

- a- Baixo custo em relação aos eletrodos de metais nobres;

* A vantagem destes eletrodos sobre os de grafite na obtenção de cloro é muito grande: o consumo de grafite é de aproximadamente 2-3 g/ton Cl_2 ; o de DSA é 0,2-0,4 g/ton Cl_2 ; a sobretensão de Cl_2 sobre grafite é de aproximadamente 500 mV, em DSA é 100 mV.

- b- Áreas superficiais reais muito grandes: são microporosas;
- c- Podem ser produzidos com diferentes estruturas: diversos tamanhos cristalinos, o que melhora sua atividade.

As técnicas para a produção destes eletrodos são as mais diversas possíveis, destacando-se a galvanização ("plating"), pulverização ("spraying"), centelhamento a vácuo ("vaccum sputtering") e, a pirólise de soluções contendo um ou mais íons metálicos, como por exemplo o Ru^(15,4) (o mais comum), Ni⁽¹⁹⁾, Mn⁽²⁰⁾, Ir⁽²¹⁾, etc., como as mais utilizadas. Como base normalmente é utilizado o Ti; no entanto, existem estudos utilizando outros materiais, como grafite⁽²²⁾ (para anodos) e aço (para catodos), além de metais mais comuns, como o Pb⁽²³⁾, como base.

Recentemente, desenvolveu-se um outro tipo de anodo para ser empregado em processos de obtenção de cloro (células de mercúrio), conhecido como LLA, ("long-life anodes") patenteado pela Hoechst AG⁽²⁴⁾. A diferença entre este anodo e o DSA é uma camada intermediária de rutílo parcialmente reduzido, p.ex. TiO_{2-x} , entre a base (Ti) e o revestimento. Apesar de possuir algumas vantagens sobre o DSA⁽²⁵⁾, ainda se encontra em fase de desenvolvimento, e os resultados se referem somente ao processo de obtenção de cloro.

II.2.1 - Escolha do Material a ser Utilizado como Eletrodo

Para escolher o material a ser utilizado como eletrodo, devemos ter sempre em conta que o reator terá conexão bipolar, ou seja, um lado do eletrodo funcionará como anodo e o outro como catodo.

Analisando os diversos tipos de materiais descritos anteriormente, podemos concluir que o DSA e os catodos revestidos ("coated cathodes") são os eletrodos mais apropriados para serem utilizados em diversos processos químicos. No entanto, não dispomos de nenhum eletrodo que de um lado funcione como um DSA e do outro como um catodo revestido, nem dispomos de métodos (e também não constitui o nosso objetivo) para construirmos tais eletrodos.

Portanto, dentre as opções restantes, escolhemos a grafite para construirmos nossos eletrodos, pois é um material barato, fácil de ser encontrado e funciona perfeitamente como catodo ou como anodo no processo de recuperação de metais a partir de efluentes industriais.

A seguir discutiremos as diversas características das grafites nacionais disponíveis, para que possamos decidir qual delas utilizar como eletrodo.

II.3 - ESTUDO COMPARATIVO DE GRAFITES NACIONAIS

De acordo com o item II.2.1, dentre os diversos materiais possíveis para a construção de eletro

dos, escolhemos a grafite por ser o de menor custo e mais fácil de ser encontrado.

Após uma pesquisa no mercado, conseguimos três tipos de grafite, às quais denominamos A, B e C, sendo resguardada a marca comercial. As características físicas, químicas e eletroquímicas destes três materiais serão comparadas, para concluirmos qual deles é o mais adequado.

II.3.1 - Características Físicas e Químicas das Grafites Disponíveis

A análise das características físicas e químicas dos materiais é importante, pois é através dela que poderemos concluir qual é o material mais condutor, mais puro quimicamente e de menor porosidade, que são características importantes para serem consideradas na escolha de um eletrodo. Estas características, obtidas junto aos fabricantes, estão resumidas na Tabela II.

II.3.1.1 - Conclusão

Analisando as informações (Tabela II), concluimos que os materiais B e C são superiores ao A, uma vez que apresentam:

- a- Maior densidade e menor porosidade, isto é, são materiais mais compactos, fato que deve diminuir a desintegração causada pelas forças mecânicas provenientes da formação de bolhas,

TABELA II - Características Físicas e Químicas das Grafites A, B e C

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Porosidade (%)	Dureza (shore escleroscópica)	Resistência a Flexão (atm)	Resistência elétrica específica (mΩcm)	Teor de cinza (%)	Principais contaminantes
A	1,30	*(**)	*	*	*	2	* (***)
B	1,77	17	50	374,2	0,28	0,15	Si,Ca,Fe
C	1,73	23	37-40	238,1	0,12	0,20	Si,Ca,Fe

* Dados não fornecidos pelo fabricante

** Visivelmente mais porosa que os materiais B e C

*** Testes posteriores revelaram um alto teor de ferro neste material, bem superior ao presente no B e C.

pois devido à baixa porosidade, um menor número de bolhas ficará ocluído no material;

b- Baixo teor de cinzas - materiais mais puros;

c- Alta resistência à flexão;

d- Baixa resistência elétrica - são bons condutores.

II.3.2 - Influência do Material e da Distância Entre os Eletrodos Sobre o Potencial de Deposição de Cobre

O potencial, ou tensão, de um reator pode, e deve, ser dividido em seus componentes básicos. Sem o conhecimento destes é impossível saber onde o projeto deve ser melhorado. Tem-se:

$$V = E_{rev} + E_{ohm} + E_{con} + \eta_1 + \eta_2$$

V, a tensão total do reator, é a soma do potencial reversível (E_{rev}) das reações envolvidas, da queda ohmica do eletrólito (E_{ohm}), a qual pode ser definida como a soma da resistência do eletrólito, da resistência elétrica dos eletrodos e, da contribuição das bolhas de gás nos eletrodos, da resistência de contato (E_{con}) em pontos onde os condutores são unidos e, por último, das sobretensões nos dois eletrodos (η_1 e η_2).

O estudo da influência do material do eletrodo e da distância entre os eletrodos é importante, pois poderemos determinar qual distância e tipo de grafite minimiza o termo E_{ohm} , minimizando, conseqüentemente, V. Por-

tanto, menos energia elétrica será gasta pelo processo, tornando-o mais econômico.

Os outros parâmetros, com exceção de E_{con} , são característicos da transferência de carga entre o eletrodo e a solução (interface eletrodo-solução). A influência do tipo de grafite na sobretensão de deposição de cobre será descrita no próximo item.

• II.3.2.1 - Aparelhagem Eletrônica

As medidas foram obtidas utilizando-se uma fonte de corrente constante da Hewlett Packard, modelo 6186 B, um multímetro digital Keithley modelo 160 e, um voltímetro digital Fluke, modelo 8200 A.

II.3.2.2 - Célula Eletroquímica

Utilizamos uma célula eletroquímica de dois eletrodos. O compartimento principal é um copo de vidro de 400ml de capacidade.

Eletrodos

Como eletrodo utilizamos duas placas de grafite de 16 cm^2 de área geométrica.

II.3.2.3 - Preparo das Soluções

As soluções foram preparadas com água destilada e reagentes de grau p.a. de procedência Merck. A concentração de cobre na solução foi determinada para que

pudéssemos trabalhar com boa margem de segurança nos testes posteriores, onde determinaremos as características eletroquímicas das grafites. Como eletrólito de suporte utilizamos ácido sulfúrico em concentração idêntica a da solução industrial.

Deste modo, o eletrólito é uma solução contendo 200 ppm de Cu^{2+} e H_2SO_4 10% (v/v).

II.3.2.4 - Obtenção dos Resultados Experimentais

Os resultados experimentais foram obtidos aplicando-se incrementos de corrente de 2 mA a cada 10 minutos, tempo necessário para que o valor do potencial estabilize e possa ser lido. Durante este intervalo, observávamos se ocorreria, ou não, deposição de cobre e desprendimento de gás nos eletrodos.

II.3.2.5 - Resultados e Conclusão

Analisando os resultados concluímos que tanto o tipo de material utilizado na construção dos eletrodos, como a queda ôhmica da solução, não influem significativamente no potencial aplicado para deposição de cobre. Na Tabela III apresentamos os resultados obtidos com o material A; os resultados obtidos com os materiais B e C são semelhantes.

Portanto, podemos concluir que o termo E_{ohm} é constante, independentemente da distância entre os eletrodos e do tipo de grafite que são construídos. Logo, a influência deste parâmetro sobre V , potencial da célula,

é pequeno. O valor médio de V , obtido para distância entre os eletrodos variando de 0,5 a 2,0 cm e, utilizando os materiais A, B e C como eletrodos, é de $(1,7 \pm 0,1)$ V. Observa-se nesse valor um desvio da ordem de 6%, perfeitamente aceitável em projeto.

TABELA III - Influência da distância entre os eletrodos no potencial de deposição de cobre. Material utilizado: A. Os materiais B e C apresentam resultados semelhantes.

$d(\text{cm})$	$\text{DDP}_a(\text{V})^*$	$\text{DDP}_c(\text{V})^{**}$	$\text{DDP}_{Cu}(\text{V})^{***}$
0,5	1,98	1,97	1,77
1,0	1,99	1,94	1,74
2,0	1,97	1,95	1,83

* Potencial em que ocorre desprendimento de gás no anodo.

** Potencial em que ocorre desprendimento de gás no catodo.

*** Potencial em que ocorre deposição de cobre.

II.3.3 - Características Eletroquímicas dos Materiais

No ítem anterior apresentamos os diversos fatores que influenciam no valor do potencial do reator, além de estudarmos a influência exercida pelo tipo de material do eletrodo e da distância entre eles sobre o seu valor.

O objetivo seguinte é determinar qual dos três tipos de grafite disponível fornece a menor sobre-tensão para a deposição de cobre, através de um estudo comparativo destes materiais em solução contendo H_2SO_4 10% (v/v) e 200 ppm de Cu^{2+} , antes e após um tratamento eletroquímico, cuja finalidade é modificar a superfície do eletrodo.

A técnica eletroquímica utilizada para este estudo é a voltametria cíclica.

II.3.3.1 - Aparelhagem Eletrônica

As medidas eletroquímicas foram obtidas utilizando-se um sistema modular 370 da Princeton Applied Research, com os seguintes componentes: potenciostato/galvanostato modelo 173, módulo "Plug-in" modelo 376, e um programador universal modelo 175.

Os resultados foram registrados num registrador X-Y da Hewlett-Packard, modelo 7046 A.

II.3.3.2 - Célula Eletroquímica

Utilizamos uma célula eletroquímica de três eletrodos. O compartimento principal é um copo de vidro de 100 ml de capacidade.

Eletrodos

I- Eletrodo Auxiliar: rede de platina imersa diretamente na solução eletrolítica.

II- Eletrodo de referência: eletrodo de calomelano saturado, colocado num tubo de Pyrex de 1,6 cm de diâmetro, com extremidade inferior terminando em forma de capilar. Todos os potenciais citados neste ítem se referem a este eletrodo de referência.

III- Eletrodo de trabalho: o eletrodo de trabalho foi construído com os grafites disponíveis, recortando-se pedaços em forma de pã, sendo a extremidade inferior um quadrado com 1cm^2 de área geométrica (Fig. 10).

FIGURA 10 - Eletrodo de trabalho de grafite.

A haste do eletrodo é revestida com parafina, sendo o quadrado terminal o eletrodo de trabalho propriamente dito. O contato elétrico é feito diretamente no eletrodo, através de sua extremidade superior.

II.3.3.3 - Preparo das Soluções

As soluções foram preparadas com água destilada e reagentes de grau p.a. de procedência Merck.

II.3.3.4 - Tratamento Eletroquímico

A finalidade do tratamento eletroquímico é aumentar a velocidade de transferência de carga do processo⁽²⁶⁾ de deposição de cobre sobre grafite* e, diminuir a sobretensão do processo, através de possíveis alterações causadas na superfície do eletrodo, após ter sido submetido ao tratamento.

O tratamento é feito mediante aplicação de varreduras triangulares repetitivas de potencial entre -0,500 V e +0,400 V (região onde não observamos desprendimento de gás), a uma velocidade de varredura de 0,020 Vs⁻¹ em meio sulfúrico 10% (v/v) (mesmo meio utilizado nas eletrólises).

Observamos que a aplicação desta perturbação durante 8 horas é suficiente para obtermos voltogramas sem variações acentuadas para os fins propostos.

A influência deste tratamento, sobre o comportamento dos eletrodos, é estudada da seguinte maneira:

* Através de estudos sobre a cinética de transferência de carga de sistemas Fe(III)/Fe(II), Cu(III)/Cu(II), Ce(II)/Ce(III) e $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ em eletrodos de carbono vítreo, utilizando as técnicas de eletrodo de disco rotatório e voltametria cíclica, concluiu-se que a constante de transferência de carga para estes processos é de 3 a 6 vezes menor em carbono vítreo, com relação aos valores obtidos em eletrodos de Pt⁽²⁶⁾.

Eletrodo 1:

- 1a- Registra-se o comportamento do eletrodo, sem tratamento prvio, em soluo contendo somente o eletrlito de suporte, H_2SO_4 10% (v/v).
- 1b- Inicia-se, ento, um estudo voltamtrico do eletrodo em soluo contendo H_2SO_4 10%(v/v) e 200 ppm Cu^{2+} . Este estudo feito atravs do registro sucessivo de vrios voltamogramas, a diferentes velocidades de varredura; a partir destes voltamogramas obtemos o potencial e a corrente de pico para deposio de cobre.

Eletrodo 2:

- 2a- Registra-se o comportamento do eletrodo, sem tratamento prvio, conforme realizado no tem 1a;
- 2b- Aplicamos o tratamento eletroqumico descrito no tem II.3.3.4 ao eletrodo de trabalho;
- 2c- Terminado o tratamento eletroqumico, iniciamos o estudo voltamtrico, de acordo com o tem 1b.

II.3.3.5 - Resultados e Concluso

O tratamento potenciodinmico proposto no alterou a caracterstica da interface eletrodo-soluo. Na Fig. 11 mostramos o voltamograma cclico para um eletrodo de grafite aps ter sido submetido ao tratamento proposto por 8 horas, em soluo contendo H_2SO_4 10%(v/v). Ao adicionarmos cobre soluo obtemos o voltamograma cclico apre

FIGURA 11. Voltamograma cíclico do eletrodo de grafite, (material B) em meio H_2SO_4 10%, $v = 0,020 V.s^{-1}$; área geométrica do eletrodo $A_e = 1 cm^2$; $t = 25^\circ C$.

sentado na Fig. 12, sendo que os potenciais e as intensidades de corrente para deposição de cobre estão resumidos na Tabela IV.

TABELA IV - Potencial e corrente de pico utilizando eletrodos de grafite antes e após tratamento eletroquímico.

Tipo de grafite Eletrodo	A		B		C	
	$-I_{P_2}$ (mA)	$-E_{P_2}$ (mV)	$-I_{P_2}$ (mA)	$-E_{P_2}$ (mV)	$-I_{P_2}$ (mA)	$-E_{P_2}$ (mV)
1	2,64	253	1,90	175	2,51	193
2	5,15	195	8,70	260	3,01	254

Analisando os resultados apresentados na Tabela IV, obtemos um valor médio de potencial aplicado para deposição de cobre sobre grafite, independentemente do tipo utilizado e da aplicação ou não do tratamento eletroquímico, da ordem de $(222 \pm 35)\text{mV}$ (vs ECS) (erro de 16%). Contudo é importante notarmos que este desvio de $\pm 35\text{ mV}$ é inferior ao obtido no item II.3.2, onde foi estudada a influência do material e da distância entre os eletrodos sobre o potencial de deposição de cobre, cujo desvio é de $\pm 100\text{ mV}$.

Concluimos que a influência do material utilizado e, também, do tratamento eletroquímico na so

FIGURA 12. Voltamograma cíclico para a deposição de Cu^{2+} em grafite, material B, sem tratamento eletroquímico; $v = 0,20 \text{ V.s}^{-1}$; $A_e = 1 \text{ cm}^2$; $t = 25^\circ\text{C}$; $\text{Cu}^{2+} = 200 \text{ ppm}$; $\text{H}_2\text{SO}_4 = 10\%$. Os voltamogramas dos dois eletrodos, 1 e 2, são semelhantes quanto ao número e posição dos picos, diferindo, entretanto, as intensidades de corrente.

bretensão (η) existente para a deposição de cobre é irrelevante. Isto é, o valor de V (II.3.2) não sofrerá alteração significativa se utilizarmos o material A ou B ou C, para construção dos eletrodos, bem como se aplicarmos ou não o tratamento eletroquímico proposto, pois a influência do material do eletrodo e da distância entre os eletrodos, queda ohmica, é superior à da sobretensão.

Os desvios observados nos valores de potencial de pico e, principalmente, das correntes de pico podem ser explicados considerando-se que os eletrodos foram construídos a partir de pedaços de uma mesma peça de grafite, o qual dificilmente é homogêneo, isto é, não apresenta as mesmas propriedades em todas as direções.

II.3.4 - Discussão e Conclusão Final

Conforme o exposto nos itens II.3.2 e II.3.3, o potencial do reator, V , não é afetado significativamente nem pela distância entre os eletrodos, nem pelo material utilizado para construí-los, posto que, em escala industrial, os valores de queda ohmica, E_{ohm} , e sobretensão para deposição de cobre, η , são constantes. Logo, a escolha do tipo de grafite a ser utilizada deve ser feita baseando-se nas propriedades físicas e químicas e no custo do material.

De acordo com a conclusão do item II.3.1, os materiais B e C são superiores, quanto aos aspectos físicos e químicos, ao A. No entanto são mais caros,

sendo o material B o mais caro dos três (em termos de custo $B > C > A$).

Contudo, conseguimos quantidade suficiente do material B para a construção de alguns dos eletrodos do reator, os outros eletrodos foi utilizado o material A, por duas razões:

- 1º) Por ser o material mais barato;
- 2º) Por ser de qualidade inferior, o que permite comparar o comportamento dos dois extremos de qualidade, em termos de operação real.

Com isto poderemos concluir se é conveniente ou não investir na aquisição de material superior para a construção dos eletrodos, ou se as diferenças do comportamento entre os materiais A e B, durante a operação do reator, não são suficientes para justificar tal investimento.

III - EQUAÇÕES DE PROJETO DE REATORES ELETROQUÍMICOS

III.1 - INTRODUÇÃO

Na seção I.6 concluímos que o reator mais adequado ao nosso objetivo é o reator eletroquímico de fluxo pistonado, com reciclagem contínua de eletrólito, alimentação em paralelo e conecção bipolar. Agora, vamos deduzir as equações de projeto deste reator.

O objetivo do projeto é a obtenção de relações teóricas que descrevam a variação da concentração de reagente com o tempo de operação, em termos de variáveis como, por exemplo, a taxa de fluxo, a área do eletrodo, o volume de eletrólito tratado, além de prever a variação da corrente limite do processo com o tempo.

Este tipo de estudo é muito importante, sendo que o primeiro trabalho, sobre o reator acima, foi realizado por Pickett⁽²⁷⁾, em 1973, quando ele estudou o efeito da reciclagem contínua do eletrólito na variação da concentração de reagente com o tempo. Quatro anos mais tarde, Walker e Wragg⁽²⁸⁾ desenvolveram dois métodos de análise para o caso, um método rigoroso e outro aproximado, obtendo relações tanto para a variação da concentração de reagente, como para a variação da corrente limite do processo com o tempo. Recentemente, em 1983, Mustoe e Wragg⁽²⁹⁾ estudaram o efeito da taxa de fluxo de eletrólito e da operação à corrente constante (galvanostática) neste tipo de reator.

A seguir, deduziremos as equações básicas para o reator escolhido, com base, principalmente, nos trabalhos de Pickett⁽²⁾ e de Coeuret e Storck⁽³⁾. A análise da operação galvanostática deste tipo de reator será feita adaptando-se o modelo proposto por Mustoe e Wragg⁽²⁹⁾.

Em primeiro lugar deduziremos as equações fundamentais para um reator eletroquímico de fluxo pistonado, contendo somente dois eletrodos. Em seguida, analisaremos o efeito da reciclagem contínua do eletrólito, deduzindo as equações fundamentais para um reator eletroquímico de fluxo pistonado, com reciclagem contínua de eletrólito. Por último adaptaremos o modelo ao caso de um reator contendo X eletrodos, e estudaremos o efeito da operação galvanostática neste tipo de reator.

III.2 - EQUAÇÃO FUNDAMENTAL PARA UM REATOR ELETROQUÍMICO DE FLUXO PISTONADO

O primeiro passo de um projeto é estimar a corrente total necessária para o processo. Tal estimativa é feita através de um balanço de material global, para um determinado período, supondo uma eficiência de corrente de 100%.

Os balanços de material para os reatores eletroquímicos são simples devido, principalmente, às duas características dos processos eletroquímicos:

- a- As reações eletroquímicas ocorrem principalmente na fase líquida devido às condições, nor

malmente suaves, comparadas às dos processos químicos, de temperatura e pressão dentro dos reatores eletroquímicos. Portanto, para facilitar os cálculos, podemos utilizar a hipótese de um fluido iso-volumétrico (massa volumétrica constante) para o solvente.

- b- De todas transformações eletroquímicas que ocorrem nos processos eletroquímicos (no mínimo duas: uma no anodo e outra no catodo), para a maioria dos casos somente uma fornece o produto desejado, sendo as outras consideradas como reações secundárias.

Portanto, é suficiente fazer apenas um balanço de material, isto é somente para a espécie cuja reação fornece o produto desejado.

O balanço de material para uma espécie j pode ser expresso, de uma maneira genérica, da seguinte forma:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Quantidade} & & \text{Quantidade} & & \text{massa de} & & \text{massa de } j \\ \text{de } j \text{ que entra} & = & \text{de } j \text{ que sai} & + & j \text{ que } \bar{e} & + & \text{que sofre} \quad (\text{III.1}) \\ \text{no reator} & & \text{do reator} & & \text{acumulada} & & \text{eletrolise} \end{array}$$

Vamos, então, fazer o balanço material para uma espécie j , considerando a operação genérica de um reator de fluxo pistonado, como mostrado na Figura 13.

FIGURA 13 - Ilustração para o balanço material para a espécie j em um reator de fluxo pistonado (operação genérica).

A solução eletrolítica entra no reator com fluxo volumétrico N e concentração de j igual a C_{j1} . Na saída do reator o fluxo volumétrico também é N , porém a concentração de j é igual a C_{j2} . Por conveniência matemática, vamos considerar o eixo x do reator coincidente com o eixo x das coordenadas cartesianas. O comprimento do reator é L ; a área de eletrodo por unidade de comprimento do reator é constante e igual a σ .

O balanço material para a espécie j , quando a corrente total que passa pelo reator é I , e a reação eletroquímica envolve z elétrons por molécula de j , é facilmente obtido a partir da equação (III.1):

- Quantidade de j que entra no reator $= NC_{j1}$
- Quantidade de j que sai do reator $= NC_{j2}$

- Quantidade de j acumulada no reator = 0
(no reator de fluxo pistonado não há acúmulo de material)
- Quantidade de j envolvida na eletrólise = $\frac{I}{zF}$ (Lei de Faraday)

Substituindo estes valores na equação (III.1) e rearranjando os termos, obtemos:

$$N(C_{j_1} - C_{j_2}) = \frac{I}{zF} \quad (\text{III.2})$$

que é a equação de balanço material global da espécie j , em um reator de fluxo pistonado. Da equação (III.2) obtemos a corrente total necessária.

A equação (III.2) pode ser escrita de uma forma diferencial. Para isto, vamos considerar um elemento do reator de comprimento dx situado a uma distância x da entrada, e admitir que a concentração de j na entrada deste elemento seja C_{j_1} , e na saída $C_j + dC_j$ (Figura 13). Assim, o balanço diferencial de material para a espécie j é:

$$\left\{ NC_j - Ds \left(\frac{dC_j}{dx} \right)_x \right\} - \left\{ N(C_j + dC_j) - Ds \left(\frac{dC_j}{dx} \right)_{x+dx} \right\} = \frac{i_x \sigma}{zF} dx \quad (\text{III.3})$$

onde i_x é a densidade de corrente sobre o elemento de área σdx , considerada constante. Nesta equação estão relacionadas as quantidades de reagente que entra e sai do reator devido ao fluxo eletrolítico (primeiro termo dentro de cada chave) e à difusão da espécie j (segundo termo dentro de cada chave).

Após obtermos a equação diferencial de balanço material para a espécie j , calculamos a concentração média deste reagente no reator. Isto é feito rearranjando-se os termos da equação (III.3) e desprezando os efeitos de dispersão axial. Assim obtemos:

$$\frac{dC_j}{dx} = - \frac{i_x \sigma}{zFN} \quad (\text{III.4})$$

A relação (III.4) pode ser chamada de equação básica para um reator de fluxo pistonado.

A simplicidade da equação (III.4) é apenas aparente pois a velocidade da reação eletroquímica, isto é, a densidade de corrente do processo, depende simultaneamente da concentração local (ao nível de eletrodo) da substância iônica envolvida na reação e do potencial do eletrodo. A resolução é, contudo, simplificada através de aproximações baseadas em hipóteses reais de operação. Dentre elas, podemos destacar os seguintes casos, separadamente:

- a- Operação (eletrodo de trabalho) na corrente limite de difusão. Neste caso a velocidade da reação é diretamente proporcional à concentração local da espécie eletroativa (análoga a uma reação química de 1ª ordem); hipótese importante, porque conduz a uma minimização das dimensões da célula, pois a operação com $i = i_\lambda$ (i_λ = densidade de corrente limite) corresponde à capacidade máxima de produção para as condições hidrodinâmicas existentes;

- b- A reação eletroquímica, isto é, a transferência de carga propriamente dita, é muito rápida (i_0 é alto). Portanto a etapa determinante da velocidade da reação é o transporte de massa da espécie eletroativa à superfície do eletrodo. Esta hipótese se entrelaça com a a;
- c- A distribuição de corrente, pelo eletrodo, é uniforme. Logo, a velocidade da reação também é uniforme;
- d- A reação eletroquímica é lenta (i_0 baixo) e a taxa de conversão do processo é baixa.

Existem várias situações práticas que se enquadram nestas hipóteses. Contudo não é objetivo desta dissertação discutir cada uma delas, por isto consideraremos somente as situações (a) e (b), nas quais se enquadra o nosso problema (a deposição de metais é uma reação eletroquímica rápida, isto é, possui i_0 alto)⁽²⁾.

Na dedução da equação (III.4) não consideramos nenhuma geometria particular para o reator. Ela foi deduzida a partir do balanço de material para a espécie j , feito para uma operação genérica de um reator de fluxo pistonado. Vamos, agora, adaptá-la a duas geometrias de eletrodos comumente utilizadas em operações com fluxo pistonado, a saber: reator de fluxo pistonado com eletrodos planos e paralelos (Figura 14a) e com eletrodos cilíndricos concêntricos (Figura 14b).

FIGURA 14a - Ilustração para o balanço material para um reator de fluxo pistonado com eletrodos planos e paralelos. B = Largura do eletrodo; S = Separação entre os eletrodos; N = Fluxo volumétrico.

FIGURA 14b - Ilustração para o balanço material para um reator de fluxo pistonado com eletrodos cilíndricos e concêntricos. R_i = Raio do cilindro interno; R_o = Raio do cilindro externo.

Para adaptar a equação (III.4) a estas geometrias particulares basta expressar σ (área de eletrodo por unidade de comprimento) e N (fluxo eletrolítico) em termos dos parâmetros definidos nas Figuras 14a e 14b. Por exemplo, para um reator eletroquímico de fluxo pistonado e eletrodos planos e paralelos, temos:

$$\sigma = B \quad \text{e} \quad N = U_m BS \quad (U_m = \text{velocidade da solução eletrolítica})$$

Substituindo estes parâmetros na equação (III.4) vem:

$$\frac{dC_j}{dx} = - \frac{i_x}{zF U_m S} \quad (\text{III.5a})$$

que é a equação básica para um reator de fluxo pistonado com eletrodos planos e paralelos.

Analogamente, para um reator eletroquímico com eletrodos cilíndricos e concêntricos temos:

$$\frac{dC_j}{dx} = - \frac{R_i i_x}{zF U_m (R_o^2 - R_i^2)} \quad (\text{III.5b})$$

III.3 - CÁLCULO DA ÁREA MÍNIMA DE ELETRODO PARA UMA REAÇÃO ELETROQUÍMICA RÁPIDA

Na seção anterior deduzimos a equação básica para um reator eletroquímico de fluxo pistonado e descrevemos alguns casos para os quais sua resolução é simplificada.

Para o nosso caso, eletrodeposição de cobre, o tratamento matemático fica mais simples se considerarmos, além da cinética de transferência de carga rápida, operação à corrente limite do processo. Deste modo podemos calcular a área mínima de eletrodo necessária para atingirmos uma determinada taxa de conversão, porque conforme discutimos anteriormente, as hipóteses consideradas implicam na capacidade máxima de produção.

Na hipótese (b) do item III.2, afirmamos que no caso de uma reação eletroquímica rápida, a etapa determinante da velocidade da reação é o transporte de massa da espécie eletroativa à superfície do eletrodo. Portanto, podemos concluir que quanto maior for a velocidade de transporte de massa, maior será a densidade de corrente pelo eletrodo. Deste modo, a densidade de corrente pode ser escrita em termos do coeficiente de transferência de massa local, K_x , do reagente:

$$i_x = zFK_x (C_j - C_{j_s}) \quad (\text{III.6})$$

onde i_x é a densidade de corrente local, C_j e C_{j_s} as concentrações de reagente no seio da solução e na superfície do eletrodo, respectivamente. É importante observar que na equação (III.6) utilizamos o valor local do coeficiente de transferência de massa, K_x , o que torna sua variação, conforme o ponto do reator considerado, totalmente arbitrária.

Substituindo a equação (III.6) na equação (III.4) obtemos:

$$\frac{dC_j}{dx} = - \frac{\sigma K_x}{N} (C_j - C_{j_s}) \quad (\text{III.7})$$

que é conhecida como equação básica para um reator de fluxo pistonado com eletrodos planos e paralelos e, reação eletroquímica rápida.

Agora que já conhecemos a relação entre a densidade de corrente e o coeficiente de transferência de massa da espécie eletroativa, vamos calcular a área mínima de eletrodo necessária para se obter uma determinada conversão do reagente. Para isto, devemos aplicar a hipótese (a) do item III.2, onde consideramos a operação à corrente limite do processo. Esta hipótese implica na velocidade máxima de produção, para as condições hidrodinâmicas estabelecidas, o que permite obter a área mínima de eletrodo necessário.

Em condições de corrente limite, a concentração superficial da espécie eletroativa, C_{j_s} , é zero em todos os pontos da superfície do eletrodo. Utilizando esta aproximação na equação (III.7), obtemos, após integração, o valor da área mínima de eletrodo necessária. Logo:

$$- N \int_{C_{j_1}}^{C_{j_2}} \frac{dC_j}{C_j} = \sigma \int_0^{L_{\min}} K_x dx \quad (\text{III.8})$$

onde $L_{\min}$ representa o comprimento mínimo de eletrodo necessário.

Resolvendo a integral (III.8) vem:

$$A_{\min} = \sigma L_{\min} = \frac{N}{K_m} \ln \left(\frac{C_{j_1}}{C_{j_2}} \right) \quad (\text{III.9})$$

onde K_m é o coeficiente de transferência de massa no reator. A equação (III.9) fornece o valor da área mínima de eletrodo para que a concentração da espécie j , que na entrada do reator é C_{j1} , na saída do reator seja C_{j2} .

Rearranjando os termos da equação (III.9), com $L_{min} = x$, obtemos:

$$C_{jx} = C_{j1} \exp \left\{ - \frac{K_m \sigma x}{N} \right\} \quad (III.10)$$

Através da equação (III.10) podemos calcular a concentração de j a uma distância x da entrada do reator, C_{jx} , em condições limites ideais. K_m é o coeficiente de transferência de massa médio ao longo da distância x .

A taxa de conversão do reagente, ou rendimento de material, foi definida no item I.4 como:

$$\theta = \frac{\text{número de moles do material inicial convertido em produto}}{\text{número de moles inicial de material}} \times 100 \quad (I.6)$$

Podemos reescrever a equação (I.6) na seguinte forma:

$$\theta = \frac{C_{j1} - C_{j2}}{C_{j1}} = 1 - \left(\frac{C_{j2}}{C_{j1}} \right) \quad (III.11)$$

Eliminando C_{j2} entre as equações (III.10) e (III.11) vem:

$$\theta = 1 - \exp \left\{ - \frac{K_m A_{min}}{N} \right\} \quad (III.12a)$$

De onde obtemos:

$$A_{\min} = \frac{N}{K_m} \ln \left\{ \frac{1}{1-\theta} \right\} \quad (\text{III.12b})$$

através da qual podemos calcular a área mínima de eletrodo necessária para obtermos uma conversão de reagente igual a θ .

Com estas equações podemos expressar a corrente total (corrente limite) em termos da concentração do reagente na entrada do reator; combinando as equações (III.2), (III.11) e (III.12a) obtemos:

$$I_{\ell} = zFNC_{j1} \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{K_m A_{\min}}{N} \right) \right\} \quad (\text{III.13})$$

III.4 - REATOR ELETROQUÍMICO DE FLUXO PISTONADO COM RECIRCULAÇÃO TOTAL DE SOLUÇÃO (OPERAÇÃO EM BATELADA)

Nos itens anteriores, III.2 e III.3, deduzimos as equações básicas para um reator de fluxo pistonado operando em regime estacionário (seção I.2). Contudo, os métodos aplicados no projeto destes reatores são apropriados para reatores de fluxo pistonado operando em sistema de batelada, com recirculação total da solução eletrolítica.

Na Figura 15 podemos observar o esquema de um reator de fluxo pistonado, contendo somente dois eletrodos, pelo qual circula solução eletrolítica com fluxo N , em um circuito fechado com um tanque de mistura, contendo um volume V_r de solução a ser tratado (V_r é maior que o volume do reator, isto é, o volume do espaço entre os eletrodos).

FIGURA 15 - Esquema do reator de fluxo pistonado operando em sistema de batelada.

Para deduzir as equações deste tipo de operação, vamos utilizar o mesmo procedimento da seção III.2. Portanto, em primeiro lugar devemos fazer um balanço material para a espécie j no reservatório conforme, esquema da Figura 15,

onde a concentração de j na entrada e na saída do reator, a qualquer instante, é igual a C_{j1} e C_{j2} , respectivamente. É importante salientar que consideramos o reservatório como sendo perfeitamente agitado.

O balanço material pode ser escrito da seguinte forma:

$$C_{j_2} = C_{j_1} + \tau_r \frac{dC_{j_1}}{dt} \quad (\text{III.14})$$

onde τ_r é o tempo espacial para o reservatório, isto é, a razão entre o volume, V_r , de solução e o fluxo, N , da solução $\tau_r = \left(\frac{V_r}{N} \right)$.

Aplicando a equação (III.10), com $x = L_{\min}$, para este caso, vem:

$$C_{j_2} = C_{j_1} \exp \left(- \frac{K_m A_{\min}}{N} \right) \quad (\text{III.15})$$

Eliminando C_{j_2} entre as equações (III.14) e (III.15) obtemos, após integração, a equação (III.16) que relaciona a concentração do reagente na entrada do reator, $C_{j_1}(t)$, após um determinado tempo, t , de operação, com a concentração inicial de reagente C_{j_0} , o volume de solução a ser tratado, V_r , o fluxo N , o coeficiente de transferência de massa, K_m , para o reagente, e a área mínima do eletrodo, $A_{\min}$:

$$C_{j_1}(t) = C_{j_0} \exp \left\{ - \frac{t}{\tau_r} \left[1 - \exp \left(- \frac{K_m A_{\min}}{N} \right) \right] \right\} \quad (\text{III.16})$$

A corrente limite instantânea que atravessa o reator é:

$$I_{\ell}(t) = z F N C_{j_1}(t) \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{K_m A_{\min}}{N} \right) \right\} \quad (\text{III.17})$$

e a corrente limite inicial:

$$I_{\ell}^0 = zFNC_{j_0} \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{K_m A_{\min}}{N} \right) \right\} \quad (\text{III.18})$$

A variação da corrente limite instantânea que atravessa o reator, com o tempo de eletrólise $\bar{e}$ (combinando as equações (III.16) e (III.17)):

$$I_{\ell}(t) = I_{\ell}^0 \exp \left\{ - \frac{t}{\tau_r} \left[1 - \exp \left(- \frac{K_m A_{\min}}{N} \right) \right] \right\} \quad (\text{III.19})$$

A expressão para a área mínima de eletrodo, necessária para se atingir uma determinada taxa de conversão para o reagente, pode ser obtida após rearranjar-mos os termos da equação (III.16). Assim, obtemos:

$$A_{\min} = - \frac{N}{K_m} \ln \left\{ 1 - \frac{\tau_r}{t} \ln \left(\frac{C_{j_0}}{C_{j_1}(t)} \right) \right\} \quad (\text{III.20})$$

Comparando as expressões (III.9) e (III.20), concluímos que para obter a mesma taxa de conversão, isto é, a mesma razão entre C_{j_0}/C_{j_1} , é necessário uma área de eletrodo menor quando utilizamos um reator de fluxo pistonado com reciclagem contínua de eletrólito (equação (III.20)), do que a necessária para o reator de fluxo pistonado sem reciclagem contínua do eletrólito (equação (III.9)).

III.5 - EQUAÇÕES BÁSICAS PARA REATOR CONTENDO VÁRIOS ELETRODOS PARALELOS

No ítem anterior deduzimos as equações básicas para o reator de fluxo pistonado operando em sistema de batelada, com reciclo total de solução, contendo dois eletrodos. Agora, vamos adaptar estas equações para um reator composto por vários eletrodos (número de eletrodos igual a X) e conexão bipolar, uma vez que este foi o reator por nós escolhido (seção I.6). Neste tipo de reator o eletrólito pode fluir em série ou em paralelo entre os eletrodos (seção I.3), sendo que para este trabalho escolhemos o sistema com fluxo em paralelo, pois é o que apresenta maior simplicidade do ponto de vista de conexões hidráulicas. Na Figura 16 podemos observar um esquema deste tipo de reator.

FIGURA 16 - Reator de fluxo pistonado composto por vários eletrodos (formando n unidades individuais), conexão bipolar e alimentação em paralelo.

No esquema mostrado na Figura 16, todos os eletrodos possuem a mesma área geométrica, A , e a distância entre dois eletrodos consecutivos é constante, igual a S . Como nos itens anteriores, vamos supor que ocorra uma reação eletroquímica rápida em cada unidade, e que todas elas estejam operando à corrente limite, o que permite aplicar os mesmos métodos utilizados anteriormente.

A concentração de reagente, C_{j_p} , na entrada das unidades, a qualquer instante, é igual a $C_{j_{1p}}$, e na saída das unidades a concentração de reagente é igual a $C_{j_{2p}}$, igual em todas elas. O fluxo, $N_p (= N/n)$, é igual para todas as unidades.

Para calcular a concentração de reagente na saída de cada unidade, $C_{j_{2p}}$, vamos aplicar a equação (III.10), com $x = L$:

$$C_{j_{2p}} = C_{j_{1p}} \exp \left(- \frac{K_{mp} A}{N_p} \right) \quad (\text{III.21})$$

onde K_{mp} representa o coeficiente de transferência de massa para escoamento paralelo.

O balanço material para o reservatório é dado pela equação (III.14):

$$C_{j_{2p}} = C_{j_{1p}} + \tau_r \left(\frac{dC_{j_{1p}}}{dt} \right) \quad (\text{III.14a})$$

Eliminando $C_{j_{2p}}$ entre as equações (III.14a) e (III.21), obtemos, após integração:

$$C_{j_{lp}}(t) = C_{j_o} \exp \left\{ - \frac{t}{\tau_r} \left[1 - \exp \left(- \frac{K_{mp} A}{N_p} \right) \right] \right\} \quad (\text{III.22})$$

através da qual podemos calcular a concentração de reagente na entrada do reator, $C_{j_{lp}}$ (igual a concentração de j no reservatório), após um tempo t de operação (ver equação (III.16)).

A área mínima de eletrodo necessária, para este tipo de reator, pode ser obtida da equação (III.22):

$$A_{\min} = - \frac{N_p}{K_{mp}} \ln \left\{ 1 - \frac{\tau_r}{t} \ln \left(\frac{C_{j_o}}{C_{j_{lp}}(t)} \right) \right\} \quad (\text{III.23})$$

As equações que fornecem o valor da corrente que flui através de cada unidade*, e a variação da corrente limite com o tempo, são semelhantes às equações (III.17) e (III.19) respectivamente, sendo que neste caso devemos utilizar o valor do coeficiente de transferência de massa e fluxo relativos ao escoamento paralelo. Deste modo obtemos:

a) Corrente limite através de cada eletrodo

$$I_{\ell}(t) = z F N_p C_{j_{lp}}(t) \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{K_{mp} A_{\min}}{N_p} \right) \right\} \quad (\text{III.17a})$$

b) Variação da corrente limite com o tempo:

$$I_{\ell}(t) = I_{\ell}^0 \exp \left\{ - \frac{t}{\tau_r} \left[1 - \exp \left(- \frac{K_{mp} A_{\min}}{N_p} \right) \right] \right\} \quad (\text{III.19a})$$

* É importante salientar que, no sistema com conexão bipolar, a corrente que flui através de todas as unidades é a mesma (seção I.2.2.b).

III.6 - EFEITO DA OPERAÇÃO À CORRENTE CONSTANTE NO COMPORTAMENTO DE UM REATOR ELETROQUÍMICO COM RECICLAGEM TOTAL DE ELETRÓLITO

As equações deduzidas nos itens anteriores se aplicam a reatores cuja operação é potenciostática, isto é, o potencial do eletrodo é controlado de modo que a corrente obtida seja igual a corrente limite para o processo. No entanto, este tipo de operação não é exequível industrialmente devido a ausência de potenciostatos de grande capacidade (seção I.2.3.b.). Por isto, a maioria dos processos são realizados com controle galvanostático.

O efeito da operação a corrente constante, comparado com o comportamento de um reator cuja operação é potenciostática (à corrente limite), pode ser obtido a partir do modelo proposto por Mustoe e Wragg⁽²⁹⁾. Vamos, agora, adaptar este modelo a um reator composto por X eletrodos e conexão bipolar.

Podemos dividir um processo realizado à corrente constante em duas etapas, a saber, numa etapa (i) a corrente aplicada é inferior à corrente limite do processo e, na outra (ii), a corrente limite é inferior à corrente aplicada (Figura 17).

FIGURA 17 - Curvas esquemáticas ilustrando as etapas de uma operação a corrente constante.

Quando a corrente aplicada, I , for inferior à corrente limite instantânea (i), o reator não estará operando com sua capacidade máxima de produção. Porém com tempos superiores a t_1 , quando a corrente limite instantânea torna-se inferior à corrente aplicada (ii) (Figura 17), a operação se dará em condições de capacidade máxima. No entanto, nesta fase do processo terão início as reações secundárias, o que implica numa diminuição da eficiência de corrente e, no aumento do consumo energético.

A corrente constante de operação, I , pode ser definida em termos da corrente limite inicial, I_{ℓ}^0 , da seguinte forma:

$$I = \xi I_{\ell}^0 \quad \text{para } 0 < \xi < 1 \quad (\text{III.24})$$

para $I < I_{\ell}$ supõem-se eficiência de corrente igual a 100%.

A variação da concentração de reagente com o tempo, para uma operação à corrente limite de um reator de fluxo pistonado, contendo X eletrodos planos e paralelos, com conexão bipolar e reciclagem contínua de eletrólito (seção III.5), é dada pela equação (III.22):

$$C_{j_{1p}}(t) = C_{j_0} \exp \left\{ - \frac{t}{\tau_r} (1 - \alpha) \right\} \quad (\text{III.22a})$$

$$\text{onde } \alpha = \exp \left(- \frac{K_{mp} A}{N_p} \right)$$

A variação da corrente limite instantânea com o tempo é expressa através da seguinte relação (equação (III.17a))

$$I_{\ell}(t) = z F N_p C_{j_{1p}}(t) (1 - \alpha) \quad (\text{III.17b})$$

Para a primeira etapa da operação ($\xi I_{\ell}^0 < I_{\ell}(t)$), a relação entre a concentração de reagente na entrada e na saída do reator é:

$$C_{j_{2p}} = C_{j_{1p}} - \left(\frac{\xi I_{\ell}^0}{z F N_p} \right) \quad (\text{III.25})$$

Substituindo o valor da corrente limite inicial (equação (III.17b), com $C_{j_{1p}}(t=0) = C_{j_0}$) na equação (III.25), obtemos:

$$C_{j_{2p}} = C_{j_{1p}} - \xi C_{j_o} (1-\alpha) \quad (\text{III.26})$$

O balanço material para o reservatório é dado pela equação diferencial (III.14):

$$C_{j_{2p}} = C_{j_{1p}} + \tau_r \left(\frac{dC_{j_{1p}}}{dt} \right) \quad (\text{III.14a})$$

Combinando as equações (III.26) e (III.14a), e integrando, obtemos a equação (III.27), que relaciona a concentração de reagente no tempo t , $< t_1$, com sua concentração inicial:

$$C_{j_{1p}}(t) = C_{j_o} \left\{ 1 - \frac{\xi t}{\tau_r} (1-\alpha) \right\} \quad (\text{III.27})$$

Após um determinado tempo de operação, t_1 , o valor da corrente de operação igualar-se-á ao valor da corrente limite para o processo naquele instante, isto é (Figura 17):

$$\text{para } t = t_1 \text{ vem: } \xi I_{\ell}^0 = I_{\ell}(t_1) = I$$

A relação entre as concentrações de reagente no início da operação e no instante t_1 é:

$$\xi C_{j_o} = C_{j_{1p}}(t_1) \quad (\text{III.28})$$

o tempo t_1 é calculado a partir das equações (III.27) e (III.28):

$$t_1 = - \frac{\tau_r(\xi - 1)}{\xi(1 - \alpha)} \quad (\text{III.29})$$

A partir do instante t_1 podemos tratar o processo como se estivéssemos operando a corrente limite. Isto significa que as equações deduzidas nos itens III.2 a III.5 podem ser usadas. Portanto, para obter a relação entre a concentração de reagente num tempo t , superior a t_1 , e a sua concentração inicial, basta combinar as equações (III.21) e (III.14a) e integrá-las entre os limites de tempo desde t_1 até $t > t_1$ e, de concentração de reagente entre ξC_{j_0} ($= C_{j_{lp}}(t_1)$) e $C_{j_{lp}}(t > t_1)$:

$$\int_{\xi C_{j_0}}^{C_{j_{lp}}(t > t_1)} \frac{dC_j}{C_j} = - \int_{t_1}^{t > t_1} \frac{(1-\alpha)}{\tau_r} dt \quad (\text{III.30a})$$

Donde,

$$C_{j_{lp}}(t > t_1) = \xi C_{j_0} \exp \left\{ -(1-\alpha) \frac{t}{\tau_r} + \frac{(1-\xi)}{\xi} \right\} \quad (\text{III.30b})$$

A equação (III.30b) descreve a relação existente entre a concentração de reagente e o tempo de eletrólise, quando este for superior a t_1 . Portanto, a equação (III.30b) é válida para o seguinte intervalo de tempo:

$$\frac{(1-\xi)\tau_r}{(1-\alpha)} < t < \infty \quad (\text{III.31})$$

Resumindo, para a operação galvanostática de um reator de fluxo pistonado e paralelo, com conexão bipolar, contendo X eletrodos, e reciclagem contínua

de eletrólito, a variação da concentração de reagente com o tempo é dada pelas seguintes equações:

$$a) C_{j_{lp}}(t) = C_{j_0} \left\{ 1 - \frac{\xi t}{\tau_r} (1-\alpha) \right\} \quad (\text{III.27})$$

para $I_{\ell}^0 < I_{\ell}(t) \quad (t > t_1)$

$$b) C_{j_{lp}}(t) = \xi C_{j_0} \exp \left\{ -(1-\alpha) \frac{t}{\tau_r} + \frac{(1-\xi)}{\xi} \right\} \quad (\text{III.30b})$$

para $\xi I_{\ell}^0 > I_{\ell}(t) \quad (t > t_1)$

$$\alpha = \exp \left(- \frac{K_{mp} A}{N_p} \right)$$

A relação entre o consumo energético e o tempo de operação pode ser vista na Figura 18. O consumo energético aumenta rapidamente conforme ξ tende a 1. Diminuindo ξ , o tempo de operação necessário para a obtenção de uma determinada taxa de conversão aumenta. O processo à corrente limite é o que fornece o menor consumo energético e o menor tempo de operação (igual ao de $\xi = 1$).

FIGURA 18 - Relação entre o consumo energético e o tempo de operação para processos galvanostáticos ($I = \text{cte}$) e potencioestáticos ($I = I_\ell$).

Portanto, a escolha de como se deseja operar o reator, isto é, se o mais importante é o tempo de eletrólise (operar com ξ alto), ou se o consumo energético é mais importante (operar com ξ baixo), depende da situação em questão.

IV - PROJETO DO REATOR ELETROQUÍMICO

IV.1 - INTRODUÇÃO

No Capítulo III deduzimos as equações de projeto de um reator eletroquímico. Vamos, agora, aplicar estas equações para projetar o nosso reator.

O projeto do reator será feito de tal modo que o mesmo possa ser construído e operado com os equipamentos existentes em nosso laboratório*. Através dele poderemos prever quanto tempo será necessário para tratarmos uma determinada quantidade de solução, para que a concentração de cobre seja reduzida de 15.900 ppm para 1 ppm (ver introdução).

É importante frisar, novamente, que o reator escolhido para ser projetado foi o reator eletroquímico de fluxo pistonado e paralelo, contendo X eletrodos planos e paralelos, com conexão bipolar e reciclagem contínua de eletrólito (ver seção I.6).

* O projeto descrito é o do reator que mais se enquadrou nas condições existentes no nosso laboratório. Vários outros reatores foram projetados, porém por um motivo ou outro (tempo de eletrólise muito alto para atingir a conversão desejada, custo para construção elevado, corrente limite inicial elevada, etc.) foram descartados.

IV.2 - EQUIPAMENTOS E MATERIAIS DISPONÍVEIS EM NOSSO LABORATÓRIO

Em nosso laboratório dispomos dos seguintes equipamentos:

- i - Bomba centrífuga (Easter, modelo D6 Style - CBZLAAVAD - tipo 104) com vazão, N , igual a 286 ml s^{-1} ($2,86 \mu\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$) para fazer o reciclo da solução e a alimentação do reator;
- ii - Duas fontes de corrente contínua de 10 A, o que limita a corrente máxima disponível em 20 A;
- iii- Quatro placas de grafite com dimensões de 150 X 600 X 800 mm para serem utilizadas como eletrodos. Portanto $X = 4$; o número de compartimentos $n = 3$ (Ítens I.2.2.b e III.5). Duas placas são do material A e duas do B (Ítem II.3.4).

IV.3 - METODOLOGIA DO PROJETO

Para que seja possível aplicarmos as equações deduzidas anteriormente, é preciso calcular o coeficiente de transferência de massa do reagente, K_{mp} . Este coeficiente é obtido através das equações da hidrodinâmica (mecânica dos fluídos), sendo este assunto discutido em vários textos, dentre os quais podemos citar os de Coeuret e Storck⁽³⁾ e Pickett⁽²⁾.

Basicamente, podemos dividir as equações de coeficiente de transferência de massa em duas categorias:

- i - As que se aplicam para escoamento turbulento;
- ii- As que se aplicam para escoamento laminar.

Por escoamento laminar compreendemos o tipo de escoamento no qual as camadas do fluído deslizam umas sobre as outras, sem que ocorra uma mistura macroscópica entre elas. Além disto, a velocidade local é independente do tempo. No escoamento turbulento os valores de velocidade local do fluído variam com o tempo, em torno de um valor médio. Devido às flutuações da velocidade local do fluído, surgem turbilhões que misturam as camadas de fluído, aumentando a velocidade do transporte de massa.

O escoamento será laminar ou turbulento, dependendo do número de Reynolds, Re , que é uma relação entre as forças inerciais (associadas ao escoamento e, portanto, à velocidade de escoamento, U_m) e as forças viscosas (associadas à viscosidade, ν) da solução.

O número de Reynolds é definido como:

$$Re = \frac{U_m d_e}{\nu} \quad (IV.1)$$

onde U_m = velocidade do fluído no reator = $\frac{N_p}{BS}$; d_e =

= diâmetro equivalente do reator.

Para um reator com eletrodos planos e paralelos é definido como (2):

$$d_e = \frac{2BS}{B + S} \quad (\text{IV.2})$$

ν = viscosidade cinemática da solução, suposta constante durante a operação. Para $[\text{Cu}^{2+}] = 0,25 \text{ M}$, $\nu = 1,14 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

B = largura do eletrodo ($= 0,15 \text{ m}$)

S = distância entre os eletrodos ($= 0,005 \text{ m}$)

Para número de Reynolds:

- i - menor que 2.000, o escoamento será laminar;
- ii - maior que 4.000, o escoamento será turbulento;
- iii - entre 2.000 e 4.000, o escoamento estará num regime de transição.

Portanto, o primeiro passo é calcular o número de Reynolds, para depois procurar a equação de coeficiente de transferência de massa que melhor se adapta às condições estabelecidas.

Substituindo as definições de U_m e d_e na equação (IV.1) vem:

$$\text{Re} = \frac{2 N_p}{\nu(B + S)} \quad (\text{IV.1a})$$

donde obtemos um valor de $\text{Re} = 1080$, o que indica um regime de escoamento laminar dentro do reator.

É importante notar que na equação (IV.1a) utilizamos o valor do fluxo para cada unidade do reator ($N_p = \frac{N}{n}$, com $n = 3$), o que fornece o número de Reynolds em cada unidade. Esta aproximação é válida, pois supomos que o fluxo se divide igualmente entre os eletrodos (seção III.5). Por isto podemos dizer que o número de Reynolds em todas as unidades é igual a 1080.

O próximo passo consiste em calcular o coeficiente de transferência de massa, K_{mp} . Entre todas as equações existentes^(2,3), a que melhor se enquadra em nossas condições é a equação empírica (IV.3), testada em várias situações:

$$K_{mp} = 2,54 \left(\frac{D}{d_e} \right) \left(\text{ReSc} \frac{d_e}{L} \right)^{0,3} \quad (\text{IV.3})$$

onde, D = coeficiente de difusão do reagente ($D_{\text{Cu}^{2+}} = 1,07 \times 10^{-9} \text{ m s}^{-1}$)

L = comprimento do eletrodo (= 0,60 m)

Sc = número de Schmidt = $\left(\frac{\nu}{D} \right)$

Substituindo todos os valores na equação (IV.3), obtemos o valor do coeficiente de transferência de massa do reagente em cada unidade do reator, que é igual a:

$$K_{mp} = 5,24 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$$

Após termos calculado o valor de K_{mp} , vamos calcular o valor da corrente limite inicial do processo, e sua variação com o tempo.

A corrente limite inicial para o processo é obtida a partir da equação (III.17a). Portanto:

$$I_{\ell}^0 = zFN_p C_{j_{lp}}(t=0) \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{K_{mp} A}{N_p} \right) \right\} \quad (\text{III.17a})$$

Substituindo todos os valores na equação (III.17a), com $C_{j_{lp}}(t=0) = 0,25M$, obtemos o valor da corrente limite inicial para o processo: $I_{\ell}^0 = 23 \text{ A}$.

A variação da corrente limite instantânea, que atravessa o reator, com o tempo de eletrólise é obtida a partir da equação (III.19a).

$$I_{\ell}(t) = I_{\ell}^0 \exp \left\{ - \frac{t}{\tau_r} \left[1 - \exp \left(- \frac{K_{mp} A}{N_p} \right) \right] \right\} \quad (\text{III.19a})$$

Portanto, para calcularmos a variação da corrente limite com o tempo, precisamos saber qual o volume de solução a ser tratado, uma vez que o tempo espacial para o reservatório é definido como: $\tau_r = \frac{V_r}{N}$, onde V_r = volume de solução a ser tratado (Ítem III.4).

O valor de V_r será calculado a partir da equação (III.22), através da qual obtemos a variação da concentração de reagente com o tempo. Para isto, vamos reescrever a equação (III.22) na seguinte forma:

$$V_r \ln \frac{C_{j_0}}{C_{j_{lp}}(t)} = N \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{K_{mp} A}{N_p} \right) \right\} t \quad (\text{III.22a})$$

Nesta equação, todos os parâmetros são fixos, com $C_{j_0} = 15.900 \text{ ppm}$ e $C_{j_{lp}}(t) = 1 \text{ ppm}$ de cobre (res

pectivamente, concentração de cobre no efluente industrial e a permitida pela CETESB, em efluentes industriais. Ver introdução).

Substituindo todos os parâmetros na equação (III.22a) obtemos a variação explícita do tempo de eletrólise, necessário para atingirmos a conversão desejada, com o volume de solução que está sendo tratado (Figura 19). O volume de solução a ser escolhido deve ser tal que não forneça um tempo de eletrólise muito grande. No entanto, deve ser bem maior que o volume vazio do reator (volume entre os eletrodos = 1,4 l), para que as equações sejam válidas (ver item III.4).

Considerando estes dois pontos, decidimos que o volume de solução a ser tratado será de 10 l (aproximadamente 7 vezes maior que o volume do reator), sendo o tempo de eletrólise necessário, para tratar este volume de solução, igual a 19 horas (operação à corrente limite).

Portanto, já podemos calcular a variação da corrente limite do processo com o tempo de eletrólise (equação III.19a), bem como a variação da concentração de reagente com o tempo (equação III.22), as quais são mostradas nas Figuras 20 e 21, respectivamente.

Resumindo, o reator projetado é um reator de bancada, contendo quatro eletrodos planos e paralelos de grafite, com área de 900 cm^2 por eletrodo, conexão bipolar (número de compartimentos, n , igual a 3), fluxo pistonado e paralelo, com reciclagem contínua de eletrólito. Com este reator pretendemos, numa operação de 19 horas, reduzir a concentração de cobre, contida em 10 l de solução

aquosa, de 15.900 ppm (concentração inicial de cobre, segundo informações de indústria) a 1 ppm.

No próximo capítulo, discutiremos a construção do reator e os resultados experimentais obtidos.

FIGURA 19. Variação do tempo de eletrólise com o volume de solução a ser tratado
 $(C_{j_0} = 15.900 \text{ ppm Cu}^{2+} \text{ e } C_{j_{1p}}(t) = 1 \text{ ppm de Cu}^{2+})$

FIGURA 20. Variação da corrente limite do processo com o tempo de eletrólise.

FIGURA 21. Variação da concentração de reagente com o tempo de eletrólise.

$$C_{j1p}(t)$$

$$(X = \frac{C_{j1p}}{C_{j0}}; C_{j0} = 15.900 \text{ ppm de Cu}^{2+})$$

V - METODOLOGIA DA CONSTRUÇÃO DO REATOR, RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

V.1 - INTRODUÇÃO

Nos capítulos anteriores discutimos vários aspectos relativos ao projeto de um reator eletroquímico e escolhemos aquele que mais se adapta às nossas condições. Em seguida, projetamos o reator.

Neste capítulo, discutiremos a construção e os resultados experimentais obtidos com o reator, além de apresentarmos sugestões para estudos posteriores.

V.2 - METODOLOGIA DA CONSTRUÇÃO DO REATOR

O reator projetado, no capítulo anterior, foi montado em um recipiente de vidro* composto, basicamente, por 2 (duas) placas de vidro de 75 X 800 X 6 mm (placas A) e 2 (duas) placas de vidro de 165 X 800 X 6 mm (placas B), as quais foram coladas, com borracha de silicone (silastic 732-RTV - Dow Corning), formando um recipiente dentro do qual estão os eletrodos.

A sequência da montagem será descrita a seguir:

* Existem vários materiais que poderiam ser utilizados tais como: madeira, cimento, plástico, etc. No entanto, o vidro foi escolhido para que se pudesse observar o interior do reator durante as experiências.

1^a Etapa: Distribuição das placas de grafite

Nesta primeira etapa, distribuimos as placas de grafite, que funcionam como eletrodos, sobre uma das placas de vidro A, de tal modo que o espaçamento entre elas seja de 0,005 m (ver Item IV.3). Como espaçadores utilizamos quadrados de vidro com 1 cm² de área e espessura de 0,005 m; entre cada placa de grafite colocamos dois espaçadores situados, um a um, próximos à extremidade das mesmas.

Distribuimos outros espaçadores na segunda placa de vidro A, em posições semelhantes às da placa anterior. Os espaçadores foram fixados às placas de vidro com a borracha de silicone mencionada anteriormente.

Após os espaçadores terem sido fixados às placas de vidro, colocamos as placas de grafite em posição; as placas terminais, através das quais será feito o contato elétrico, foram vedadas com borracha de silicone, para evitar que o eletrólito passe por entre elas e as paredes de vidro*. A outra placa de vidro A, com os espaçadores, foi encaixada sobre este conjunto, e repetido o processo de vedação.

* Não permitindo que passe eletrólito entre os eletrodos terminais e as paredes de vidro do reator, isolamos a face do eletrodo voltada para o vidro. Deste modo, tornamos a distribuição de corrente mais uniforme, pois não haverá passagem de corrente através deste lado do eletrodo. Assim, aumentamos o tempo espacial do reator⁽⁴⁾ (Apêndice I).

Ilustramos, na Figura 22, esta etapa da construção do reator.

2^a Etapa: Montagem dos suportes para as placas de grafite

Após concluirmos a primeira etapa da construção do reator, montamos um sistema cuja finalidade é manter os eletrodos na posição vertical (no sentido de sua maior dimensão), para que o eletrólito entre no reator pela parte inferior, saindo pela superior.

Como suporte para as placas de grafite utilizamos duas peças de vidro de 75 X 100 X 6 mm, com um recorte interno de 35 X 100 mm. Este recorte permite que o espaço existente entre a primeira e a última placa de grafite fique livre, para a passagem do eletrólito.

Estas peças são colocadas nas extremidades das placas de grafite, no conjunto montado na etapa anterior.

Os eletrodos onde serão feitas as conexões elétricas foram novamente vedados. Na Figura 23 mostramos um esquema desta etapa da montagem.

3^a Etapa: Conexões elétricas e montagem do distribuidor de efluente

As conexões elétricas do reator são feitas através dos eletrodos terminais, através de fios presos por parafusos ao centro dos mesmos.

FIGURA 22. Distribuição das placas de grafite e dos espaçadores (vista frontal)

Esca1a: 1:3 em mm

FIGURA 23a. Vista lateral (direita e esquerda) do eletrodo com os suportes de vidro.
Escala:1:3,7 em mm

Suporte de vidro

Eletrodo

FIGURA 23b. Vista frontal dos eletrodos e dos suportes de vidro

Escala: 1:3 em mm

800

Suporte de vidro

100.

FIGURA 23c. Vista superior dos eletrodos e do suporte de vidro
Escala: 1:1 em mm.

escala 1:1 em mm.

Feitas as conexões elétricas, iniciamos a montagem, na parte inferior do reator, de um sistema cuja finalidade é distribuir o efluente igualmente entre os eletrodos (Ítens I.3, III.5, III.6, IV.3). Este distribuidor de solução é formado por um conjunto de 6 (seis) placas de vidro de 150 X 75 X 2 mm dispostas em forma de leque, de modo que a parte inferior destas placas seja colocada diretamente sobre a entrada do efluente, e a parte superior coincida com as laterais dos eletrodos*. O sistema está ilustrado na Figura 24.

Em seguida, colamos as placas de vidro B, que contêm um orifício central para passagem do fio que faz o contato elétrico, e um orifício na parte superior, por onde sairá o efluente de volta para o reservatório (como reservatório utilizamos um recipiente de plástico com capacidade para 12 litros).

Para completar a montagem, colamos na parte inferior do reator uma placa de vidro de 165 X 85 X 6 mm, contendo um orifício no centro, para entrada do efluente.

As borrachas utilizadas nas conexões entre o reservatório e a bomba centrífuga são de plástico, com diâmetro interno igual ao da entrada e saída da bomba, o que permite conectá-las diretamente.

* Antes de utilizarmos este sistema, ele foi testado numa simulação em um protótipo do reator, construído com madeira. Observando os resultados obtidos neste experimento, concluímos que o sistema é viável.

FIGURA 24b. Vista lateral ilustrando a entrada e saída do efluente, e o local da conexão elétrica

Escala: 1:3,7 em mm

É importante frisar que:

- a- Todas as etapas da construção do reator foram discutidas e avaliadas, antes do início da montagem, para que pudéssemos prever os detalhes e falhas envolvidas em cada etapa, o que permitiu contornar alguns problemas;
- b- O tempo de cura da borracha de silicone é de 24 horas, o que só permite executar uma etapa, no mínimo, 24 horas após concluirmos a anterior;
- c- Mantêm-se o reator na posição vertical por meio de uma esquadria metálica, à qual ele se ajusta perfeitamente.

Na Figura 25, apresentamos várias vistas do reator construído, com as respectivas cotas.

V.3 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos durante os experimentos realizados com o reator são descritos, e comparados com os previstos teoricamente, a seguir (Tabelas V e VI). As soluções foram preparadas com reagentes de grau técnico e água destilada; como eletrólito de suporte utilizamos H_2SO_4 10% (v/v) (ver Item II.3.2.3). A concentração de íons de cobre foi determinada por absorção atômica. O cálculo da concentração teórica de reagente é feito conforme o modelo desenvolvido no Item III.6.

FIGURA 25a. Fluxograma do reator construído

FIGURA 25b - Vista superior do reator construído
Escala 1:1 em mm

FIGURA 25c. Vista lateral direita e esquerda do reator construído. Escala 1:3,7 em mm.

109.

FIGURA 25d. Vista frontal
do reator construído

Escala 1:3 em mm

VF

TABELA V - Comparação dos resultados experimentais com os previstos teoricamente, para o 1º experimento.

$$I_{\ell}^0 = 23 \text{ A}, I = 20 \text{ A} \quad (\xi = 0,87)$$

$$C_{j_{1p}}(t=0) = 15.900 \text{ ppm}$$

$$t^T = 19 \text{ horas}, \quad V \sim 3 \text{ V}^+$$

t/h	$C_{j_{1p}}^T(t)/\text{ppm Cu}^{2+}$ (*)	$C_{j_{1p}}^{ob}(t)/\text{ppm Cu}^{2+}$ (**)
2,6	4.076	13.277
3	3.433	12.634
6	734	3.386
7	439	2.607
9	157	1.220
11	56	434
13	20	22
15	7,2	9

+ Tensão do reator

(*) Concentração teórica de reagente no tempo t.

(**) Concentração de reagente obtida experimentalmente no tempo t.

TABELA VI - Comparação dos resultados experimentais com os previstos teoricamente, para o 2º experimento.

$$I_{\ell}^0 = 26 \text{ A}, \quad I = 16 \text{ A} (\xi = 0,62)$$

$$C_{j_{1p}}^T(t=0) = 17.882 \text{ ppm}$$

$$t^T = 20 \text{ horas}, \quad V \sim 3 \text{ V}^+$$

t/h	$C_{j_{1p}}^T(t)/\text{ppm Cu}^{2+}$ (*)	$C_{j_{1p}}^{ob}(t)/\text{ppm Cu}^{2+}$ (**)
2	7316	14.560
4	2616	10.906
8	334	2.950
9	200	795
10	120	118
12	43	85

+ Tensão do reator

(*) Concentração teórica de reagente no tempo t.

(**) Concentração de reagente obtida experimentalmente no tempo t.

Para tempos de eletrólise superiores aos apresentados nas Tabelas V e VI a concentração de íons Cu^{2+} não variou significativamente do último valor apresentado, o que indica que atingimos a conversão máxima.

Constatamos que durante as eletrólises os eletrodos de grafite soltam grande quantidade de material particulado (pó de grafite) e empenam (eletrodos construídos com o material A). Durante a análise da concentração de íons cobre em solução, feita inicialmente por colorimetria, observamos a presença de íons Fe^{3+} (explicada pela presença de ferro nas placas de grafite utilizadas como eletrodo: material A, Tabela I), através da formação de um precipitado, de cor característica, ao adicionarmos NH_4OH 3M à solução para análise.

A formação de material particulado pode ser explicada considerando-se a desintegração do material causada pelas forças mecânicas devido ao aparecimento de bolhas (ver itens II.2 e II.3.1.1), e a curvatura das placas pode ser atribuída à tensão interna do depósito de cobre⁽²³⁾. A tensão faz com que o depósito de cobre sofra uma contração a qual, associada à baixa resistência a flexão do material A (devido à sua baixa densidade, ver item II.3.1, Tabela I), pode causar a curvatura do eletrodo. Tal hipótese é reforçada observando-se o sentido da curvatura: o centro da curvatura está localizado, sempre, do mesmo lado que ocorre a deposição de cobre (Figura 26).

FIGURA 26 - Curvatura das placas de grafite (material A).

Estas observações podem explicar, em parte, as discrepâncias entre os resultados experimentais e os calculados. O fato das placas de grafite terem empenado e liberado material particulado, contribuiu para alterar o regime de escoamento do eletrólito e, a distribuição de corrente através do eletrodo; a redução de íons Fe^{3+} , presentes em solução, diminui a eficiência de corrente do processo, fato constatado por Gana e Figueroa⁽²³⁾ (os quais separaram todo o material que contenha ferro do que será recuperado, antes do início do processo de recuperação de cobre) e Cooper⁽³⁰⁾.

Realizamos, também, um terceiro experimento com o objetivo de diminuir as reações de desprendimento de gás, para minimizar a formação de pó de grafite, associada a estas reações. Assim, ajustávamos o valor da corrente aplicada ao da corrente limite instantânea para o processo, de hora em hora.

Analisando os resultados obtidos com este ensaio, observamos a diminuição da quantidade de pó de grafite. No entanto, a taxa de recuperação de cobre foi muito inferior às obtidas nos dois experimentos descritos anteriormente.

Também se constatou que a cola utilizada não resiste muito tempo em contato com a solução eletrolítica, várias vezes tínhamos que interromper a eletrólise para reparar vazamentos existentes.

Após estes ensaios, desmontamos o reator para avaliar o estado dos eletrodos. Pudemos, então, observar que principalmente os anodos tinham sido muito desgastados (Figura 27).

FIGURA 27 - Fotografia de um dos anodos, após as eletrólises.

O desgaste se deve, principalmente, a dois fatores:

- a- Desintegração mecânica do eletrodo e,
- b- Reação química entre o carbono e o oxigênio formado na reação anódica.

A eficiência dos processos apresentados nas Tabelas V e VI pode ser avaliadas calculando o consumo energético (ϕ) e o rendimento de material (θ), para estes dois experimentos, mediante as equações (I.4 e I.6), respectivamente. Deste modo, obtemos:

i - Para o primeiro experimento (Tabela V):

$$\phi_1 = 44,7\%$$

$$\theta_1 = 99,0\%$$

ii- Para o segundo experimento (Tabela VI):

$$\phi_2 = 78,2\%$$

$$\theta_2 = 99,0\%$$

Analisando estes resultados podemos concluir que a eficiência de corrente obtida no segundo experimento é de 1,7 vezes maior que a do primeiro experimento, sendo o rendimento de material e o tempo de eletrólise praticamente idênticos. Estes resultados confirmam as conclusões tiradas no item III.6.

Conforme exposto anteriormente, o regime de escoamento do eletrólito foi alterado, passando de laminar (conforme o previsto no item IV.3) para turbulento, conforme observado durante os experimentos.

Tendo isto em mente, projetamos novamente o reator utilizando a mesma metodologia descrita no item IV, porém aplicando a equação (V.1) para calcular o coeficiente de transporte de massa⁽²⁾:

$$K_{mp} = 0,023 \left(\frac{D}{d_e} \right) (Re)^{0,8} (Sc)^{1/3} \quad (V.1)$$

Substituindo todos os parâmetros na equação (V.1) obtemos: $K_m = 6,71 \times 10^{-6} \text{ m/s}$, superior, portanto, ao calculado anteriormente (IV.3; $K_{mp} = 5,24 \times 10^{-6} \text{ m/s}$), conforme o previsto (IV.3).

Utilizando o valor de coeficiente de transporte de massa obtido através da equação (V.1), obtemos os seguintes resultados teóricos:

i- Corrente limite inicial para o processo:

$$I_{\ell}^0 = 29,0 \text{ A} \quad (C_{jlp}(t=0) = 0,25 \text{ M}; 15.900 \text{ ppm})$$

ii- Tempo de eletrólise necessário, supondo operação a corrente limite, para reduzir a concentração de cobre no efluente de 15.900 ppm a 1 ppm: 15 horas.

A comparação dos resultados experimentais com os previstos teoricamente é feita na Tabela VII (p.ex., 1º experimento).

TABELA VII - Comparação dos resultados experimentais com os previstos teoricamente, admitindo-se escoamento turbulento, para o 1º experimento.

$$I_{\ell}^0 = 29,0 \text{ A} \quad I = 20 \text{ A} \quad (\xi = 0,69)$$

$$C_{j_{1p}}(t=0) = 15.900 \text{ ppm}$$

$$t^T = 15 \text{ horas}, \quad V \sim 3 \text{ V}^+$$

t/h	$C_{j_{1p}}^T(t)/\text{ppm Cu}^{2+}$ (*)	$C_{j_{1p}}^{ob}(t)/\text{ppm Cu}^{2+}$ (**)
2,6	2936	13.277
3	2264	12.634
6	322	3.386
7	168	2.607
9	46	1.220
11	13	434
13	3,4	22
15	0,9	9

+ Tensão do reator

(*) Concentração teórica de reagente no tempo t.

(**) Concentração de reagente obtida experimentalmente no tempo t.

Analisando os resultados da Tabela VII concluímos que o modelo de escoamento laminar se adapta melhor aos nossos resultados experimentais, posto que a dis-

crepância entre os valores previstos teoricamente e os experimentais é maior quando supomos regime de escoamento turbulento (ver Tabelas V e VII).

Estas observações nos permitem supor que o regime de escoamento do fluido está na fase de transição entre o laminar e o turbulento.

V.4 - CONCLUSÕES

Os resultados e discussão precedentes permitem a elaboração das seguintes conclusões:

- 19) Quanto ao tipo de material utilizado como eletrodo, podemos concluir que o material B é o mais indicado, uma vez que o teor de ferro presente no A é suficiente para interferir no processo de recuperação de cobre, e apresenta baixa resistência à flexão, curvando-se durante o processo de eletrólise;
- 20) Tanto o rendimento de material, como o teor de cobre presente em solução após a eletrólise são bons (9 e 85 ppm, para os experimentos das Tabelas V e VII, respectivamente), apesar de não termos atingido o nível permitido pela CETESB. É importante salientar que, os níveis de cobre obtidos com reatores deste tipo (eletrodos planos e paralelos) é da ordem de 100 ppm⁽³⁾. Para recuperar cobre a partir de soluções com concentrações inferiores à

100 ppm utiliza-se, normalmente, reatores com ele
trodos volumétricos;

39) Observando os resultados apresentados nas Tabelas V e VI , concluimos que os valores experimentais se aproximam dos teóricos à medida que a solução se torna mais diluída (tempos de eletrólise elevado). Isto sugere que a conversão desejada (redução de aproximadamente 15.900 vezes na concentração de cobre) é muito grande. Portanto, concluimos que o processo é válido quando a concentração inicial da solução não é muito maior que a concentração final (aproximadamente 100 vezes⁽³⁾). Deste modo, as propriedades físicas da solução não variam significativamente.

40) Analisando os resultados apresentados na Tabela VI , concluimos que a corrente a ser utilizada durante a eletrólise não precisa ser muito próxima à corrente limite inicial do processo. Neste caso, a corrente utilizada foi de aproximadamente 62% da corrente limite inicial, e mesmo assim a taxa de conversão obtida (rendimento de material) foi idêntica à atingida com o outro experimento, sendo os tempos de eletrólise praticamente os mesmos (na Figura 18 podemos observar que a diminuição de ξ produz uma diminuição acentuada no consumo energético. No entanto, para valores de ξ em torno de 70%, os tempos de eletrólise são praticamente os mesmos).

Contudo, duas vantagens favorecem o experimento da Tabela VI:

- a - A eficiência de corrente é maior;
- b - Como foi utilizada uma corrente baixa, a quantidade de gás formada durante a eletrólise no anodo, principalmente, é menor, o que aumenta a vida útil do eletrodo.

59) A ocorrência de todos estes problemas práticos, justifica a montagem de um reator em escala de bancada, pois na literatura não encontramos discussões claras sobre quais problemas poderão surgir e como enfrentá-los, uma vez que isto constitui detalhes tecnológicos, não sendo conveniente à quem os enfrenta transmitir seus conhecimentos.

60) Custos - O consumo energético do segundo experimento (que forneceu a melhor eficiência de corrente) pode ser obtido a partir da equação (I.5).

$$W = \frac{nFV}{3,6 \times 10^4 \phi M} \quad (I.5)$$

Neste caso temos (Tabela VI)

$$n = 2,8$$

$$V \sim 3 \text{ V}$$

$$\phi = 78,2 \text{ (Ítem V.3)}$$

$$M = 0,0636 \text{ Kg mol}^{-1}$$

Substituindo todos estes valores na equação (I.5) obtemos:

$$W \sim 453 \text{ KWHKg}^{-1}$$

O custo do KWh industrial é de aproximadamente Cz\$ 0,95. Logo, o kilograma de cobre obtido com este reator custa aproximadamente Cz\$ 430,00, muito acima do valor comercial do cobre, que está em torno de Cz\$ 20,00 por kilograma de cobre.

Portanto, podemos concluir que apesar do teor de cobre em solução ser relativamente baixo (85 ppm) o processo não é economicamente viável do ponto de vista de obtenção de cobre. Permanece o interesse ecológico, uma vez que a preservação da natureza não tem preço.

V.5 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES

Conforme discutimos anteriormente, dentre os principais problemas enfrentados durante a realização deste trabalho, podemos destacar os relacionados com o material utilizado na construção dos eletrodos, principalmente ao anodo. Estes problemas são basicamente dois:

- a- Curvatura das placas de grafite, associada à tensão interna do depósito de cobre e,

- b- Desgaste muito rápido dos eletrodos, associado à reação anódica de desprendimento de oxigênio, cujas bolhas exercem uma força mecânica sobre os eletrodos, além de reagir com o carbono, causando sua combustão.

Para resolver o primeiro problema, poderíamos utilizar grafites com resistências maiores à flexão, do que a do material A. Contudo, isto não solucionaria o segundo problema.

Seria, interessante solucionarmos os dois problemas simultaneamente. Para isto, é interessante o desenvolvimento de um trabalho com o objetivo de examinar o efeito de aditivos utilizados em soluções eletrolíticas, pois sabe-se que a composição da solução eletrolítica influi diretamente nas condições da eletrólise. Assim, este trabalho deve ser dirigido para se obter uma solução eletrolítica com composição tal que o depósito de cobre obtido possua uma baixa tensão interna e, que a reação anódica não envolva o desprendimento de oxigênio. Deste modo, evitaríamos a curvatura e diminuiríamos o desgaste dos eletrodos.

Ainda com relação à estabilidade dos eletrodos, sugerimos um estudo sistemático com o objetivo de se obter eletrodos dimensionalmente estáveis, utilizando matrizes de grafite.

Para melhorar a eficiência de corrente do processo, sugerimos que seja desenvolvido um trabalho para se determinar qual a menor corrente que pode ser utili

zada, para se obter a taxa de conversão desejada, sem que isto acarrete um aumento significativo do tempo de eletrólise. Deste modo, além de aumentar a eficiência de corrente (utilizar-se-á menos energia elétrica para se obter a mesma taxa de conversão), diminuir-se-ia o desprendimento de gás no anodo, aumentando a vida útil do eletrodo.

Resumindo, sugerimos que após tenha sido determinada a composição ideal da solução eletrolítica, o processo seja otimizado com relação ao aspecto energético, para que em seguida, um novo reator seja construído e operado nas condições ideais.

APÊNDICE I

DISTRIBUIÇÃO DE CORRENTE

Conforme já visto anteriormente (Item I.4), para aumentarmos o rendimento do tempo espacial de reatores eletroquímicos, não basta aumentarmos a área do eletrodo, é necessário, também, que a densidade de corrente se distribua igualmente por todo o eletrodo, para que a reação de interesse ocorra com uma velocidade uniforme. Contudo, a distribuição de corrente só é uniforme para eletrodos de geometria bem simples. Em geral, devemos considerar que a distribuição da densidade de corrente não é uniforme.

A distribuição de densidade de corrente pelo eletrodo reveste-se de grande importância em termos industriais, porque a ausência de uniformidade pode proporcionar variações locais na espessura do depósito em processos de eletrodeposição, corrosão desigual dos eletrodos em células industriais, menor eficiência energética de baterias primárias e secundárias, ou um decréscimo no rendimento de tempo espacial de eletrodos tridimensionais. Além disto, uma distribuição não uniforme de corrente pode diminuir a eficiência de corrente de processos eletrolíticos (Figura A.1).

FIGURA A.1. Distribuição e Eficiência de Corrente (Φ)

a) Uniforme, b) Não Uniforme

As setas indicam as linhas de corrente

 i_d = Densidade de corrente x = Centro do eletrodo

Admitamos que a corrente que passa pelo eletrodo seja constante, I , e a densidade média de corrente, igual à densidade de corrente limite da reação eletrônica considerada. Se a distribuição da densidade de corrente for uniforme (Fig. A 1 a), a eficiência de corrente será de 100%. Por outro lado, se a corrente estiver distribuída pelo eletrodo de tal modo que, do lado esquerdo do eletrodo a densidade de corrente seja igual a $\frac{2}{3}i_d$, e do lado direito $\frac{4}{3}i_d$ (Fig. A 1 b), então a eficiência de corrente será de 83,3%. A eficiência de corrente diminui porque a densidade de corrente do lado direito do eletrodo supera a densidade de corrente limite, sendo, portanto, o excedente consumido por reações secundárias.

Os principais fatores que influenciam a

distribuição de corrente são:

1. Geometria da célula,
2. Condutividade do eletrólito e dos eletrodos,
3. Sobretensão de ativação nos eletrodos, dependente da cinética do eletrodo,
4. Sobretensão de concentração, controlada principalmente pelo transporte de massa.

Dependendo de qual dos fatores é considerado, pode-se classificar os tipos de distribuição de corrente em três modos (Tabela A.1).

A classificação da distribuição de corrente em primária, secundária e terciária resulta da aplicação das leis fundamentais da eletroquímica a sistemas tecnológicos.

Para sistemas cuja operação é realizada à corrente limite e com excesso de eletrólito de suporte, podemos admitir que a concentração da espécie eletroativa é igual a zero na superfície do eletrodo e, ignorar o efeito da migração iônica na camada de difusão. Deste modo, podemos desprezar a queda ohmica da solução, sendo a distribuição de corrente determinada pelo transporte de massa da espécie eletroativa. Em situações deste tipo obtemos a distribuição terciária de corrente (os casos envolvendo estas aproximações são conhecidos como problemas de transporte convectivo).

TABELA A.1 - Tipos de Distribuição de Corrente

Tipos de Distribuição de corrente	Fatores Considerados	Parâmetros Envolvidos
Primária	Ausência de sobretensões	Geometria (célula, <u>ele</u> trodo)
Secundária	Sobretensão de ativação sem variações de concen <u>tra</u> ção próximo ao ele- trodo	Geometria, sobretensão de ativação, condutivi <u>da</u> de do eletrólito e eletrodos
Terciária	Sobretensão de ativação e concentração	Geometria, condutivi- dade, sobretensão de ativação e concentra- ção

Em sistemas operando abaixo da corrente limite, podemos ignorar as variações de concentração nas proximidades dos eletrodos, sendo agora, a distribuição de corrente determinada pela queda ohmica da solução e pelas sobretensões nos eletrodos. Se ignorarmos todos os tipos de sobretensão e admitirmos que a solução adjacente ao eletrodo é uma superfície equipotencial, obtemos a distribuição primária de corrente. No entanto, quando consideramos reações eletrônicas lentas (sobretensão de ativação), não podemos considerar a solução próxima ao eletrodo como sendo uma superfície equipotencial. Neste caso, o resultado é a chamada distribuição secundária de corrente (estas situações são conhecidas como problemas de teoria potencial).

O potencial do eletrodo está diretamente relacionado à densidade de corrente, como ilustra a equação de Volmer-Erdey-Grűz, e portanto, a distribuição de corrente é sempre acompanhada por uma distribuição de potencial.

A distribuição de corrente (e de potencial) será uniforme somente se toda a disposição dos eletrodos for geometricamente semelhante. Por exemplo, a Figura A.2 ilustra quatro geometrias de eletrodo. Na célula com eletrodos planos e paralelos (a) e com eletrodos cilíndricos (b), a distribuição de corrente será uniforme devido à simetria do arranjo (desde que a sobretensão seja suficientemente baixa para que a variação de concentração da espécie eletroativa não seja grande). Por outro lado, nas células (c) e (d) a distribuição de corrente não será uni-

FIGURA A.2 Geometrias elementares de célula; (a) Placas planas paralelas, (b) Eletrodo cilíndrico e rotatório, (c) Duas placas paralelas, planas em um tanque, (d) célula com eletrodos não paralelos.

forme; na célula (c) as faces dos eletrodos voltadas para as paredes da célula não são isoladas, permitindo um pequeno fluxo de corrente através destas faces (o que diminui a eficiência de corrente para o processo); na célula (d), para os pontos do catodo mais distantes do anodo, o fluxo de corrente será menor do que nos pontos mais próximos do anodo (diminuindo, também, a eficiência de corrente).

Estudos teóricos permitiram concluir que a distribuição secundária de corrente é mais uniforme que a primária (a distribuição primária pode ser uniforme somente se os eletrodos ocuparem totalmente as paredes da célula), e que a distribuição terciária é a menos uniforme das três. Além destas conclusões, podemos resumir alguns resultados com aplicações industriais importantíssimas:

- a) A distribuição de corrente depende da composição do eletrólito. Adição de eletrólito suporte (aumento da condutividade da solução) ou de aditivos que atuem como inibidores (aumento da resistência de polarização) tornam a distribuição de corrente mais uniforme;
- b) Processos aos quais aplicamos as aproximações de Tafel, e controlados por ativação (p.ex. eletrólise da água), um aumento na densidade de corrente diminui a uniformidade da distribuição de corrente;
- c) A distribuição de corrente depende das proporções geométricas do sistema. Portanto, a extrapolação de um

processo realizado em escala de laboratório para escala industrial ("scale-up"), deve ser elaborada cuidadosamente.

Aos leitores interessados recomendamos os textos de Newman (14,32) e Coeuret (3), nos quais o assunto é discutido detalhadamente.

R E S U M O

Foi projetado e construído um reator eletroquímico de bancada com a finalidade de simular a purificação de efluente industrial contendo íon metálico. As condições levadas em conta no projeto e nos testes de avaliação do reator eram baseadas em dados operacionais reais da indústria. Assim, tratou-se soluções contendo 15.900 ppm de Cu^{2+} (0,25 M), uma concentração típica de efluentes de cobre, procurando-se chegar o mais perto possível do valor permitido pela CETESB, ou seja 1 ppm (15,7 μM). Foram empregados como eletrodos quatro placas de grafite comercial de 600 X 150 X 10 mm, uma bomba centrífuga de vazão igual a 0,3 L.s^{-1} para circulação do eletrólito, e fontes de corrente com saída de 0 a 20 A totais. Como foi constatado que os grafites encontráveis no mercado nacional apresentam comportamento bem diverso, realizou-se um estudo do desempenho de materiais de procedência diferentes, em escala de laboratório.

Os eletrodos de grafite foram dispostos, guardando entre si um espaçamento de 5 mm, sobre placas de vidro, ligados, eletricamente, no sistema bipolar.

Todas as paredes do reator foram feitas de vidro para que se pudesse observar o seu interior durante e após a operação. De cada vez foram tratados 10 litros de de solução contendo o íon metálico, e acidulado na base de 10% em H_2SO_4 (v/v), sendo que o eletrólito era reciclado na célula durante um tempo da ordem de 20 horas.

Numa comparação das concentrações calculadas, para diversos tempos, e os dados experimentais reais revela certa discrepância. Tal discrepância parece aceitável nesse tipo de operação. Assim, as concentrações de cobre observadas são, quase sempre, superiores às calculadas. Entretanto, os dois valores convergem à medida que decorre o tempo de eletrólise. Por exemplo, após 15 horas de eletrólise, com uma corrente de operação igual a 20 A, deveria reduzir a concentração de 15.900 ppm para 7,2 ppm, quando o valor observado experimentalmente foi de 9 ppm. Obteve-se, assim, uma conversão de 99%, que como revelaram os estudos, parece ser o valor máximo atingível com o reator construído. Embora essa conversão seja considerada excelente, não parece viável atingir os valores da CETESB apenas numa única operação de eletrólise, e no futuro operações complementares deverão ser procuradas. O cobre recuperado apresenta um custo alto comparativamente com o preço de mercado, permanecendo, como principal vantagem do processo, o benefício ecológico.

A B S T R A C T

An electrochemical reactor, with the aim of recovering metallic ions from waste water, was designed, built and evaluated in laboratory scale. The working conditions concerning to the ion concentrations were based in real operational data. Thus, solutions containing 15,900 ppm Cu^{2+} ions (0.25 M) were electrolysed with the purpose of obtain a final concentration as near as possible to the limiting value which is allowed by CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental), i.e., 1 ppm (15.7 μM). Four commercial graphite plates (600 X 150 X 10 mm), of different origins, were employed as electrodes. A centrifugal pump with capacity equal to 0.3 L.s^{-1} was used to circulate the electrolyte through the reactor. The electric current was supplied by sources with a maximum output of 20 A. The performance of the different graphite, which are available at the Brazilian market was studied further by means of potentiodynamic experiments, using electrodes with areas of few square millimeters.

The reactor was built with glass to make possible visual observations of the inside. Two adjacent electrodes were separated by 5 mm. At each experiment 10 liters of solution containing the metallic ion and 10% H_2SO_4 (v/v) were electrolysed for about 20 hours.

The calculated values and the experimental ones, for different electrolysis times, show some deviation.

This deviation, however, seems to be reasonable in that kind of experiments. Calculated and experimental values converge to the same limit with time. For example, after 15 hours electrolysis with an operating current of 20 A, the initial concentration, 15,900 ppm, is reduced to 9 ppm, when the calculated value is 7,2 ppm. Thus, a 99% conversion is attained. This is apparently, the limiting value which is attainable with the reactor. Although, this conversion value may be considered very good, it does not seem possible to obtain the limiting value, imposed by CETESB, with a one-step electrochemical operation. The cost of the recovered copper is high compared with the market price. Therefore, the main benefice of process is the ecological one.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Industrial and Engineering Chemistry, 60, 6 (1968).
2. D.J.Pickett, "Electrochemical Reactor Design", 2^o ed, Elsevier, Amsterdam, 1979.
3. F. Coeuret e A. Storck, "Élémentes De Génie Electrochimie", Tec.Doc, Paris, 1984.
4. D. Pletcher, "Industrial Electrochemistry", Chapman and Hall, New York, 1982.
5. A.T. Kuhn, "Industrial Electrochemical Process", Elsevier, Amsterdam, 1971.
6. C.L.Mantell, "Electrochemical Engineering", 4^o ed, McGraw-Hill, New York, 1960.
7. O. Levenspiel, "Chemical Reaction Engineering", 2^o ed, John Wiley, New York, 1972.
8. J.M. Smith, "Chemical Engineering Kinetics", 3^o ed, McGraw-Hill, New York, 1981.
9. S.M. Walas, "Reaction Kinetics for Chemical Engineers", McGraw-Hill, Tokyo, 1959.
10. a. P.Delahay, "Double Layer and Electrodes Kinetics", Interscience, New York, 1965.
b. P.Dehalay, "New Instrumental Methods in Electrochemistry", Interscience, New York, 1954.

11. J.O.M.Bockris e A.K.N.Reddy, "Modern Electrochemistry", Vol.2, Plenum Press, New York, 1970.
12. K.J.Vetter, "Electrochemical Kinetics, Theoretical and Experimental Aspects", Academic Press, New York, 1967.
13. A.J.Bard e L.R. Faulkner, "Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications", John Willey, New York, 1980.
14. J. Newman, "Electrochemical Systems", Prentice-Hall, New Jersey, 1973.
15. L.R. Faulkner, Chem Eng. News, 62, 28 (1984).
16. H.B. Beer, Netherland Patent, 6606 302 (1966).
17. I. Malkin, Precious Met. Proc.Int.Precious Met.Inst.Conf. 6th 1982 (Pub. 1983).219-26 (Eng.) El Guindy (ed.) Pergamon Press, Toronto; C.A. 98, 206489y.
18. L.D. Burke, J.F. Healy e O.J. Murphy, J. Appl.Electrochem., 13, 459 (1983).
19. K. Horinouchi, N. Tachikawa e K. Yamada, Proc. Int. Symp. Molten Salt Chem. Technol., 65 1st (1983); C.A. 102, 139783a.
20. C. Iwakura, S. Kuwabata, H. Tamura, Denki Kagaku Oyobi Kogyo Butsuri Kagaku, 51, 195 (1983); C.A.98, 187933v.
21. J. Hinden, Eur. Pat. Appl. EP 63540; C.A. 98, 80626v.
22. A. Reger, B.S. Sprague, U.S. US 4.360.417; C.A. 98, 43044h.
23. R.E. Gana e M.G. Figueroa - Comunicação Pessoal.