

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE ELETROCOAGULAÇÃO

3.1. *Fundamentos*

Como visto, todos os reatores de eletrocoagulação são células eletroquímicas. Tais reatores consistem de arranjos de eletrodos em contato com água poluída e com a geração in-situ de coagulante, que é a principal diferenciação. Para liberar o coagulante, é requerida a aplicação de uma diferença de potencial através dos eletrodos. Os requerimentos de potencial para os eletrodos podem ser deduzidos através das semi-reações eletroquímicas ocorrentes em cada eletrodo, o que varia de acordo com pH de operação e as espécies presentes no sistema.

A eletrocoagulação apresenta mecanismos eletroquímicos (dissolução dos anodos e geração de bolhas de gás hidrogênio nos catodos), além de mecanismos físico-químicos (desestabilização de sistemas coloidais pelos íons e/ou espécies coagulantes geradas na dissolução dos anodos). É necessário entender estes dois mecanismos através do estudo dos seguintes fundamentos da eletrocoagulação: Eletroquímica, Coagulação e Flotação [9]. Qualquer reator de eletrocoagulação pode ser visto como uma combinação destas três tecnologias (figura 1.1).

Nesse marco conceitual, são destacadas as interações entre as três espécies principais (coagulante, bolhas e poluente). Cada área de fundamento fornece certa perspectiva à eletrocoagulação, como representado por cada lóbulo do diagrama de Venn. A complexidade da eletrocoagulação pode, assim, ser quebrada em pedaços manejáveis de acordo ao diagrama esquematizado.

O foco do entendimento da eletrocoagulação é a forma de contato das espécies (mistura) e a cinética de remoção do poluente. Enquanto a forma de contato descreve as interações entre as espécies (coagulante, poluente e bolhas), a cinética pode ser entendida como a velocidade de redução da concentração do poluente.

A combinação dos processos físico-químicos que ocorrem dentro de um reator de eletrocoagulação mostra o principal mecanismo de separação. Há duas forças principais que removem os poluentes: a gravidade e a flotabilidade. Esses resultam na sedimentação e flotação como os caminhos principais para a remoção do poluente. A combinação dos parâmetros do projeto e de operação mostra a relativa importância desses dois caminhos de separação. Como um exemplo, temos a densidade de corrente, que mostra a importância entre os lóbulos de flotação e coagulação no diagrama de Venn. A densidade de corrente determina a taxa de dosagem do coagulante e a taxa de produção de gás, assim como influencia o regime do fluido dentro do reator. [9] Desse modo, para um poluente dado, o método de remoção dominante é uma função da operação do reator e o do desenho do reator.

As decisões do desenho não podem ser feitas em isolamento devido à inerente complexa natureza da eletrocoagulação. Há um inseparável vínculo entre os parâmetros de desenho e os parâmetros de operação e, assim, também, entre as ciências subjacentes de eletrocoagulação.

O problema da eletrocoagulação é que todos os parâmetros de operação são inter-relacionados em alguma forma e não podem ser considerados em forma isolada. Temos como exemplo de parâmetros de operação a densidade de corrente, o tempo e a mistura. Uma mudança em qualquer parâmetro pode influenciar os outros parâmetros. Assim, uma mudança na densidade de corrente muda a concentração das bolhas, o que influencia na mistura. No entanto, se ocorrer um maior incremento na densidade de corrente a concentração do coagulante aumenta, diminuindo o tempo de contato. [9] São essas interações que fazem a eletrocoagulação um processo tão complexo.

3.2. Eletroquímica

A eletroquímica é a ciência que concerne com as propriedades físicas e químicas dos condutores iônicos, assim como os fenômenos que ocorrem nas interfaces entre condutores iônicos, e até mesmo, em condutores eletrônicos ou semicondutores, outros condutores iônicos, e, inclusive isoladores (incluindo gases e vácuo). [10]

A eletrólise pode ser definida como um processo no qual uma reação química ocorre nos eletrodos em contato com um eletrólito, por meio de uma força eletromotiva externa. Enquanto o catodo é o eletrodo no qual os elétrons são fornecidos e onde ocorrem as reações de redução, o anodo é o eletrodo no qual os elétrons são retirados e onde ocorrem as reações de oxidação.

Uma reação de eletrodo é um processo químico heterogêneo que envolve a transferência de elétrons através de uma superfície, geralmente um metal. A reação de eletrodo pode ser um processo anódico pelo qual uma espécie é oxidada pela perda de elétrons para o eletrodo ou ser um processo catódico pelo qual uma espécie pode ser reduzida pelo ganho de elétrons do eletrodo. Existe uma diversidade de reações de eletrodo nas quais as espécies eletroativas podem ser orgânicas ou inorgânicas, neutras ou carregadas, espécies dissolvidas na solução, o próprio solvente, um filme sobre a superfície do eletrodo ou o próprio eletrodo. Além disso, o produto pode ser um composto dissolvido na solução, um gás ou uma nova fase na superfície do eletrodo. Os principais tipos de reações de eletrodo podem ser: [11]

- a) Simples transferência de elétron;
- b) Deposição de metal;
- c) Evolução de gás;
- d) Corrosão de eletrodo;
- e) Formação de um filme de óxido;
- f) Transferência de elétron com reação química.

3.2.1

Lei de Faraday

A lei de Faraday é usada para relacionar a corrente passada (I) com a massa (m) do material gerado eletroliticamente dentro do reator, e então, neste caso, provê uma estimativa teórica da quantidade de alumínio na solução. [9] Esta relação é baseada em dois princípios pertinentes ao processo eletrolítico:

- O número de moléculas de reagente envolvidas numa reação de eletrodo está estequiometricamente relacionado ao número de cargas que flui dentro do reator; [10]

- A carga correspondente a um equivalente-grama de elétrons é tradicionalmente conhecida pelo nome do autor da lei (Faraday) e corresponde matematicamente a:

$$F = N.e \quad (3-1)$$

Onde “F” é faraday, “N” é o numero de Avogadro e “e” é a carga do elétron. Substituindo-se os valores de “N” e “e”, obtém-se com boa aproximação $F = 96500 \text{ C}$.

Portanto, se em uma eletrólise, na qual a corrente é mantida constante, a massa de material envolvida pode ser calculada pela seguinte fórmula:

$$m = \frac{M.I.t}{n.F} \quad (3-2)$$

Onde “m” é a massa da substância (g), “M” o peso atômico molecular (g/mol), “I” a corrente aplicada (A), “t” o tempo de operação (seg.), “n” o número de elétrons envolvidos na reação de oxidação/redução e “F” a constante de Faraday (96500 C/mol).

3.2.2. Termodinâmica do equilíbrio eletroquímico

Equação de Nernst

Da primeira lei da termodinâmica: a variação total da energia interna (ΔU) de um sistema fechado é igual ao calor (q) ganho pelo sistema menos o trabalho (W) realizado pelo sistema: [12]

$$\Delta U = q - W \quad (3-3)$$

O trabalho pode ser dividido em duas parcelas: uma associada à variações mecânicas, e a outra, associada a outros fenômenos – magnéticos, superficiais ou elétricos. Nesta análise, apenas a última forma de trabalho será considerada.

Num sistema reversível em temperatura e pressão constantes, a contribuição mecânica devido à variação de volume (W_p) é:

$$W_p = P\Delta V \quad (3-4)$$

E o trabalho total realizado pelo sistema é dado por:

$$W = W_p + W_e \quad (3-5)$$

Onde W_e é a contribuição elétrica do trabalho.

Para uma mudança reversível em temperatura constante, o calor transferido (q) é dado por:

$$q = T\Delta S \quad (3-6)$$

Onde ΔS é a variação da entropia.

Para um sistema operando em temperatura e pressão constantes, a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) é dada por:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3-7)$$

Onde a variação de entalpia (ΔH) é definida por:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (3-8)$$

Combinando as equações (3-4) e (3-7), obtém-se:

$$\Delta U = T\Delta S - P\Delta V - W_e \quad (3-9)$$

Substituindo as equações (3-7) e (3-8) em (3-9), obtém-se:

$$\Delta G = -W_e \quad (3-10)$$

A equação 3-10 significa que o trabalho elétrico obtido por um sistema fechado em temperatura e pressão constantes, operando de forma reversível, é igual à variação da energia livre de Gibbs. Por se tratar de um sistema reversível,

o trabalho calculado é o trabalho elétrico máximo que o sistema pode favorecer. Qualquer processo irreversível produziria menos energia elétrica.

A energia elétrica máxima disponível num circuito externo é igual ao número de cargas multiplicado pela maior diferença de potencial, que vem a ser o potencial reversível da célula (E). Para um mol de um reagente, o número total de cargas é igual ao número de cargas participando na reação, multiplicado pela constante de Faraday. Assim, o trabalho elétrico máximo é dado por:

$$W_e = nFE \quad (3-11)$$

Igualando as equações (3-10) e (3-11), obtém-se:

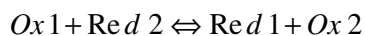
$$\Delta G = -nFE \quad (3-12)$$

A equação 3-12 é a equação fundamental para o relacionamento do potencial elétrico com os dados termodinâmicos tradicionais. A energia livre de Gibbs pode ser calculada a partir dos dados de energia livre de formação dos reagentes e produtos que tomam parte da reação, como mostra qualquer livro de físico-química. A partir da equação (3-12), os dados termodinâmicos podem ser relacionados às medidas elétricas [12].

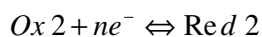
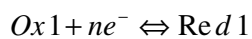
O estado padrão é aquele em que as atividades das espécies envolvidas são unitárias, o sistema está em condições de pressão constante e igual a uma atmosfera e a temperatura é constante e igual a 298.15K.

$$\Delta G^0 = -nFE_{cel}^0 \quad (3-13)$$

Vamos considerar agora uma reação eletroquímica global:



Resultante das duas semi-reações:



Termodinamicamente, a variação da energia livre de Gibbs está diretamente relacionada com a diferença entre os potenciais químicos entre produtos e reagentes:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{\text{Red}1} a_{\text{Ox}2}}{a_{\text{Ox}1} a_{\text{Red}2}} \quad (3-14)$$

Substituindo (3-12) e (3-13) em (3-14) obtém-se:

$$-nFE_{\text{cel}} = -nFE_{\text{cel}}^0 + RT \ln \frac{a_{\text{Red}1} a_{\text{Ox}2}}{a_{\text{Ox}1} a_{\text{Red}2}} \quad (3-15)$$

Ou seja, a equação de Nernst para a célula:

$$E_{\text{cel}} = E_{\text{cel}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}1} a_{\text{Red}2}}{a_{\text{Red}1} a_{\text{Ox}2}} \quad (3-16)$$

Pode-se generalizar a demonstração para qualquer reação de oxidação-redução, que no equilíbrio o potencial (E) pode ser relacionado com o potencial padrão (E^0) e com as concentrações das espécies intervenientes na reação, de acordo com a equação de Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (3-17)$$

Normalmente usam-se concentrações em vez de atividades ($a_i = f_i c_i$) na equação de Nernst, mas nesse caso, usa-se o potencial padrão corrigido por um termo, contendo os coeficientes de atividade:

$$E^{0'} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{Ox}}{f_{Red}} \quad (3-18)$$

O potencial global em um reator é calculado a partir do somatório dos potenciais anódico (E_a), catódico (E_C), solução ($E_{solução}$) e perda (E_{perda}), como observado na equação 3-19. O potencial de solução (equação 3-20) é uma função da condutividade (σ), a distância entre os eletrodos (Δb) e a densidade de corrente (i_c). O potencial de perda é geralmente incluído para considerar as perdas, assim como a energia requerida para superar a camada de passivação. Os dois últimos termos deixam claro que o potencial do reator é dado pelas características da solução, geometria do eletrodo e a forma na qual o reator é operado. [9]

$$E_{cell} = E_C - E_a - E_{solução} - E_{perda} \quad (3-19)$$

$$E_{solução} = \frac{\Delta b i_c}{\sigma} \quad (3-20)$$

Propriedades termodinâmicas em eletroquímica.

Usando algumas relações termodinâmicas simples, pode-se, também, obter os valores da entropia e entalpia da reação eletroquímica a partir da energia livre de Gibbs.

No caso da entropia temos:

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = nF \left(\frac{\partial E_{cel}}{\partial T}\right)_P \quad (3-21)$$

Já no caso da entalpia temos:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = nF \left[T \left(\frac{\partial E_{cel}}{\partial T}\right)_P - E_{cel} \right] \quad (3-22)$$

Note-se que os valores padrão de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs podem ser obtidos a partir dos valores tabelados de potenciais padrões “ E^0 ”.

Outra grandeza importante que pode ser obtida através das tabelas de potenciais padrões é a constante de equilíbrio termodinâmica “ K^0 ”. No equilíbrio, o potencial da célula é zero, e, logo:

$$0 = E_{cel}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox1} a_{Red2}}{a_{Red1} a_{Ox2}} \quad (3-23)$$

$$E_{cel}^0 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Red1} a_{Ox2}}{a_{Ox1} a_{Red2}} = \frac{RT}{nF} \ln K^0 \quad (3-24)$$

Note-se que os potenciais de célula são propriedades termodinâmicas, ou seja, dizem-nos se uma reação é espontânea ou não, mas não dão informação sobre a velocidade de reação.

Diagramas Eh-pH

A equação de Nernst define a relação termodinâmica entre a eletroquímica e a especiação. Um método comum de representar a equação de Nernst é através do gráfico Potencial em função do pH (diagramas Eh-pH), gráfico este, que descreve as regiões de estabilidade relativa de metais e seus compostos em diferentes meios aquosos. Reações químicas e eletroquímicas são incorporadas aqui, demonstrando a sobreposição das circunferências de eletroquímica e coagulação do diagrama de Venn (figura 1.2).

O equilíbrio eletroquímico para o sistema água-alumínio é apresentado na figura 3.1, onde as regiões de imunidade, passivação (formação de uma camada de óxido) e corrosão são identificadas. Como eletrocoagulação requer corrosão do anodo, em tais diagramas são aparentes as condições para a corrosão (ou seja, as condições de potencial e pH sob as quais o alumínio vai para a solução).

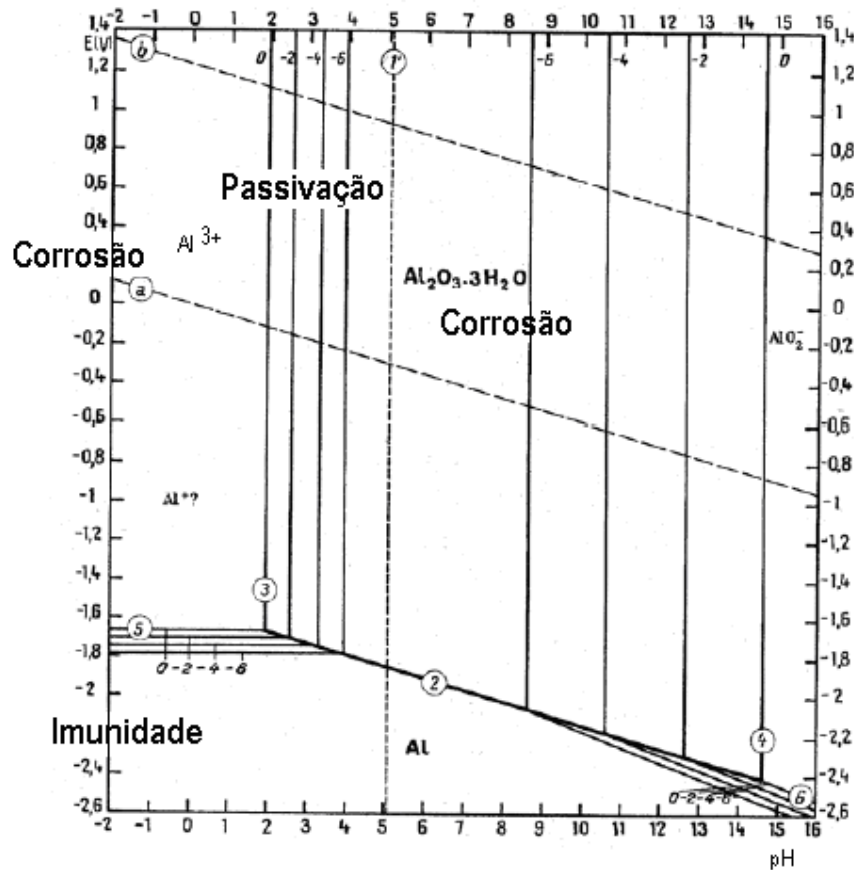


Figura 3-1 Diagrama de equilíbrio Potencial – pH para o sistema Al – H₂O a 25 °C [9]

Os diagramas Eh-pH fornecem um amplo conhecimento da estabilidade das espécies favorecidas termodinamicamente. O seu uso é limitado pela exatidão dos dados termodinâmicos disponíveis e sua inabilidade para esclarecer a cinética, fato pelo qual esses diagramas não devem ser usados isoladamente.

Neste contexto, a passivação reduz o desempenho da eletrocoagulação inibindo a corrosão. Essa camada formada (normalmente de um óxido) na superfície do eletrodo evita a dissolução do metal e a transferência do elétron, limitando, desse modo, a adição do coagulante na solução. Essa camada é, então, incrementada com o tempo, reduzindo a eficiência do processo de eletrocoagulação.

3.2.3. Cinética Eletroquímica

A termodinâmica fornece as condições sob as quais várias espécies são estáveis, mas não indica a taxa com a qual as mudanças chegam a atingir o equilíbrio. Assim, para prever qualquer desenvolvimento do reator, todas as reações cinéticas devem ser quantificadas [13]. No caso de um reator de eletrocoagulação, a taxa da adição do coagulante é determinada pela cinética do eletrodo.

As reações de eletrodo são heterogêneas e tomam lugar na região interfacial entre o eletrodo e a solução, existindo gradientes de concentração e de potencial entre a superfície do eletrodo e o seio da solução. Assim, as espécies químicas a serem reduzidas ou oxidadas devem difundir desde o seio até a superfície do eletrodo (via o processo de transferência de massa) antes que a transferência do elétron possa ocorrer na superfície. Conseqüentemente, nos extremos, as reações eletroquímicas são limitadas pela transferência de carga ou transferência de massa. Em certos casos práticos, ambas das transferências são relevantes para determinar a taxa global da reação.

Para fazer mais compreensível o processo geral, consideremos uma reação genérica eletroquímica (Eq. 3-25), o que é mostrado na fig. 3.1.



O oxidante (O_{bulk}) difunde através da camada difusiva de Nernst até a região da superfície do eletrodo. A partir de então, existe um gradiente de concentração e de potencial entre a superfície do eletrodo e o seio da solução. Essas espécies podem reagir quimicamente, formando uma espécie intermédia antes da adsorção na superfície do eletrodo (O'_{ads}). Na superfície, a transferência de elétrons ocorre e a espécie é reduzida até à forma " R'_{ads} ". Um processo similar, de ordem inversa, descreve a difusão do redutor no seio da solução (figura 3.2). [9]

A taxa total da reação é governada pela relativa velocidade dos processos de transferência de massa (desde o seio da solução até a superfície do eletrodo) e a transferência do elétron (na superfície). A etapa limitante da taxa determina a cinética total da reação eletroquímica. [9]

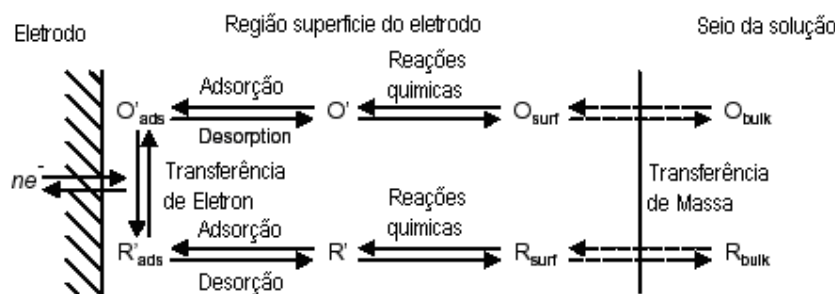


Figura 3-2 Etapas das reações de eletrodo. [9]

A análise da cinética de uma reação eletroquímica deve, portanto, relacionar a velocidade da reação, expressa pela densidade de corrente “ i ”, com a força motriz do processo, expressa pela tensão aplicada nos eletrodos.

Deve-se lembrar que na prática, devido à passagem da corrente elétrica, os eletrodos não estão mais em equilíbrio. Esse desvio de equilíbrio é chamado de polarização, e, a medida da polarização é a sobretensão η . A polarização representa a natureza irreversível de uma reação de eletrodo, e, conseqüentemente, corresponde a uma perda de energia elétrica que é convertida em calor. [12]

Qualquer etapa lenta na reação global de um eletrodo pode causar sua própria contribuição para a polarização total do eletrodo. Assim, geralmente, a polarização pode ser dividida em:

1. **Polarização por concentração:** ocorre quando existe um gradiente de concentração da espécie eletroativa apreciável entre a superfície do eletrodo e o seio da solução. A velocidade do processo passará a ser determinada pela velocidade de chegada da espécie reagente à superfície. [14]
2. **Polarização por ativação ou transferência de carga:** se dá quando uma energia de ativação apreciável precisa ser superada para que a reação (transferência de elétrons) ocorra;
3. **Polarização por cristalização:** acontece quando a difusão superficial do íon descarregado até o lugar de crescimento do cristal requer energia adicional. Esse efeito, geralmente, é muito pequeno.

4. **Polarização por queda ôhmica:** Se a concentração dos íons responsáveis pelo transporte de carga for pequena ou se a condutividade do eletrólito for baixa, ou ainda, se a corrente for muito elevada, poderá haver dificuldades na manutenção da eletroneutralidade da solução, e, conseqüentemente, um retardamento do processo eletroquímico global. Este fenômeno é governado pelas leis da condutância eletrolítica (lei de Ohm) e resulta também em um afastamento do potencial medido do eletrodo de seu valor de equilíbrio. [14]

Cada tipo de polarização está associada a uma sobretensão. O objetivo da cinética eletroquímica é o de estabelecer uma equação de velocidade que descreva a densidade de corrente como função da sobretensão e de outros parâmetros da reação.

O sobrepotencial pode ser definido por:

$$\eta = E - E_0 \quad (3-26)$$

Onde:

η = Sobretensão (V)

E = Potencial de eletrodo em relação a qualquer eletrodo de referência (V).

E_0 = Potencial de eletrodo reversível, em relação ao mesmo eletrodo de referência (V).

a) Polarização por ativação.

Este caso corresponde à situação em que a etapa determinante da velocidade do processo eletroquímico é a reação de transferência de carga. Para que esta situação se realize na prática, o sistema eletroquímico deve ser montado de forma que contenha concentrações elevadas da espécie reagente e um eletrólito suporte, garantindo que as polarizações por transporte de massa e por queda ôhmica sejam pequenas. [14]

Observemos a reação eletroquímica, como a expressa por:



Onde “ k_1 ” é a constante de velocidade no sentido da redução e “ k_{-1} ”, a constante de velocidade no sentido da oxidação. Em condições de equilíbrio $k_1=k_{-1}$, ou seja, quando a velocidade da redução for igual a da oxidação, não há passagem de corrente elétrica no eletrodo. Se a espécie “O” for um cátion metálico e “R”, a correspondente espécie reduzida na forma metálica, a passagem do íon metálico para o eletrólito, e, vice-versa, se dá através de uma barreira energética, cuja altura é expressa como energia de ativação “ ΔG^* ”. A figura (3.3) mostra o perfil de variação da energia de ativação ao se aplicar uma sobretensão catódica η . O pico da barreira energética ocorre dentro da dupla camada elétrica há uma fração de distância β , a partir da superfície do eletrodo. Essa fração é conhecida como fator de simetria, e, como pode ser visto na figura (3.3), é a fração da sobretensão que participa da transferência de elétrons.

Quando ocorre polarização, a configuração energética no equilíbrio é alterada, modificando as barreiras dos processos anódico e catódico. Nessas condições, como mostra a fig. (3.3), a energia de ativação para o processo catódico diminuiu em $\beta nF\eta$ e a do processo anódico aumentou em $(1-\beta)nF\eta$.

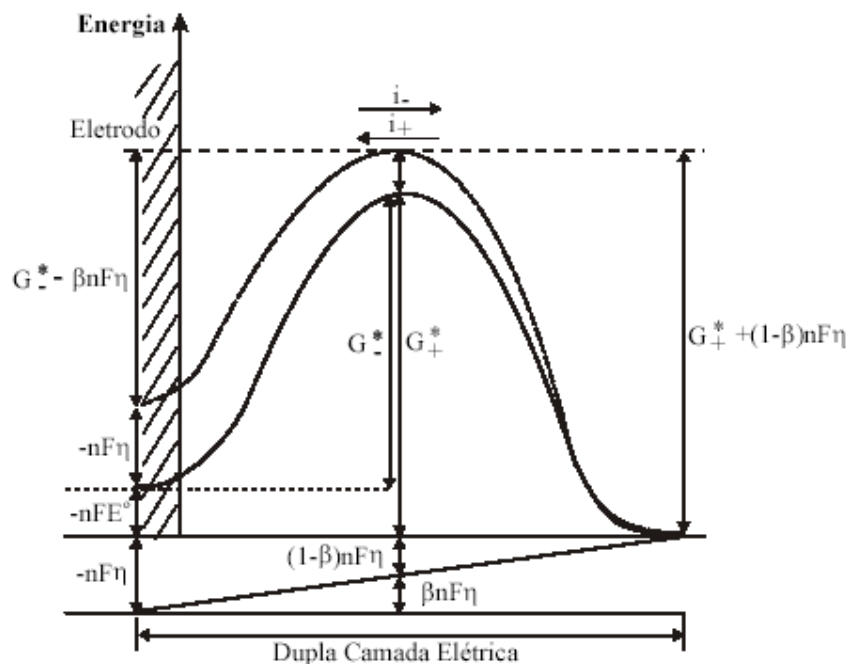


Figura 3-3 Efeito da sobretensão no perfil de variação de energia livre para uma reação eletroquímica. [12]

É possível demonstrar que a densidade de corrente “i” está relacionada com a sobretensão de ativação “ η_{at} ”, segundo a equação abaixo:

$$i = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{(1-\beta)nF\eta_{at}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\beta nF\eta_{at}}{RT}\right) \right\} \quad (3-28)$$

A equação 3-32 é conhecida como a equação de Butler-Volmer, sendo ela válida para processos controlados por transferência de carga ou ativação. O termo “ i_0 ” é conhecido como densidade de corrente de troca, que é a densidade de corrente da reação, tanto no sentido da redução, quanto no sentido da oxidação para um processo em equilíbrio, isto é, quando a corrente é zero.

Também devem ser definidos os coeficientes de transferência anódico e catódico, tais como:

$$\alpha_a = (1 - \beta)n \quad (3-29)$$

$$\alpha_c = \beta n \quad (3-30)$$

Onde, $\alpha_a + \alpha_c = n$.

A terminologia a respeito do fator de simetria e coeficiente de transferência varia muito. Alguns autores preferem a utilização do coeficiente de transferência. Assim, a equação 3-28 fica da seguinte maneira:

$$i = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta_{at}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c F \eta_{at}}{RT}\right) \right\} \quad (3-31)$$

A equação 3-31 é muito útil em eletroquímica experimental e aplicada, e, mostra que a densidade de corrente medida é função do sobrepotencial, da densidade de corrente de troca e dos coeficientes de transferência anódico e catódico.

Quando a sobretensão é grande (>0,05 V) e positiva, o primeiro termo exponencial da equação anterior é muito maior que o segundo, portanto, pode ser

desprezado. Desse modo, a expressão de polarização por ativação para um processo anódico, fica:

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta_{at}}{RT}\right) \quad (3-32)$$

Analogamente, para um processo catódico, quando a sobretensão é grande e negativa, o primeiro termo da equação anterior pode ser desprezado, obtendo uma expressão análoga à equação 3-32:

$$-i = i_0 \exp\left(\frac{-\alpha_c F \eta_{at}}{RT}\right) \quad (3-33)$$

A expressão acima é conhecida como equação de tafel, que pode ser rearranjada de outras formas:

$$\eta_{at} = \frac{RT}{\alpha_a F} \ln \frac{|i|}{i_0} \quad (3-34)$$

$$\eta_{at} = b \log|i| - a \quad (3-35)$$

$$b = \frac{2,303RT}{\alpha_a F} \quad (3-36)$$

$$a = \frac{2,303RT}{\alpha_a F} \log i_0 \quad (4-37)$$

b) Polarização por transporte de massa

Na reação 3-27, quando a velocidade de transferência de carga é muito grande (reversível) em relação à velocidade de transporte da espécie “O” até a superfície do eletrodo, essa última etapa limitará a velocidade da reação.

O transporte do reagente, geralmente íons, do seio da solução até a superfície do eletrodo, ou até a dupla camada elétrica, se dá através de alguns ou de todos os processos a seguir:

➤ **Migração.**

É o movimento das espécies iônicas devido à ação de campos elétricos ou à gradientes de potenciais elétricos. É o fenômeno responsável pela condução de eletricidade nos eletrólitos. [14]

➤ **Convecção**

Dá-se quando a espécie neutra ou carregada é transportada pelo movimento global do eletrólito nas células. A convecção pode ser: natural, quando o movimento é causado por gradientes de temperatura ou densidade, e forçada, quando a solução é agitada mecanicamente.

➤ **Difusão**

É o movimento de íons ou espécies neutras devido à existência de gradientes de potencial químico ou gradientes de concentração. Em um sistema eletroquímico, o fenômeno de difusão pode aparecer como consequência da reação eletrodica. Como esta reação ocorre apenas na interface eletrodo/solução, consumindo o reagente nesta região, sua concentração torna-se menor quando comparada com aquela do interior da solução. Quanto maior é a corrente, maior será o consumo do reagente, e, portanto, maior será o decréscimo da concentração, até que no limite para corrente muito elevada, a concentração superficial tenderá a zero. Nestas circunstâncias, o fenômeno difusional (consequência dos gradientes de concentração) é o que controla o processo. [14]

O efeito de migração no transporte de massa, para a maioria dos processos eletrometalúrgicos, é pequeno, devido, principalmente, à presença de um eletrólito de suporte, podendo, portanto, ser desprezado.

Aplicando a primeira lei de Fick, o fluxo de massa “N”, que se difunde por unidade de área e por unidade de tempo, é proporcional ao gradiente de concentração. Assim, o fluxo da espécie “O” será dado por:

$$N_0 = -D_0 \left(\frac{\partial C_0}{\partial x} \right) \quad (3-38)$$

O sinal negativo na equação acima significa que o fluxo procede no sentido de concentrações decrescentes, já “D₀” é o coeficiente de difusão da espécie “O”. Se for considerado que a concentração de “O” (C₀) varia linearmente com a distância, desde a superfície do eletrodo até o final da camada difusiva, a equação (3-38) pode ser rescrita da seguinte forma:

$$N_0 = D_0 \frac{\Delta C_0}{\delta} \quad (3-39)$$

Onde $\Delta C_0 = C_b - C_s$, é a diferença das concentrações de “O” no seio da solução e na superfície do eletrodo.

Como o fluxo está associado à densidade de corrente pela equação abaixo:

$$N = \frac{i}{nF} \quad (3-40)$$

Substituindo (3-40) em (3-39) obtém-se:

$$i = \frac{nFD_0(C_0 - C_s)}{\delta} \quad (3-41)$$

Logo, a densidade de corrente máxima que pode ser atingida num processo controlado por difusão, é dada por:

$$i_L = \frac{nFDC_b}{\delta} \quad (3-42)$$

Isto é, quando $C_s=0$, $i=i_L$. Esta densidade de corrente máxima é conhecida como densidade de corrente limite (i_L). Em eletrólitos muito diluídos ou na ausência de um eletrólito suporte, a contribuição da migração ao transporte de massa deve ser considerada. Assim a equação 3-42 fica:

$$i_L = \frac{nFDC_b}{(1-t)\delta} \quad (3-43)$$

Onde “t” é o número de transporte.

Deve ser observado que ao se atingir a densidade de corrente limite, a concentração da espécie eletroativa na superfície do eletrodo é zero, e, a densidade de corrente não mais varia com o potencial do eletrodo.

Se a velocidade de reação eletroquímica for muito grande, a equação de Nernst poderá ser utilizada, ou seja, para cada valor de potencial aplicado haverá uma relação de concentrações na superfície do eletrodo (C_s) distinta da existente no seio da solução (C_b). Baseado neste princípio, a polarização causada por transferência de massa lenta pode ser determinada.

O potencial de equilíbrio (sem aplicação de corrente) para uma dada relação de eletrodo é dado por:

$$E_e = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln C_b \quad (3-44)$$

O novo potencial, após a aplicação de corrente no eletrodo (em regime estacionário), estará associado à concentração da espécie eletroativa na superfície do eletrodo (C_s), e não mais com a concentração da espécie no seio da solução.

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln C_s \quad (3-45)$$

A diferença entre os dois potenciais é a sobretensão relativa à polarização por concentração ou por transferência de massa.

$$\eta = E - E_e \quad (3-46)$$

Substituindo a equação 3-45 na 3-46 obtém-se:

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_s}{C_b} \quad (3-47)$$

A concentração da espécie eletroativa na superfície do eletrodo pode ser calculada a partir da equação 3-42.

$$C_s = C_b - \frac{i\delta}{nFD} \quad (3-48)$$

Combinando as equações (3-47) e (3-48), obtém-se:

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i\delta}{nFDC_b} \right) \quad (3-49)$$

Substituindo “ i_L ” tem-se:

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (3-50)$$

A equação acima é válida para processos catódicos. Já para processos anódicos, procedendo de forma análoga, adquire-se:

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 + \frac{i}{i_L} \right) \quad (3-51)$$

c) Polarização por queda ôhmica.

Conforme mencionado anteriormente, um sistema eletroquímico prático, normalmente, contém uma concentração elevada da espécie eletroativa, e, também, de um eletrólito suporte para garantir que as polarizações por transporte de massa e por queda ôhmica sejam pequenas. Entretanto, especialmente no caso

da polarização por queda ôhmica, verifica-se que seus efeitos podem ser minimizados, porém, nunca completamente eliminados. Isto acontece porque sempre existe, por menor que seja, uma resistência à passagem de corrente elétrica para qualquer eletrólito. [14]

Lembrando que o comportamento elétrico dos eletrólitos é governado pela lei de Ohm, verifica-se que, para o processo catódico representado na equação 3-27, as dependências do potencial eletrodico (E_m versus eletrodo de referência) e a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o secundário ($\Delta V = E(\text{cátodo}) - E(\text{ânodo})$), em função da corrente, são dadas pelas expressões:

$$E_m = E_s^e - R_r \cdot I \quad (3-52)$$

$$\Delta V = \Delta V_0 - R_c \cdot I \quad (3-53)$$

Onde:

I = corrente elétrica

$$R_i = \frac{\rho \cdot l_c}{A} \quad (3-54)$$

ρ = Resistividade do eletrólito.

A = Área do eletrodo de trabalho.

l_r = Distância entre o eletrodo de trabalho e o plano do eletrólito em que se posiciona a ponta do eletrodo de referência.

l_c = distância entre o catodo e o anodo.

ΔV_0 = Diferença de potencial para corrente igual a zero.

E_s^e = Potencial do eletrodo de trabalho para corrente igual a zero.

Nota-se, a partir das equações anteriores, que o efeito ôhmico depende fortemente da geometria do sistema experimental, em particular das distâncias entre o eletrodo de trabalho e os centros de referência para a medida dos potenciais. Para o caso de reações infinitamente rápidas e na ausência de efeitos difusionais, a dependência do potencial de eletrodo ou do potencial da célula em função da corrente pode ser representada por uma linha reta.

Observa-se, finalmente, que o fator ôhmico pode ser minimizado através dos seguintes métodos: [14].

- a. Diminuição das distâncias entre o eletrodo de trabalho e o de referência para as medidas dos potenciais;
- b. Aumento da temperatura, que provocaria a diminuição de ρ ;
- c. Trabalho com concentrações elevadas do eletrólito, para as quais ρ é menor;
- d. Uso de eletrólitos altamente condutores no sistema experimental, como é o caso dos ácidos e bases.

A complexidade das reações eletroquímicas incrementa com as etapas de transferência e os processos de vários eletrodos. Numerosas interações podem ocorrer antes, durante e depois da transferência do elétron (incluindo reações químicas como protonação, dimerização ou outras reações de superfície como adsorção e desorção). Qualquer um desses processos pode ser a etapa limitante da taxa para um dado reator de eletrocoagulação. [15]

3.2.4. Eficiência de corrente

Embora a lei de Faraday seja válida para todos os eletrólitos na interface metal / eletrólito, desvios aparentes podem ocorrer por várias razões. Alguns dos desvios das leis são: [11]

- **Reações simultâneas no eletrodo.**

Quando várias reações eletroquímicas ocorrem simultaneamente no eletrodo, as leis de Faraday só são válidas se o número de equivalentes que entra na reação for usado no cálculo. A desconsideração de todas as reações no eletrodo irá resultar em um desvio aparente das leis. A razão do número de equivalentes de um produto pelo número total de equivalentes calculados pela lei de Faraday é chamada de eficiência de corrente, com respeito à reação eletroquímica em questão. Por exemplo, na eletrodeposição de zinco, a partir de uma solução aquosa de um dos seus sais, o hidrogênio é sempre gerado. A razão do número de equivalentes de zinco depositado pelo número total de equivalentes químicos

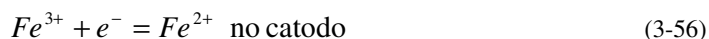
(zinco e hidrogênio) é a eficiência de corrente da deposição do zinco. Então, a eficiência de corrente menor que 100% não indica uma falha na aplicação da lei, mas sim, que nem todas as reações eletroquímicas foram incluídas no cálculo.

- **Interação dos produtos do catodo e do anodo.**

Desde que os produtos das reações no anodo de alguma célula eletrolítica sejam reduzidos, e, aqueles que no catodo tenham sido oxidados, é evidente que a mistura dos produtos de eletrodo pode resultar em reações químicas que acabam por reduzir a eficiência de ambos os processos de eletrodos. A observação de quantidades de produtos nas reações de eletrodos será, conseqüentemente, menor do que os valores calculados.

- **Reversão eletrolítica dos processos de eletrodos.**

Se o produto de um eletrodo numa célula é levado por difusão ou outros meios para o outro eletrodo, o produto pode ser totalmente, ou parcialmente, restaurado a sua condição original. Um produto anódico oxidado pode ser reduzido se ele chegar ao catodo e vice-versa. A passagem de corrente através da solução contendo uma mistura de cloreto ferroso e férrico é um exemplo deste efeito. As reações dos eletrodos são:



Se o eletrólito é agitado, os produtos oxidados são quantitativamente reduzidos no catodo, e, nenhuma mudança química permanente é gerada pela passagem de corrente. Todos os passos intermediários entre esta eficiência de corrente zero e uma eficiência de cem por cento podem ser obtidos pela mistura dos produtos de anodo e catodo ou pela completa separação deles.

3.2.5.

Perdas por resistência ôhmica

Nos processos eletrolíticos em que os custos de eletricidade são importantes é vital minimizar as perdas por quedas ôhmicas. Estas perdas incluem as resistências dos eletrólitos, das membranas, dos gases gerados e dos condutores sólidos. Dessas resistências, a dos eletrólitos é, geralmente, a mais importante. [11]

- **Resistência do eletrólito.**

A corrente e a queda de tensão no eletrólito seguem a lei de Ohm:

$$V_{ohm} = R * I \quad (3-57)$$

Onde a resistência “R” pode ser definida em termos de resistência específica, resistividade ρ (ohm-m), ou condutividade κ (ohm/m), como é demonstrado abaixo:

$$R = \rho \frac{d}{A} = \frac{d}{\kappa A} \quad (3-58)$$

Onde “A” é área na direção da corrente através da distancia “d”.

A consideração de um fluxo de corrente unidimensional é adequada para a maioria dos reatores eletrolíticos que têm espaçamento entre os eletrodos. Em reatores eletrolíticos, em que a taxa de reação é expressa em termos de densidade de corrente, é usual escrever as perdas ôhmicas no eletrólito da seguinte forma:

$$V_{ohm} = i \frac{d}{\kappa} \quad (3-59)$$

Para reatores com mais de um eletrólito, a queda de tensão total é:

$$V_{ohm} = i \sum \left(\frac{d}{\kappa} \right) \quad (3-60)$$

Portanto, para uma minimização das perdas ôhmicas, são necessárias baixas densidades de corrente, pequenas distâncias entre os eletrodos e altas condutividades.

- **Geração de gás.**

A geração de gás durante uma reação eletrolítica produz uma dispersão de bolhas no eletrólito. Como as bolhas têm aparentemente condutividade elétrica zero, o caminho do fluxo de corrente torna-se restrito e as perdas por resistência ôhmica tornam-se maiores do que aquelas provenientes do eletrólito. O modo usual para trabalhar com bolhas é atribuir ao eletrólito uma condutividade efetiva “ κ_e ”, (uma função dos vazios decorrente das bolhas de gás “ f_g ”). Existem várias correlações deste tipo. A mais utilizada é a equação de Bruggeman:

$$\kappa_e = \kappa (1 - f_g)^{3/2} \quad (3-61)$$

Esta correlação (e outras) não precisa do conhecimento do tamanho da bolha, e, é aplicável a sistemas com uma distribuição de vazios, aproximadamente uniforme. As bolhas podem causar um efeito considerável por acumulação próxima ao eletrodo, produzindo uma camada rica em bolhas de gás – o efeito da “cortina de bolhas”. Esta camada pode ser fina, com poucos milímetros, e, se não for controlada, ela pode ser a maior fonte de resistência ôhmica. O meio usual para contornar este problema é induzir a circulação do eletrólito e/ou usar eletrodos perfurados (para permitir a liberação dos gases na parte anterior, longe do campo elétrico).

- **Resistência dos condutores Sólidos.**

O tipo de resistência ôhmica esta associada ao barramento, aos condutores de eletricidade entre o retificador e a célula, entre as próprias células e entre os eletrodos. A resistência dos eletrodos é variada. Por exemplo: o cobre tem uma baixa resistividade de $1,7 \times 10^{-2}$ ohm-m e o grafite 700×10^{-2} ohm-m.

3.3. COAGULAÇÃO

3.3.1. Estabilidade de dispersões

A frase “estabilidade de dispersões” é usada para descrever como uma pequena partícula permanece uniformemente distribuída no meio que a rodeia. Quando duas partículas se aproximam, existe uma barreira de energia. Se tal barreira é maior que a energia térmica das partículas, então a dispersão é estável.

Em geral, dois métodos diferentes para a estabilização podem ser distinguidos: a estabilização eletrostática e a estabilização por polímeros. Em muitos sistemas não é possível distinguir esses efeitos. Frequentemente, encontra-se uma combinação desses mecanismos, que é chamada de estabilização eletrostérica, e, é normalmente observada quando são usados polieletrólitos como dispersantes. [16]

As emulsões estabilizadas fisicamente são aquelas formadas sem adição de substâncias surfatantes, ou seja, a estabilidade é mantida por cargas elétricas inerentes ao sistema ou outras forças diferentes à influência dos agentes estabilizantes. A estabilidade deste tipo de emulsão é fortemente afetada pela fração em volume da fase dispersa em relação à fase contínua, pela viscosidade da fase externa, e, principalmente, pela distribuição de tamanho e carga superficial das gotas.

Na maioria dos casos, para que as emulsões apresentem uma estabilidade razoável, é necessário adicionar uma substância surfatante durante a sua formação (estabilização química). A estabilidade destas emulsões é consequência da alta densidade de carga superficial conferida às gotas de óleo. Isso ocorre devido à adsorção da substância emulsificante na superfície das mesmas.

Segundo Lelinski (1993) e Beeby e Nicol (1993), citados por Rosa [17], as gotas de óleo estabilizadas quimicamente comportam-se mais como partículas sólidas do que as gotas estabilizadas fisicamente, por causa da sua alta densidade de carga superficial e seu menor tamanho.

A. Estabilização eletrostática.

A energia repulsiva das camadas sobrepostas de contra-íons depende fortemente da concentração do eletrólito e do potencial de superfície “ ψ_s ”.

Para baixas concentrações ($c \leq 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) a espessura da camada de íons corresponde à faixa da atração de Van der Waals ($\sim 5\text{-}10 \text{ nm}$). Para essas condições, as dispersões são estabilizadas por eletro-osmose.

De acordo com Lelinski, citado por Rosa [17], o surgimento da carga superficial é decorrente de dois fatores:

- Ionização ou dissociação de grupos superficiais – por exemplo: a dissociação de prótons de grupos ácido carboxílico superficiais ($-\text{COOH} \rightarrow -\text{COO}^- + \text{H}^+$) que deixa a superfície negativamente carregada;
- Adsorção específica de íons da solução na superfície das gotas, que também, pode ocorrer em lugares superficiais com carga contrária. Por exemplo: a adsorção de íons Ca^{2+} em sítios COO^- deixados por íons H^+ ou Na^+ (troca iônica).

Independente do mecanismo associado, a carga de superfície será balanceada por uma quantidade igual de íons (presentes na fase aquosa), no entanto, opostamente carregados, levando a uma distribuição desigual de cargas elétricas (íons) próximo à interface.

As emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis, e, na ausência de outras forças evoluem para o estado de área interfacial mínima, que representa o estado de mínima energia. As forças atrativas determinantes desta conduta são as forças de Van der Waals (decorrentes da interação dos dipolos associados às moléculas constituintes da fase dispersa). Assim, a repulsão desempenha um papel importante na estabilidade das emulsões contra a coalescência, devido à sobreposição das duplas camadas elétricas. A teoria DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) pode ser utilizada para explicar como certos tipos de emulsões se estabilizam. Essa teoria é baseada na existência de forças eletrostáticas de repulsão resultantes da interação entre duplas camadas elétricas e forças atrativas de Van der Waals. A força resultante destas duas forças produz uma barreira energética que deve ser vencida para que haja agregação (coalescência) das partículas. Isto pode ocorrer quando:

- ✓ Há uma neutralização das cargas de superfície das partículas, graças à modificação do equilíbrio dos íons que determinam o potencial superficial ou devido à adsorção específica de íons na camada de Stern;
- ✓ Há um deslocamento da dupla camada elétrica – o aumento do número de contra-íons na solução produz a compressão da dupla camada elétrica.

B. Estabilização de dispersões por polímeros.

A estabilização por polímeros é conhecida desde há muito tempo. Antigamente já se faziam tinturas dispersando pigmentos em água e adicionando polímeros naturais (albumina, caseína, etc.).

C. Estabilização estérica de dispersões.

Dois diferentes mecanismos formam a base para a estabilização estérica quando duas partículas se aproximam, tanto que as camadas adsorvidas são sobrepostas. Primeiramente, o número de possíveis configurações das moléculas poliméricas na camada adsorvida é diminuído pela presença da segunda partícula (volume de restrição ou estabilização entrópica). Em seguida, a concentração do polímero incrementa na faixa de sobreposição. Portanto, a pressão osmótica resultante separa as partículas (estabilização osmótica).

Em geral, a energia de interação estérica “ V_R^{St} ” é dada por:

$$V_R^{St} = V_R^{VR} + V_R^{osm} \quad (3-62)$$

Onde “ V_R^{VR} ” é a energia de repulsão, devido ao volume de restrição, e “ V_R^{osm} ”, a energia de repulsão, devido às forças osmóticas.

A energia total de interação é:

$$V_{tot} = V_{el} + V_R^{VR} + V_R^{osm} + V_A \quad (3-63)$$

Onde “ V_{el} ” é a energia eletrostática.

D. Estabilização de dispersões por partículas finamente divididas

A presença de sólidos finamente divididos em processos que envolvem o contato entre óleo e água pode resultar na formação de emulsões estabilizadas por este mecanismo. Segundo Levine e Sanford (1985), citados por Rosa [17], três fatores governam a estabilização de emulsões O/A por partículas sólidas finamente divididas:

- a) O tamanho das partículas deve ser pequeno, quando comparado com o tamanho da gota;
- b) As partículas devem estar num estado de incipiente floculação;

As partículas devem apresentar molhabilidade parcial por ambas as fases: óleo e água.

3.3.2. Potencial Zeta e estabilidade coloidal

De acordo com a teoria DLVO, a estabilidade de uma solução coloidal é determinada pelo balanço entre as forças atrativas e repulsivas que as partículas experimentam ao se aproximarem. Se a estabilidade for causada pela carga da partícula (estabilização eletrostática), as forças repulsivas dependerão do grau de sobreposição das duplas camadas.

É sabido que, o potencial zeta é um bom indicador da magnitude das interações repulsivas entre partículas coloidais. Suas medidas podem ser utilizadas para medir a estabilidade da solução coloidal. [18]

3.3.3. Mecanismos de desestabilização

A agregação de partículas – processo ou resultado da formação de grupo de partículas mantidas juntas em qualquer forma – permite a desestabilização de uma dispersão.

A *Coagulação* é o tipo específico de agregação que permite a formação de agregados compactos, enquanto a *floculação* permite agregados abertos.

Usualmente, a adição de sais inorgânicos, ácidos ou bases causa a formação de um coágulo, enquanto a adição de polímeros aumenta a formação de flocos. [16]

I. Coagulação.

O termo *coagulação* é usado em diferentes formas, e, geralmente, significa a desestabilização de uma dispersão pela adição de químicos. Uma melhor definição para este termo seria “aglomeração de partículas que ocorre quando as forças de Van Der Waals predominam sobre as forças de repulsão por causa de uma diminuição na repulsão eletrostática (de acordo com teoria de DLVO)”. No entanto, de acordo com Rieter, a coagulação é a desestabilização pela compressão da dupla camada difusa e à adsorção de contra-íons. Segundo ele, a *Coagulação* é um tipo de floculação. [16]

A atração de contra-íons com um poluente carregado forma uma dupla camada conhecidas como a camada de Stern e a camada difusa. [19] Enquanto a repulsão eletrostática entre duas duplas camadas faz com que as partículas se afastem, as forças de Van der Waals agem para que essas partículas se atraiam. A teoria DLVO descreve as interações entre essas forças de repulsão e atração. As forças de atração são predominantes quando se tem pequenas separações entre partículas.

A coagulação é uma característica chave dos reatores de eletrocoagulação, descrevendo as interações entre o coagulante e qualquer material poluente. A função do coagulante é desestabilizar a suspensão coloidal reduzindo qualquer força atrativa. Desse modo, diminui a barreira de energia e permiti que as partículas se aglomerem. Dependendo das propriedades físicas e químicas da solução, poluente e coagulante, diversos mecanismo de coagulação são postulados (neutralização da carga, compressão da dupla camada, ponte entre partículas e varredura). Para qualquer reator de eletrocoagulação, o mecanismo de coagulação dominante varia de acordo com as condições de operação do reator, o tipo e concentração do poluente, e, a concentração do coagulante. [9]

Coagulação específica (adsorção coagulação): a carga da superfície da partícula coloidal é reduzida pela adsorção de íons com carga oposta, como os complexos hidroximetálicos ou polieletrólitos. [16]

Coagulação não específica: é caracterizada pela compressão da dupla camada difusa de uma partícula coloidal – geralmente contra-íons não hidrolisados – através do transporte de cargas opostas. [16]

II. Flocculação.

Durante a coagulação são gerados micro-flocos (o tamanho deles é limitado pela força de cisalhamento durante a mistura). O crescimento desses flocos, causado pela adição de um agente floculante, normalmente, polieletrólitos sintéticos, é chamado de flocculação.

✓ Path Flocculation:

A adsorção de polieletrólitos na superfície sólida, não somente causa uma redução das forças repulsivas eletrostáticas, mas também a formação de certas áreas com alta densidade de carga positiva (polímero adsorvido) e negativa (superfície da partícula não coberta). A razão para a ligação entre as partículas é a atração eletrostática das áreas com cargas opostas.

✓ Ponte interparticular:

A flocculação por ponte é caracterizada pela adsorção de cadeias de polímeros adsorvidos na área não coberta da segunda partícula. Isso permite a formação de uma rede tridimensional de partículas e flocos que são capazes de se sedimentar.

✓ Varredura:

Durante a flocculação, partículas coloidais podem ser capturadas dentro de agregados por adsorção. Os aglomerados resultantes são muito volumosos e contêm grande quantidade de água capturada, a qual é liberada lentamente. [16]