



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA

EMANUELE MONTENEGRO SALES

**AVALIAÇÃO DE UM REATOR ELETROQUÍMICO UTILIZANDO ELETRODO  
DSA ( $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ ) NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE AR-88.**

CAMPINA GRANDE, PB

2014

EMANUELE MONTENEGRO SALES

**AVALIAÇÃO DE UM REATOR ELETROQUÍMICO UTILIZANDO ELETRODO  
DSA ( $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ ) NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE AR-88.**

Trabalho de dissertação submetido para obtenção do título de Mestre pelo programa de Pós-graduação em Engenharia Química, na área de concentração - Desenvolvimento de processo, linha de pesquisa - Fenômenos de superfície e reações.

Orientador: Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar



CAMPINA GRANDE, PB

2014

# EMANUELE MONTENEGRO SALES



## FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFPG

S163a Sales, Emanuele Montenegro.  
Avaliação de um reator eletroquímico utilizando eletrodo DSA ( $Ti/Ru_{0.3}$   
 $Ti_{0.7}O_2$ ) na degradação do corante AR-88 / Emanuele Montenegro Sales. –  
Campina Grande, 2014.  
105 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal  
de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.

"Orientação: Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar".

Referências.

1. Modelagem. 2. Célula Eletroquímica. 3. Corante Vermelho Ácido.  
4. Degradação Eletroquímica. 5. Distribuição do Tempo de Residência  
(DTR). I. Vilar, Eudésio Oliveira. II. Título.

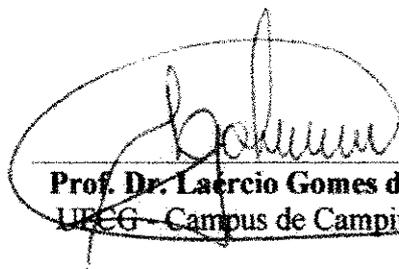
CDU 66.011(043)

EMANUELE MONTENEGRO SALES

**AVALIAÇÃO DE UM REATOR ELETROQUÍMICO UTILIZANDO ELETRODO DSA  
(Ti/Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub>) NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE AR-88.**

Trabalho de dissertação submetido para obtenção do título de Mestre pelo programa de Pós-graduação em Engenharia Química, na área de concentração - Desenvolvimento de processo, linha de pesquisa - Fenômenos de superfície e reações.

APROVADO EM 29/08/2014

  
**Prof. Dr. Laercio Gomes de Oliveira**  
UEFG - Campus de Campina Grande

  
**Prof. Dr. Fernando Ferreira da Silva**  
Dias  
UFRPE/UAG

  
**Prof. Dr. Vimaríio Simões Silva**  
UFCG - Campus de Campina Grande

  
**Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar**  
UFCG - Campus de Campina Grande

CAMPINA GRANDE, PB

2014

## AGRADECIMENTOS

Ao Senhor DEUS, por estar perto de concluir o curso, pois sempre me deu força, sabedoria e equilíbrio para prosseguir na graduação e mestrado.

Aos MEUS PAIS, Maria Rosália Montenegro Sales e Lafaiete Pedro de Sales, por todo incentivo, força, dedicação e amor. Minha gratidão!

Aos MEUS IRMÃOS, Isabele e Tiago, por toda força, compreensão e incentivo. Minha gratidão!

Ao meu NAMORADO, Saulo Soares de Toledo por toda ajuda, paciência, força, compreensão.

Ao orientador Dr. Eudésio Oliveira Vilar (UFCG-UAEQ), pela orientação, conhecimentos e disponibilidade da infraestrutura física e instrumental do Laboratório de Eng. Eletroquímica-LEEq.

Aos MEUS AMIGOS do LEEQ, Juliana, Danielli, Kátia, Carlos, Pedro, Marcelo, Pompeu, Fernando Farias por todo incentivo e ajuda.

Ao Coordenador de Pós-graduação, Luiz Vasconcellos, por toda sua disponibilidade para ajudar aos alunos.

Em especial aos professores Doutores: Líbia Conrado, Laercio Gomes de Oliveira Severino Farias, Vimário Simões, não só por todo conhecimento, mas por toda lição de humanidade, humildade e sabedoria, meus sinceros agradecimentos.

## RESUMO

Os efluentes provenientes das indústrias têxteis quando não tratados, são altamente poluidores devido à presença de corantes, dentre os quais se podem citar aqueles que possuem ligações do tipo azo ( $R1 - N = N - R2$ ). Estes compostos, denominados azocorantes representam aproximadamente 70% do mercado deste insumo da indústria têxtil o que aumenta a preocupação ambiental, pois sem o tratamento adequado dos efluentes que os contêm, devido à sua baixa degradabilidade e recalcitrância tem-se a consequência do efeito poluidor cumulativo. O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência de oxidação direta (eletroquímica) e indireta (química) do corante vermelho ácido usando uma célula eletroquímica de configuração transversal e eletrodo de óxidos-semicondutores do tipo DSA ( $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ ) para degradação de um efluente têxtil sintético. Primeiramente, para caracterizar a célula eletroquímica utilizada, foi realizada uma análise dimensional no qual foi proposto um modelo empírico para a eficiência de transferência de massa, seguido do estudo de distribuição do tempo de residência – DTR, comparando-os aos modelos teóricos existentes. No processo de eletro oxidação foi investigado a influência dos principais parâmetros operacionais, tais como: potencial de oxidação, quantidade de cloreto utilizado e fluxo de alimentação sobre a taxa de redução da concentração do corante. Ao mesmo tempo foi avaliado se o processo de degradação eletroquímica do corante foi regido pela transferência de carga (controle faradaico) ou pela convecção difusão, para um reator do tipo PFR. Pode-se concluir que o processo de degradação eletroquímica é regido pelo controle faradaico. Por outro lado, verificou-se que após 20 minutos de eletrólise, obteve-se uma degradação de 92,64% do corante para uma diferença de potencial aplicada (ddp) de 3,5V, chegando a quase 100% de degradação do corante para uma (ddp) de 5,0V. Variar a concentração de cloreto de sódio resultou numa pequena mudança na taxa de degradação, para um mesmo tempo de eletrólise de 1h. Um modelo cinético de 1ª ordem foi apresentado como adequado para caracterizar o processo de degradação do corante vermelho ácido. Em relação as análises de COT, constatou-se uma diminuição de 32% para um potencial de 5,0V.

**Palavras-chave:** Célula eletroquímica; DTR; corante vermelho ácido; Degradação eletroquímica; coeficiente médio de transferência de massa combinado; modelagem.

## ABSTRACT

The effluents from textile industries when untreated, are highly polluting due to the presence of dyes, among which we can cite those that link the azo type ( $R1-N = N-R2$ ). These compounds, known azo dyes account for approximately 70% market share of this material in the textile industry which increases the environmental concerns, because without appropriate treatment of effluents containing them, because of their low degradability recalcitrance and therefore has the effect of cumulative pollutant. The objective of this study was to evaluate the efficiency of direct oxidation (electrochemical) and indirect (chemical) of acid red dye using an electrochemical cell electrode configuration and cross-oxide semiconductor type DSA ( $Ti / Ru_{0,3} Ti_{0,7} O_2$ ) for the degradation of a synthetic textile effluent. DTR, comparing to existing theoretical models - first, to characterize the electrochemical cell used, a dimensional analysis has been proposed in which an empirical model for the efficiency of mass transfer, followed by the study of the distribution of the residence time was performed. In the electro oxidation process was investigated the influence of the main operating parameters such as oxidation potential, and used amount of chloride feed stream on the rate of reduction of the concentration of the dye. At the same time, we assessed whether the process of electrochemical degradation of dye was governed by charge transfer (faradaico control) or by convective diffusion to a reactor type PFR. It can be concluded that the process of electrochemical degradation is governed by faradaico control. Moreover, it was found that after 20 minutes of electrolysis, there was obtained 92.64% degradation of the dye applied to a difference of potential (DDP) 3.5V, reaching almost 100% degradation of the dye to the (ddp) of 5.0V. Varying the concentration of sodium chloride resulted in a small change in the degradation rate for the same electrolysis time of 1 hour. A 1st order kinetic model was presented as suitable for characterizing the process of degradation of acid red dye. Regarding the analysis of TOC, we noticed a decrease of 32% to a potential of 5.0V.

**Keywords:** electrochemical cell; DTR; red acid dye; Electrochemical degradation; Average coefficient of combined mass transfer; modeling.

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 – Cadeia Orgânica do vermelho ácido 88. ....  | 21 |
| Figura 2 – Preto Reativo 5. ....   | 22 |
| Figura 3 – Corante direto (vermelho do Congo contendo grupos diazo como grupos cromóforos). ....   | 23 |
| Figura 4 – Estrutura química de um corante tipo Azo. ....  | 24 |
| Figura 5 – Corante disperso. ....  | 25 |
| Figura 6 – Esquema de oxidação eletroquímica dos poluentes orgânicos em presença de íons cloreto. ....   | 29 |
| Figura 7 – Representações esquemáticas de $E(\theta)$ para a injeção de um pulso perfeito. ....  | 40 |
| Figura 8 – Distribuição da curva E em relação ao tempo, à esquerda, e distribuição da curva F em relação ao tempo, à direita. ....   | 41 |
| Figura 9 – Representação esquemática de alguns tipos de injeção que podem ser utilizados no método estímulo-resposta. ....   | 42 |
| Figura 10 – Representa esquematicamente o estímulo tipo pulso aplicado na entrada de um sistema e sua resposta obtida. ....  | 43 |
| Figura 11 – Esquema para um estímulo degrau ideal. ....  | 43 |
| Figura 12 – Distribuição do tempo de residência adimensionalizada. ....  | 45 |
| Figura 13 – Sistema experimental do reator constituído dos seguintes acessórios: (1) Tanque de alimentação de 10L (2) Célula eletroquímica; (3) rotâmetro Conalt Mod 440 (vazão máxima de 1200L/h); (4) Fonte Power supply EMG 181de 30V e 10A; (5) Inversor de frequência que controla a rotação da bomba; (6) Bomba centrífuga SCHNEIDER Mod. MCI-EF ½ CV para recirculação da solução. .... | 55 |
| Figura 14 – Célula Eletroquímica. ....   | 56 |
| Figura 15 – Superfície do cátodo tubular perfurado de aço-inox 316. ....   | 57 |
| Figura 16 – Superfície do ânodo tubo expandido de DSA. ....  | 57 |
| Figura 17 – Variação da corrente em função do sobrepotencial. ....   | 60 |
| Figura 18 – Esquema da Titulação anemométrica. ....  | 62 |
| Figura 19 – Variação da Corrente Limite em função da adição do $\text{CoCl}_2$ . ....  | 63 |
| Figura 20 – Sistema experimental constituídos dos seguintes acessórios: Célula eletroquímica (1); (2) rotâmetro Conalt Mod 440 (vazão máxima de 1200L/h); (3) Fonte Power supply EMG 181de 30V e 10A; (4) Condutivímetro OKATON TDS/METER WITH RS-232 COM 200 SERIES (5) Inversor de frequência que controla a rotação da bomba;(6) Notebook com porta   |    |

|   |    |
|---|----|
| serial, (7) Bomba centrífuga SCHNEIDER Mod. MCI-EF ½ CV para recirculação da solução tanque de alimentação com capacidade para 10L, (8) sistema de injeção contendo recipiente com traçador cloreto de potássio (KCl) e seringa acoplada na entrada do reator. .... | 64 |
| Figura 21 – Espectrofotômetro UV 1800 Hitachi. ....   | 66 |
| Figura 22 – TOC-V. ....   | 68 |
| Figura 23 – Polarograma referente a uma eletrólise para a vazão de 500 L/h utilizando o DSA (De Nora) como cátodo. ....   | 69 |
| Figura 24 – Variação da intensidade de corrente limite em função do volume do cloreto de cobalto para uma vazão inicial de 500L/h. ....   | 70 |
| Figura 25 – Comportamento do k <sub>dg</sub> em função da velocidade média do fluido v para o cilindro expandido de DSA (De Nora). ....   | 71 |
| Figura 26 – Mostra logShSc <sup>13</sup> em função do log(Re). ....   | 73 |
| Figura 27 – Relação entre o número de Sherwood obtido pelo modelo da Equação (70) e o número de Sherwood obtido experimentalmente com o DSA (De Nora) como cátodo. Fonte: .....   | 74 |
| Figura 28 – Comparação da correlação experimental com as correlações da literatura expressa pelo número de Sherwood (Sh) em função do número de Reynolds. ....  | 75 |
| Figura 29 – Curvas da DTR normalizada de 200 e 500L/h. ....   | 77 |
| Figura 30 – Curvas da DTR normalizada de 600L/h. ....   | 77 |
| Figura 31 – Todas as Curvas a DTR sobrepostas. ....   | 77 |
| Figura 32 – Curva de distribuição do tempo de residência normalizada para vazão de 200 e 300 L/h comparada aos modelos de n- reatores de mistura perfeita em série, alta e baixa dispersão. ....  | 79 |
| Figura 33 – Curva de distribuição do tempo de residência normalizada para vazão de 400 e 600 L/h comparada aos modelos uniparametricos: N-CSTR, alta e baixa dispersão. ....  | 79 |
| Figura 34 – Curva de distribuição do tempo de residência normalizada para vazão de 600 L/h comparada aos modelos uniparametricos: N-CSTR, alta e baixa dispersão. ....  | 80 |
| Figura 35 – Curva de absorção em relação ao comprimento de onda para uma faixa de concentrações entre 0,02 e 0,2 ppm. ....  | 82 |
| Figura 36 – Variação da concentração normalizada do corante em função do tempo para diferentes vazões, T=25±1oC, ddp=3,5V. ....   | 83 |
| Figura 37 – Variação da concentração normalizada do corante em função do tempo para diferentes concentrações de NaCl, T = 25 ± 1oC, (ddp)=3,5V. ....  | 84 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 38 – Taxa de conversão para diferentes concentrações de cloreto de sódio, $T=25\pm 1^{\circ}\text{C}$ , $(\text{ddp}) = 3,5 \text{ V}$ . | 85 |
| Figura 39 – Taxas de remoção experimental e teórica, $T= 25\pm 1^{\circ}\text{C}$ , $\text{ddp} = 3,5\text{V}$ .                                | 86 |
| Figura 40 – Taxas de remoção experimental e teórica, $T= 25\pm 1^{\circ}\text{C}$ , $\text{ddp} = 3,5\text{V}$ .                                | 86 |
| Figura 41 – Taxa de redução do corante para diferentes potenciais, $T = 25\pm 1^{\circ}\text{C}$ , $0,6\text{g/L}$ de $\text{NaCl}$ .           | 87 |
| Figura 42 – Reação de 1ª ordem para $0,6 \text{ g/L}$ de $\text{NaCl}$ .  | 88 |
| Figura 43 – Reação de 1ª ordem para $1,2 \text{ g/L}$ de $\text{NaCl}$ .  | 89 |
| Figura 44 – Reação de 1ª ordem para $2,0 \text{ g/L}$ de $\text{NaCl}$ .  | 89 |
| Figura 45 – Reação de 2ª ordem para $0,6 \text{ g/L}$ de $\text{NaCl}$ .  | 90 |
| Figura 46 – Reação de 2ª ordem para $1,2 \text{ g/L}$ de $\text{NaCl}$ .  | 90 |
| Figura 47 – Reação de 2ª ordem para $2,0 \text{ g/L}$ de $\text{NaCl}$ .  | 91 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1 – Valores calculados da velocidade de alimentação do eletrólito, corrente limite, coeficiente de transferência de massa e os números adimensionais de Sherwood e Reynolds. ....   | 72 |
| Tabela 2 – Correlações dos modelos apresentados na com suas especificações, condições de aplicabilidade e referências: .....   | 75 |
| Tabela 3 – Valores obtidos no cálculo do volume de zonas mortas ( $V_d$ ), cálculo da média da distribuição de tempos de residência ( $t$ ), nos ensaios das variações de vazão de 200L/h a 600L/h , onde o volume do reator $V = 1,24 \times 10^{-3} \text{ (m}^3\text{)}$ . .... | 78 |
| Tabela 4 – Valores determinados dos momentos .....   | 81 |
| Tabela 5 – Valores determinados de: $E(\Theta)_{\text{máx}}$ , $Pe$ e $D/(\mu L)$ . ....   | 81 |
| Tabela 6 – Valores dos coeficientes do modelo de 1ª e 2ª ordens. ....  | 88 |
| Tabela 7 – Valores do consumo energético, $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ .....   | 91 |
| Tabela 8 – Comparação de Custo para diferentes processos aplicados na degradação efluentes têxteis sintéticos para uma taxa percentual de conversão média entre 90 - 95%. ....   | 93 |
| Tabela 9 – Demanda Química de Oxigênio. ....   | 94 |
| Tabela 10 – Carbono Orgânico Total, para uma $ddp = 3,5 \text{ V}$ .....   | 95 |
| Tabela 11 – COT (mg·C/L) em relação ao potencial (ddp). ....   | 95 |

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

|        |                                      |
|--------|--------------------------------------|
| ANEEL  | Agência Nacional de Energia Elétrica |
| CONAMA | Conselho Nacional do Meio Ambiente   |
| COT    | Carbono Orgânico Total               |
| DDP    | Diferença de Potencial               |
| DQO    | Demanda Química de Oxigênio          |
| DSA    | Ânodo dimensionalmente estável       |
| EPH    | Eletrodo Padrão de hidrogênio        |
| PFR    | Reator de fluxo Pistão               |

## LISTA DE SÍMBOLOS

|                                  |   |
|----------------------------------|---|
| <i>O</i>                         | Espécie Oxidada                                       |
| <i>R</i>                         | Espécie Reduzida                                      |
| <i>n</i>                         | Número estequiométrico de elétrons                    |
| <i>I</i>                         | Intensidade de Corrente Elétrica [A]                  |
| <i>F</i>                         | Constante de Faraday [96485 C · mol <sup>-1</sup> ]   |
| <i>T</i>                         | Temperatura [°C]                                      |
| <i>K<sub>d</sub><sup>g</sup></i> | Coef. médio de transferência de massa combinado [m/s] |
| <i>X<sub>r</sub></i>             | Taxa percentual de conversão [%]                      |
| <i>CE</i>                        | Consumo de energia [KW h · m <sup>-3</sup> ]          |

## SUMÁRIO

|         |  |    |
|---------|--|----|
| 1       | Introdução .....   | 16 |
| 2       | Abordagem do problema.....   | 17 |
| 3       | Objetivos .....  | 18 |
| 3.1     | Geral .....  | 18 |
| 3.2     | Específicos .....  | 18 |
| 4       | Revisão da Literatura.....   | 19 |
| 4.1     | Corantes.....  | 19 |
| 4.1.1   | Classificação dos Corantes.....  | 20 |
| 4.1.1.1 | Corantes Ácidos.....   | 20 |
| 4.1.1.2 | Corantes Reativos.....   | 21 |
| 4.1.1.3 | Corantes Diretos .....   | 22 |
| 4.1.1.4 | Corantes de Enxofre .....  | 23 |
| 4.1.1.5 | Corantes Azoicos.....  | 23 |
| 4.1.1.6 | Corante Dispersivo .....   | 24 |
| 4.1.1.7 | Corantes a Cuba.....   | 25 |
| 4.2     | Métodos de Tratamento de Efluentes.....                                    | 25 |
| 4.2.1   | Tratamentos Físicos.....   | 26 |
| 4.2.2   | Tratamentos Biológicos.....  | 26 |
| 4.2.3   | Tratamentos Químicos .....   | 27 |
| 4.2.4   | Tratamento Eletroquímico.....  | 27 |
| 4.3     | Eletrólise .....   | 28 |
| 4.4     | Eletrólise do efluente com NaCl .....                                      | 30 |
| 4.5     | Eletrodos ativos e não ativos.....   | 31 |
| 4.6     | Uso da eletroquímica em processos de degradação de efluentes têxteis ..... | 32 |
| 4.7     | Cinética da Reação Eletroquímica .....                                     | 33 |
| 4.8     | Parâmetros de controle do processo eletroquímico.....                      | 35 |

|        |   |    |
|--------|---|----|
| 4.8.1  | Intensidade da corrente elétrica.....   | 35 |
| 4.8.2  | Potência elétrica .....   | 36 |
| 4.9    | Escomanento não ideal.....  | 36 |
| 4.10   | Distribuição do Tempo de Residência (DTR).....  | 38 |
| 4.11   | Técnica Experimental Estimulo - Resposta .....  | 41 |
| 4.11.1 | Estímulo do Tipo Pulso .....  | 42 |
| 4.11.2 | Estímulo Tipo Degrau .....  | 43 |
| 4.12   | Funções adimensionais.....  | 44 |
| 4.12.1 | Ajuste de Parâmetros.....   | 45 |
| 4.13   | Modelos Uniparamétricos .....   | 45 |
| 4.13.1 | Modelo de tanques em série .....  | 46 |
| 4.13.2 | Modelo de dispersão.....  | 47 |
| 4.14   | Modelo de dispersão de pequena intensidade, ou Modelo de baixa dispersão .....          | 49 |
| 4.14.1 | Modelo de dispersão de grande intensidade, ou modelo de alta dispersão: .....           | 50 |
| 4.15   | Transporte de Massa por convecção/difusão e sua relação com a hidrodinâmica .....       | 50 |
| 4.15.1 | Transporte de Massa em células eletroquímicas .....                                     | 50 |
| 5      | Materiais e Métodos.....  | 54 |
| 5.1    | Materiais.....  | 54 |
| 5.1.1  | Reagentes .....   | 54 |
| 5.1.2  | Equipamentos .....  | 55 |
| 5.1.3  | Reator Eletroquímico .....  | 56 |
| 5.1.4  | Modelagem do reator eletroquímico tubular.....  | 58 |
| 5.1.5  | Determinação do coeficiente médio de transferência de Massa combinado ( $k_d^g$ ) ..... | 58 |
| 5.1.6  | Método da Titulação Amperômetrica .....   | 61 |
| 5.1.7  | Estudo da DTR.....  | 64 |
| 5.1.8  | Determinação da distribuição do tempo de residência.....                                | 65 |
| 5.1.9  | Análise da degradação do corante .....  | 65 |

|        |  |     |
|--------|--|-----|
| 5.1.10 | Demanda Química de Oxigênio .....  | 67  |
| 5.1.11 | Carbono Orgânico Total (TOC) .....                                       | 68  |
| 6      | Resultados e Discussões .....  | 69  |
| 6.1    | Coefficiente Médio de transferência de massa Combinado ( $k_d^g$ ) ..... | 69  |
| 6.2    | Correlação empírica do sistema .....                                     | 71  |
| 6.3    | Correlação empírica comparada com a literatura.....                      | 74  |
| 6.4    | Curva de Absorção.....   | 82  |
| 6.5    | Efeito do Fluxo.....   | 82  |
| 6.6    | Efeito da variação NaCl .....  | 83  |
| 6.7    | Taxa de degradação.....  | 84  |
| 6.8    | Efeito da variação do potencial .....                                    | 87  |
| 6.9    | Cinética da Reação.....  | 88  |
| 6.10   | Consumo de energia.....  | 91  |
| 6.11   | Demanda Química de Oxigênio (DQO).....                                   | 94  |
| 7      | Conclusões Finais .....  | 96  |
| 8      | sugestões para trabalhos futuros .....                                   | 97  |
| 9      | Referências Bibliográficas .....   | 98  |
|        | Apêndice A .....   | 104 |

## 1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil é classificada como um dos setores mais poluentes entre as diferentes atividades humanas. Em média, um milhão de toneladas de corantes são produzidos a cada ano em todo o mundo (JOVIC *et al.*, 2013), o que representa um impacto ambiental devido a geração de grandes volumes de resíduos que apresentam alta cargas de compostos orgânicos.

A cor é geralmente o primeiro contaminante a ser reconhecido nos efluentes. Uma pequena quantidade de corantes em água (10 – 20 ppm) é altamente visível e afeta a transparência da água e solubilidade do gás oxigênio de lagos, rios e outros corpos d'água. Corantes contidos nos efluentes têxteis mantêm a sua cor e integridade estrutural sob diversas condições climáticas, devido ao seu modo de persistir em condições oxidantes e redutoras de lavagem e exposição à luz.

Os efluentes têxteis possuem uma grande quantidade de sólidos dissolvidos, corantes não reagidos e outros produtos utilizados no processo de fabricação. Descargas de corantes têxteis ou produtos da sua degradação apresentam propriedades carcinogênicas e mutagênicas, para fauna e flora aquáticas por motivos de alta toxidez e efeito cumulativo.

Estes fatos, associados às exigências mais restritas de padrões de descarga de efluentes, têm levado a esforços recentes de pesquisas por métodos de tratamento mais eficientes, que tenha o objetivo degradar os compostos orgânicos tóxicos através de técnicas como: adsorção, precipitação, degradações químicas, eletroquímicas, fotoquímicas e biodegradação. Dentre esses novos processos, o eletroquímico apresenta-se como uma técnica eficaz na remoção de corantes, pois possui algumas vantagens como utilizar uma quantidade mínima de produtos químicos e não gerar resíduos. Além disso, os custos envolvidos no consumo de eletricidade são comparáveis aos preços dos produtos químicos utilizados em outros processos.

## 2 ABORDAGEM DO PROBLEMA

Efluentes provenientes da indústria de corantes ou processos envolvendo tingimento têxtil, não tratados convenientemente, antes de serem lançados em águas naturais, são capazes de atingir reservatórios e estações de tratamento de água causando sérios problemas ambientais e estéticos devido a altas cargas orgânicas provenientes dos corantes. Na classificação dos corantes, o corante vermelho ácido 88 pertence a classe de corantes que possuem o grupo Azo e se destaca por apresentar grande resistência à degradação natural, potencial carcinogênico e mutagênico.

A legislação ambiental obriga o tratamento dos efluentes antes do descarte, para evitar problemas ecológicos e toxicológicos sérios (FLECK, 2011), podendo ser destacada a Resolução CONAMA N° 237, 19 de dezembro de 1997, que cita em seu corpo de texto muitas atividades potencialmente geradoras de poluição, dentre as quais as indústrias têxteis, de vestuário, calçados e artefatos de tecidos, que apresentam como características efluentes de difícil degradação no meio ambiente. A Resolução 357/05 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) que descreve as condições e padrões de lançamento de efluentes, não fixa valores máximos para os padrões da cor. No entanto, estabelece que o lançamento não poderá mudar a característica original do corpo receptor, ou seja, visualmente não pode haver alteração aos valores máximos permitidos para o padrão de cor em cada classe do corpo hídrico. Assim buscam-se alternativas no tratamento desses efluentes que venham a reduzir a cor para que seja evidente sua reutilização.

No estudo da modelagem do reator a partir da correlação empírica obtida será relevante fazer a ampliação de escala do reator (“scale-up”), pois o reator de configuração perpendicular tem a possibilidade de proporcionar a ampliação da escala, passando de bancada para a piloto.

Em relação à distribuição do tempo de residência (DTR) este estudo permite avaliar o escoamento em um sistema podendo fornecer parâmetros para simulação em reatores, como variações em regime e otimização de reatores, possibilitando aumento de escala, identificando no reator desvios da idealidade como formação de canais preferenciais pelo reciclo de fluido, aparecimento de regiões estagnantes no reator, retromistura ou por outros fenômenos não considerados nas hipóteses dos modelos ideais. (SOUZA, 2012).

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Geral

O estudo e avaliação da eficiência de oxidação direta (eletroquímica) e indireta (química) do corante vermelho ácido 88 encontrado em indústrias têxteis da cidade de Toritama-PE usando eletrodo de óxidos-semiconduto ( $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ ), do tipo DSA (Dimensional Stable Anode ou ADE – Anodo Dimensionalmente Estável) em um reator eletroquímico de configuração perpendicular utilizando eletrodos tubulares.

#### 3.2 Específicos

O desenvolvimento do presente trabalho seguiu uma sequência metodológica baseada em seus objetivos específicos, que se encontram abaixo relacionada:

- Estudar experimentalmente a determinação do coeficiente médio de transferência de massa combinado (quando há geração de gás produzido eletroquimicamente) para diferentes vazões de alimentação.
- Realizar uma análise dimensional e propor um modelo empírico para o reator de configuração perpendicular (quando a direção do campo eletromagnético é perpendicular ao sentido da alimentação) utilizado.
- Analisar os resultados experimentais de DTR comparando-os aos modelos teóricos existentes.
- Avaliar a eficiência do processo através de ensaios a saber: espectrofotométricos nas regiões do visível; Demanda química de oxigênio (DQO) e Carbono orgânico Total (COT);
- Identificar se o processo de degradação eletroquímica do corante é regido pela transferência de carga (controle faradaico) ou pela convecção/difusão, para o reator em questão;
- Investigar a influência dos principais parâmetros operacionais, tais como: potencial de oxidação, quantidade de cloreto utilizado e fluxo de alimentação, sobre a taxa de redução da concentração do corante utilizado.

## 4 REVISÃO DA LITERATURA

A indústria têxtil tem papel de grande importância na economia de vários países, inclusive o Brasil, que é o oitavo maior fabricante de tecido no mundo, com processos industriais com alto grau de automação, e instalações menores, com processos artesanais (FRANCO, 2011).

Embora as diferenças tecnológicas entre as pequenas e grandes indústrias sejam relevantes, todas possuem um ponto em comum, utilizam: grandes quantidades de água. Estima-se que mais de 700.000 toneladas de corantes são utilizados, dos quais 15-20% são provenientes do processo de tingimento, isso faz com que a indústria têxtil seja responsável pela grande geração de resíduos, com elevada carga orgânica e forte coloração (SINGARAVADIVELA, VANITHAB e BALASUBRAMANIANB, 2012). Os efluentes destas indústrias, se não tratados convenientemente antes de serem lançados em águas naturais, pode afetar a atividade fotossintética, devido à redução da penetração de luz e também pode ser tóxico para algumas formas de vida aquática. (JOVIC *et al.*, 2013)

Os efluentes provenientes destas indústrias possuem uma ampla variedade de corantes e outros produtos tais como dispersantes, ácidos, bases, sais, detergentes, umectantes, oxidantes, entre outros. O efluente líquido final provém de águas de processo, águas de lavagem e águas de resfriamento. As águas de lavagem representam 60% a 70% do total do consumo de água. Apresentam elevados valores da demanda química de oxigênio (DQO), condutividade elétrica e normalmente são alcalinos (FLECK, 2011).

### 4.1 Corantes

O primeiro corante sintetizado através de uma técnica mais apurada foi a malveína, em 1856, por William H. Perkin. Obteve-se como produto da oxidação da anilina ( $C_6H_7N$ ) com o dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ); a partir desse momento muitos corantes orgânicos começaram a ser sintetizados em grande escala. Cerca de 10.000 são produzidos em escala industrial. Estima-se que atualmente 8.000 tipos de corantes estão disponíveis para a indústria têxtil. Essa diversidade pode ser justificada pelo fato de que cada tipo de fibra a ser colorida requer corantes com características próprias e bem definidas (ALVES, 2011).

Os corantes são substâncias orgânicas altamente estruturadas e de difícil degradação, que impregnam as fibras de substrato têxtil, reagindo ou não com o material, durante o processo de tingimento. A molécula de corante utilizada para o tingimento da fibra têxtil pode ser dividida em duas partes principais: o grupo cromóforo (estruturas aromáticas que absorvem luz visível nos comprimentos de onda entre 400 e 800 nm gerando cor) e a parte responsável pela fixação à fibra (GOMES, 2009).

Corantes azos formam o maior grupo entre os corantes sintéticos (60-70%). Seu sistema de cromóforos consiste em grupos azo (-N=N-) em associação com sistemas aromáticos e auxocromos (-OH, -SO<sub>3</sub> etc.). Estima-se que cerca de 50.000 toneladas de corantes são descarregadas a partir de indústrias de tingimento e coloração a cada ano. Os corantes podem ser fixados as fibras através de quatro tipos de ligações: ligações de Van der Waals, de hidrogênio, iônicas e covalentes. Esta fixação depende da natureza do corante e os constituintes da fibra (ROCHA, FERNANDES, *et al.*, 2011).

#### **4.1.1 Classificação dos Corantes**

Verifica-se que muitos dos grupos químicos constituintes, como exemplo, o grupo azo, é encontrado em diversas classes de corantes baseado na aplicação. Em termos de utilização na indústria têxtil, é obedecida a classificação de acordo com a aplicação dos corantes. Os grupos de corantes classificados de acordo com a fixação são apresentados a seguir.

##### **4.1.1.1 Corantes Ácidos**

Correspondem a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Estes grupos ionizáveis tornam o corante solúvel em água, sendo importantes na aplicação do corante em fibras proteicas (lã e seda) e de poliamida sintética. Esta classe de corantes possui estrutura baseada em compostos: azo, antraquinona, triarilmetano, nitro (FRANCO, 2011). Este é o tipo de corante como mostrado na Figura 1 utilizado neste trabalho para o desenvolvimento dos objetivos propostos.

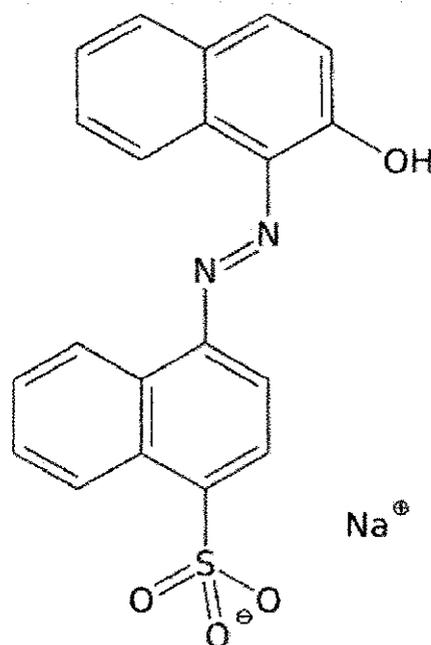


Figura 1 – Cadeia Orgânica do vermelho ácido 88. Wikipédia (2014)

#### 4.1.1.2 Corantes Reativos

São corantes que reagem com as fibras formando ligações covalentes, certificando maior estabilidade à cor e ao tecido tingido quando comparado a outros tipos de corantes. São muito aplicados devido a sua velocidade de tingimento, solidez, facilidade de operação e baixo custo de energia e possuem uma taxa de fixação de 60 a 70%. (SANTANA, 2011) Estes compostos tornam-se nocivos ao meio ambiente e são resistentes a tratamentos convencionais (ALVES, 2011).

Existem alguns fatores que interferem no processo de tingimento; a reação do grupo eletrofílico do corante reativo com a água (hidrólise) compete com a reação de fixação (formação de ligação covalente entre o corante e o substrato têxtil) (PROFETI *et al.*, 2008). O corante hidrolisado não reage com a fibra. Existem alguns tipos de corantes que possuem clorotriazilina e Sulfato-etilsulfônico ( $\text{SO}_2\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{-OSO}_3\text{H}$ ) como grupos reativos e possuem a função azo e antraquinona como grupo cromóforo, como mostrado na Figura 2.

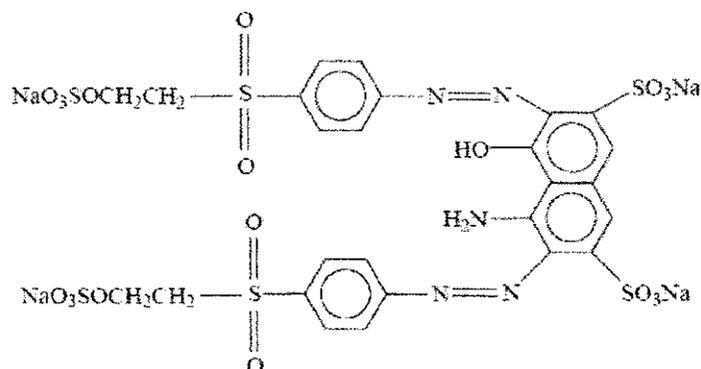


Figura 2 – Preto Reativo 5. Gomes (2009)

#### 4.1.1.3 Corantes Diretos

Diferentemente dos corantes ácidos e básicos apresentam alta afinidade por fibras celulósicas. Este grupo de corantes caracteriza-se como compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose como o algodão e a viscose, através de interação de Van der Waals, contém mais de um grupo azo (SOUZA, 2006). A afinidade do corante é aumentada pelo uso de eletrólitos, pela planaridade na configuração da molécula do corante ou a dupla-ligação conjugada que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra (MONEGO, 2007).

Segundo SILVA e ANDRADE (2013) geralmente possuem mais de um grupo azo (diazó, triazo, etc.) ou pré-transformados em complexos metálicos. A grande vantagem desta classe de corantes é o alto grau de exaustão durante a aplicação e consequentemente diminuição do conteúdo do corante nas águas de rejeito, como mostrado na Figura 3.

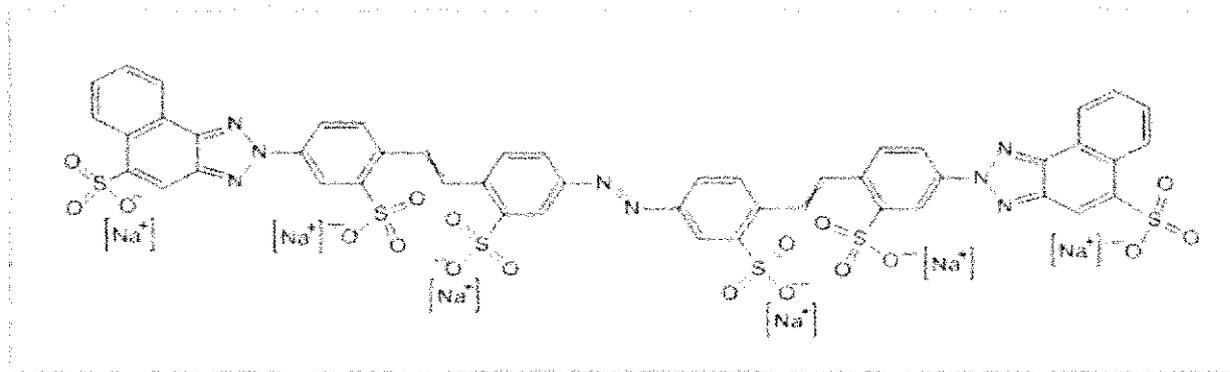


Figura 3 – Corante direto (vermelho do Congo contendo grupos diazo como grupos cromóforos). Gomes (2009)

#### 4.1.1.4 Corantes de Enxofre

São compostos macromoleculares com pontes polissulfetos ( $-S_n-$ ), insolúveis em água, em princípio são aplicados após pré-redução em banho de ditionito de sódio que lhes confere a forma solúvel. São reoxidados subsequentemente sobre a fibra pelo contato com ar. São utilizados principalmente na tintura de fibras celulósicas, conferindo cores: preto, verde oliva, azul marinho, marrom, apresentando boa fixação, associada a uma quantidade significativa de Cromo nas águas residuais (SILVA e ANDRADE, 2013; BERTAZZOLI e PELEGRINI 2002; PANIZZA et AL.,2007).

#### 4.1.1.5 Corantes Azoicos

No processo de tingimento são sintetizados sobre a fibra, por ser insolúvel em água é necessário misturar a uma substância conhecida como agente de acoplamento (e.g. naftol) que apresenta alta afinidade por celulose. A adição de um sal de diazônio ( $RN_2^+$ ) mostrado na Figura 4 , provoca uma reação com o agente de acoplamento já fixado na fibra e produz um corante insolúvel em água, podendo formar compostos tóxicos e aminas aromáticas durante o processo de tingimento (ALVES, 2011; CARDOSO, 2010; KAMMRADT.P.B, 2004).

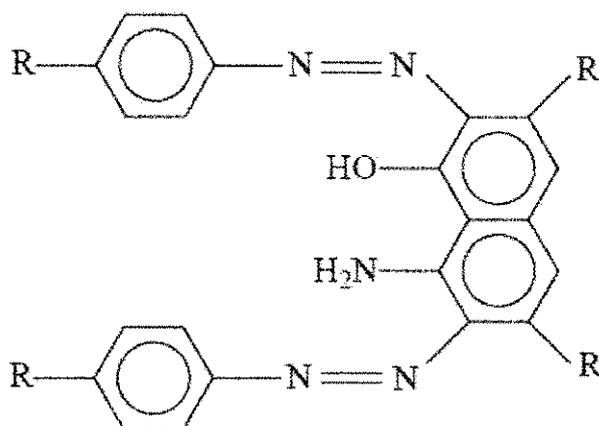


Figura 4 – Estrutura química de um corante tipo Azo. Gomes (2009)

Na sua estrutura orgânica, os corantes azóicos geralmente possuem o grupo  $-N \equiv N -$  (grupo azo). A reação do aço nitroso (*HONO*) com uma anilina  $Ar - NH_2$  origina o  $Ar - N = N +$  (ion diozônio), que rapidamente reage com outras anilinas ou fenóis originando a formação de compostos azóicos (FLECK, 2011).

#### 4.1.1.6 Corante Dispersivo

Corresponde a uma classe de corantes que são insolúveis em água, aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão (partículas de 1 a 4 micron). O grau de solubilidade de corante deve ser pequeno e bem definido o que influencia diretamente no processo e a qualidade da tintura (SINGARAVADIVELA *et al.*, 2012). No processo de tintura a presença de agentes dispersantes com longas cadeias que normalmente estabilizam a suspensão do corante facilita o contato entre o corante e a fibra hidrofóbica. Esta classe de corantes tem sido utilizada principalmente para tinturas de fibras sintéticas, tais como: acetato, celuloses, nylon, poliéster e poliacrilonitrila, como mostrado na Figura 5 (SILVA; ANDRADE, 2013; STROHER *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2014).

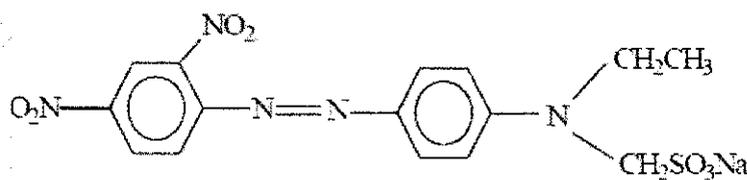


Figura 5 – Corante disperso. Gomes (2009)

#### 4.1.1.7 Corantes a Cuba

São aplicados praticamente insolúveis em água. O processo de redução do corante a cuba com ditionito em solução alcalina, origina um composto solúvel (forma leuco). Posteriormente, a subsequente oxidação pelo ar, peróxido de hidrogênio etc., regenera a forma original do corante sobre a fibra. Neste tipo de corante, o grupo carbonila pode estar situado no grupo etilênico ou em subunidades alicíclicas, onde  $\ast=1$  (índigo),  $\ast=2$  (antraquinona),  $\ast=4$  (pirantrona).

Sua maior aplicabilidade tem sido a tintura do algodão, embora às suas excelentes propriedades de fixação, outros materiais têm sido utilizados. Entretanto como a produção química de  $Na_2S_2O_4$  (hidrossulfito ou ditionito de sódio) pode causar problemas ecológicos, o custo desta classe de corantes tem um alto valor (MONEGO, 2007).

## 4.2 Métodos de Tratamento de Efluentes

Nas últimas décadas, os processos de remoção de cor de efluentes têxteis têm sido um constante desafio; pois ainda não existe um único e econômico tipo de tratamento que seja efetivamente capaz de ser empregado nas estações de tratamento capaz de eliminar totalmente o problema. Estudos têm sido desenvolvidos para aprimorar técnicas para reduzir ou mesmo eliminar as consequências impactantes dos efluentes têxteis no meio ambiente, devido à concentração de cor e alta carga orgânica. O alto grau de toxicidade destes compostos fenólicos faz com que os limites de concentração para emissão em mananciais e redes de esgoto, estabelecidos pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (Brasil, leis, decretos, etc), sejam de 0,5 ppm e 10,0 ppm, respectivamente (ROCHA, *et al.*, 2011;BERTAZZOLI e

PELEGRINI, 2002). Em geral, os processos de tratamento dos efluentes da indústria têxtil estão voltados para utilização de sistemas físico-químicos como precipitação e coagulação, seguidas de tratamento biológico, utilizando sistemas de lodos ativados. São processos caros e não são aptos a ser utilizados de forma eficaz para tratar a grande quantidade de corantes residuais nos efluentes (CARDOSO, 2010). Entre os métodos convencionais de tratamento de efluentes na remoção de corantes estão os processos físicos, químicos ou biológicos.

#### **4.2.1 Tratamentos Físicos**

O processo é caracterizado pela separação de fases (sedimentação, filtração, decantação, centrifugação, flotação), transição de fases (extração por solvente e adsorção), ou membranas seletivas (ultrafiltração, osmose reversa, hiperfiltração) torna-se importante o uso de técnicas mais modernas como os processos de separação com membranas, que estão evoluindo como uma solução promissora para muitos problemas associados aos efluentes aquosos têxteis (STROHER, *et al.*, 2012). Estas técnicas apresentam elevada eficiência na eliminação de material particulado, durante a remoção dos corantes ocorre a retenção dos mesmos porém os compostos poluentes de alta carga orgânica continuam no meio.

#### **4.2.2 Tratamentos Biológicos**

Os processos de biodegradação são os mais utilizados nas indústrias, podem ser usados para uma ampla faixa de compostos orgânicos. Utilizam microrganismos para degradar e/ou inativar os compostos poluentes, reduzindo o grau de contaminação ou mesmo descontaminando efluentes têxteis a um baixo custo (MAGDALENA, 2010; LEAL, 2013; ROYER, 2008; CATANHO *et al.*, 2006). A descoloração leva em consideração os mecanismos enzimáticos e as interações físico-químicas. Entretanto, os processos biológicos são lentos e demandam grandes áreas físicas, além de gerar produtos biodegradáveis solúveis como o lodo e resíduos celulares. Verificou-se que compostos orgânicos com alto peso molecular, presentes em alguns tipos de efluentes industriais aquosos, tendem a ser resistentes à biodegradação (ALVARENGA, 2009).

### 4.2.3 Tratamentos Químicos

Os principais processos químicos são: Precipitação, coagulação e oxidação. Na precipitação, adiciona-se um coagulante para formar um precipitado insolúvel. Isso ocorre devido a uma alteração iônica de um composto metálico. Este método permite somente a mudança de fase do efluente contaminado. A coagulação é um processo de desestabilização das partículas coloidais, onde se agrupam e são eliminadas através da floculação (ALVES, 2011).

Entre os métodos oxidativos, estão os métodos oxidativos avançados (POA'S). São processos que se baseiam na formação de agentes reativos, como radicais os quais são responsáveis por processos oxidativos (BERTAZZOLI e PELEGRINI, 2002; BORIN, 1986; COMNINELLIS e NERINI, 1995; CATANHO *et al.*, 2006). Em alguns efluentes, a ação de agentes intermediários como hipoclorito e ( $OH^*$ ) representa a única forma de degradar o poluente orgânico e mineraliza-lo. De acordo com a composição química, nível de concentração e carga orgânica usa-se os (POA'S) como: a oxidação Fenton, oxidação fotoquímica ou eletro-oxidação indireta através da ( $OH^*$ ) produzida pela decomposição da água (SANTANA, 2011). Neste trabalho, centralizamos nossa atenção somente no tratamento de efluentes têxteis através do método eletroquímico.

### 4.2.4 Tratamento Eletroquímico

Ao longo dos últimos anos, as técnicas eletroquímicas foram desenvolvidas com especial interesse para as águas residuais. No que diz respeito as técnicas eletroquímicas utilizadas para a remoção de corante, estas podem ser classificadas como: eletrocoagulação, eletro-oxidação indireta com oxidantes fortes (electro-oxidação com cloro ativo, eletro-Fenton), e métodos eletroquímicos foto-assistida (fotoeletro-Fenton, fotoeletrocatalise) (JOVIC *et al.*, 2013; BARONI, 2010; CARDOSO, 2010; COMNINELLIS e NERINI, 1995).

Este tipo de processo fundamenta-se na aplicação de um potencial capaz de oxidar ou reduzir a molécula de interesse. Neste processo o radical hidroxila  $OH^*$  é produzido eletroquimicamente em uma reação anódica, diretamente da água que esta sendo tratada, sem a necessidade de obtenção de substancias químicas. Neste caso o elétron é o principal reagente e age como um “reagente limpo”, evitando o uso de outros compostos químicos que podem ser tóxicos. Dentre as vantagens a se considerar nos processos eletroquímicos, destacam-se (ALVES, 2011):

**Eficiência de energia:** Em geral, funciona à temperatura ambiente quando comparada a outros processos equivalentes não eletroquímicos. Os potenciais podem ser controlados, os eletrodos e células são construídos de forma a minimizar as perdas de energia frente à má distribuição de corrente, quedas de corrente e reações laterais. Através do controle desses parâmetros, possibilita a automação de plantas piloto de automação.

**Versatilidade:** Esses processos podem lidar com muitos poluentes e tratar quantidades de microlitros para milhões de litros. Os processos eletroquímicos muitas vezes têm temperatura mais baixa e os requisitos de pressão são menos rigorosos em relação aos da nano-eletroquímica. Como consequência, volatilização e descarga de resíduos não reagidos é evitado.

**Receptividade à automação:** As variáveis elétricas usadas em processos eletroquímicos ( $I$ ,  $V$ ) são particularmente adequados para aquisição de dados facilitando, automação de processos e controle. O principal inconveniente deste processo é o seu elevado custo operacional devido ao elevado consumo de energia. Além disso, o potencial para a formação de compostos orgânicos clorados durante a oxidação indireta por cloro ativo tem de ser considerado. Além disso, a fim de aplicar esta tecnologia, o efluente tem de ser condutora. Infelizmente, nem todos os fluxos de resíduos que têm de condutâncias suficientes e a adição de um eletrólito pode ser necessário. Além disso, a incrustação do eletrodo pode ocorrer devido à deposição de material no eletrodo.

Os sistemas podem ter área substancialmente menor. Associada a outros processos como o tratamento biológico, pode ser utilizado como pré ou pós-emergente no tratamento dos efluentes (ALVES, 2011).

### 4.3 Eletrólise

No tratamento eletroquímico, a eletrólise pode ser direta ou indireta e podem ser utilizadas separadamente em diferentes reatores ou combinados em um mesmo reator. A oxidação anódica pode ocorrer por troca de elétrons entre a superfície do eletrodo e a substância orgânica ou pela formação de espécies eletroativas oxidantes formadas no ânodo. Estas são as formas direta e indireta de oxidação eletroquímica. Se a oxidação direta não for efetiva, existe a possibilidade do uso de espécies oxidantes fortes, geradas eletroquimicamente na superfície do eletrodo, como é o caso do cloro (BERTAZZOLI e PELEGRINI, 2002).

O desprendimento de oxigênio ocorre em certos potenciais, e a oxidação indireta é o principal processo de transferência de átomos de oxigênio para o material que deve ser oxidado. Ocorre a formação de radicais hidroxilas ( $OH^*$ ), que é um intermediário de reação de desprendimento do oxigênio, que adsorve fisicamente na superfície do eletrodo. Quando o cloro é adicionado à água ocorre hidrólise, com formação do ácido hipocloroso (FENG, SMITH e BOLTON, 2007).

A Figura 6 é um mecanismo proposto por Comninellis adaptado para o cloro, este mecanismo tem como princípio a natureza do material eletrodico e a oxidação das substâncias orgânicas, ocorrendo de forma simultânea ao desprendimento de oxigênio. Os radicais hidroxilas são produzidos no anodo pela descarga de  $H_2O$  (eletrólise anódica) (COMNINELLIS e NERINI, 1995).

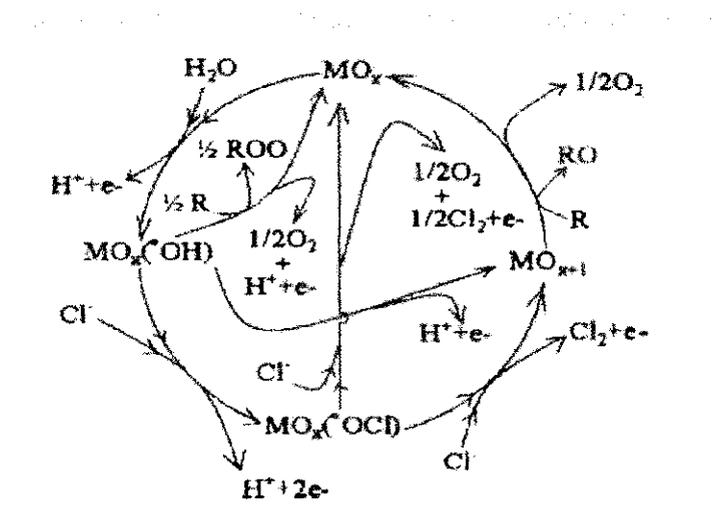
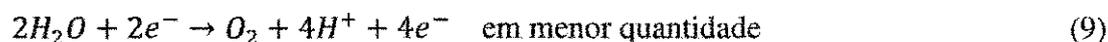


Figura 6 – Esquema de oxidação eletroquímica dos poluentes orgânicos em presença de íons cloreto. Comninellis e Nerini (1995)

A oxidação anódica pode ocorrer por troca de elétrons entre a superfície do eletrodo e a substância orgânica ou pelas espécies eletroativas oxidantes formadas no ânodo como na Equação (1). O cloro reage formando ácido hipocloroso Equação (3), que se dissocia em hipoclorito ( $E_0 = 0,90V \text{ X NHE}$ ), atuando como agente oxidante na degradação do efluente Equação (5). Sendo que a distribuição das espécies  $HOCl$  e  $OCl^-$  é altamente dependente do pH da solução. Com um  $pK_a$  de 7,5 a 25°C, em soluções de que apresentem um pH abaixo de 5, a espécie predominante de cloro livre é o  $HOCl$  (99%), para valores de pH acima de 10, a

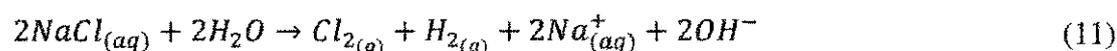
No ânodo, as reações de oxidação, que podem ocorrer nesse meio são:



No cátodo, a reação de redução, que podem ocorrer na presença de cloreto de sódio, será, Equação (11).



**Reação Global:**



#### 4.5 Eletrodos ativos e não ativos

Levando se em conta a degradação de espécies orgânicas utilizando-se de eletrodos dimensionalmente estáveis, estes podem ser classificados como eletrodos ativos ou não ativos, dependendo da sua composição química. Os eletrodos ativos promovem uma oxidação seletiva, enquanto que os eletrodos não-ativos levam a uma completa oxidação do composto orgânico (PROFETI e SERVAT, 2008). Os eletrodos ativos (Pt, aço inox) apresentam em sua constituição metais que não estão completamente oxidados, proporcionando variações em suas estruturas durante o processo eletroquímico. Ao ocorrer a polarização, ocorre a formação de óxidos superiores (MO), proveniente da interação entre o eletrodo (M) e os radicais ( $OH^{\bullet}$ ). Estes óxidos atuam na degradação dos compostos orgânicos, de forma seletiva, porém, sua eficiência é menor do que os radicais ( $OH^{\bullet}$ ). Estes eletrodos apresentam baixo sobrepotencial para a reação de desprendimento do oxigênio de acordo com a reação:

Os radicais hidroxilas irão reagir e formar os superóxidos  $MO_{x+1}$  sobre os sítios ativos do Óxido  $MO_{x+1}$  de acordo com a equação:



O superóxido absorvido oxidará então as moléculas orgânicas de acordo com a equação:



A espécie  $MO_{x+1}$  também será responsável pela formação de oxigênio:



Em se tratando dos eletrodos não-ativos, eles atuam como doadores de elétrons e não sofrem modificações durante o processo eletroquímico. Como  $SnO_2$ ,  $Pb_2$  e o eletrodo de diamante dopado com boro. Todos apresentam uma fraca interação com os radicais hidroxila adsorvidos e, portanto, necessitam de um alto sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio (HU, 2008). Para o caso do presente trabalho o Anodo dimensionalmente estável necessita de um sobrepotencial para a reação de desprendimento de cloro.

#### 4.6 Uso da eletroquímica em processos de degradação de efluentes têxteis

Segundo ZHANG (2014), a oxidação eletroquímica indireta, tem sido um método alternativo para a descontaminação de efluentes com corantes. Em seu trabalho ele usou o ânodo  $Ti/RuO_2 - Pt$  para degradar o corante ácido Laranja 7 (AO7) de corante sintético. Os resultados mostram que, na presença de íons de cloreto, o cloro ativo eletrogerado desempenha um papel importante no tratamento de águas residuais de corante. Todos AO7 e 79,48% de TOC foram removidos no prazo de 4 horas, na presença de 0,001 M de  $NaCl$  a uma densidade de corrente de  $10mA/cm^2$  e  $pH = 6,8$ .

Em outra proposta foi realizada a degradação de corantes reativos através da oxidação eletroquímica gerando cloro in situ. Para a geração do cloro in situ na solução do corante, utilizou-se o ânodo dimensionalmente estável baseado em titânio. As soluções dos corantes reativos ( $100 mg \cdot L^{-1}$ ) mostraram uma remoção completa da cor em uma concentração de eletrólito suporte  $1,5g \cdot L^{-1}$  de  $NaCl$  e densidade de corrente ( $36,1 mA \cdot cm^{-2}$ ). A demanda de oxigênio químico (DQO) foram 39,5 a 82,8% e as remoções de carbono orgânico total (COT) foram de 11,3 a 44%, respectivamente, para corantes de reativos diferentes. Verificaram que a taxa da degradação foi afetada pela temperatura da reação, pela densidade atual, pela

concentração do NaCl e pela concentração inicial do corante. No entanto, o pH inicial da solução do corante que variou de 4,3 a 9,4 não mostrou efeito significativo na descoloração. Após 120 minutos 32,8% do COT foi obtida para soluções de 200 mg·L<sup>-1</sup> eletrólise utilizando a concentração do NaCl de 4g/L e densidade de corrente 72,2 mA·cm<sup>-2</sup> (RAJKUMAR e KIM, 2006).

Segundo SENDHIL e MUNISWARAN (2012), realizaram em seu trabalho uma oxidação eletroquímica da solução aquosa sintética corante verde ácido V. Foi investigada em um reator tubular de fluxo utilizando Ti/RuO<sub>2</sub>IrO<sub>2</sub>TiO<sub>2</sub> como elétrodos em meio eletrólito de NaCl. Estudaram a influência da taxa de fluxo do efluente, a concentração inicial de corante e a densidade de corrente na redução de cor e de remoção de DQO e o consumo de energia calculada. Verificam a percentagem de redução na DQO e a remoção da cor foi encontrada para ser o máximo (80% a 100%) a uma taxa mínima de fluxo de 10 LPH e a densidade máxima de corrente de 2,5A/dm<sup>2</sup> para todas as soluções de efluentes de diferentes concentrações iniciais. Uma taxa de fluxo de 30 LPH e densidade de corrente de 1,5A/dm<sup>2</sup> mostraram ser ótimos para a redução do consumo de energia.

#### 4.7 Cinética da Reação Eletroquímica

O estudo da velocidade de degradação eletroquímica é importante, pois permite contribuir para o dimensionamento de um reator para um sistema piloto de tratamento. No processo de oxidação indireta, a taxa de remoção é proporcional à concentração de poluentes orgânicos (carbono) e da concentração de cloro, pois a mesma gera o hipoclorito como forte agente oxidante. A velocidade de degradação é dada pela Equação (15).

$$\frac{-d[C]}{dt} = K[C] \cdot [Cl_2] \quad (15)$$

À medida que o tempo passa a concentração de cloro (e hipoclorito) permanece constante durante todo o processo eletroquímico. Assim a equação poderá ser escrita como uma cinética de primeira ordem:

$$\frac{-d[C]}{dt} = K'[C] \quad (16)$$

Para uma reação de 1ª ordem, a relação entre a concentração de uma espécie e o tempo é dada por:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -K'[t] \quad (17)$$

Se a curva de redução da concentração dos poluentes, seguir a lei de velocidade para uma reação de 2ª ordem, então:

$$\frac{-d[C]}{dt} = K'[C]^2 \quad (18)$$

A solução para a equação derivada:

$$\frac{1}{[C_t]} = \frac{1}{[C_0]} + K[t] \quad (19)$$

Para uma cinética de 1ª ordem tangente  $\ln[C]_t/[C]_0$  em função do tempo, fornece o valor da constante de velocidade,  $K$ , logo  $C_0$  é a concentração inicial do efluente em (ppm) e  $C_t$  é o valor da concentração de acordo com o tempo (ALVES, 2011).

Para verificar se o modelo segue a cinética de degradação por regime difusional ou faradaico, foi determinado o  $K_d^g$  (coeficiente de transferência de massa combinado) através da Equação (22). Utilizou-se a equação deduzida de um balanço de massa para um reator de fluxo pistão (PFR) com recirculação contínua, encontrada na literatura (WALSH, 1993). Expressa a taxa de remoção teórica sob-regime de controle difusional, como mostra a Equação (20).

$$X_A^{PFR} = 1 - \frac{C_t}{C_{t0}} = 1 - \exp\left\{-\frac{t}{\tau_r}\left[1 - \exp\left(-\frac{K_d^g \cdot A}{Q_v}\right)\right]\right\} \quad (20)$$

Para se determinar o coeficiente de transferência de massa combinado num sistema onde na eletrólise ocorra produção de gás, devem-se coletar amostras da solução de Ferri/Ferro antes e depois da eletrólise, e através do método experimental de titulação

amperométrica, determinou-se a concentração da amostra inicial e final, aplicando o valor da variação de concentração na equação calculou-se a corrente limite pela Equação (21) e a partir desse valor encontra-se o coeficiente de transferência de massa, utilizando a Equação (22) (WALSH, 1993):

$$I_d^g = \frac{n \cdot F \cdot \Delta C \cdot V_c}{t} \quad (21)$$

Onde:

$I_d^g$  = Intensidade de corrente limite difusional na presença de bolhas de gás (A);

$n$  - número de elétrons envolvidos na reação;

$F$  - constante de Faraday ( $C/mol^{-1}$ );

$\Delta C$  - variação de concentração do íon ferricianeto ( $mol/m^3$ )

$V_c$  - Volume do compartimento Anódico ( $m^3$ );

$t$  - tempo de eletrólise (s);

$$\overline{K_d^g} = \frac{I_d^g}{n \cdot F \cdot A \cdot \bar{C}} \quad (22)$$

$\overline{K_d^g}$  - coeficiente médio de transferência de massa combinado com a influência fluidodinâmica em presença de gás ( $m/min$ );

$\bar{C}$  = concentração média do ferricianeto entre o início e o final da eletrólise ( $mol \cdot m^{-3}$ );

#### 4.8 Parâmetros de controle do processo eletroquímico

O controle de parâmetros operacionais tais como potência elétrica, PH do meio, intensidade da corrente elétrica têm como objetivo otimizar o rendimento de um processo eletroquímico.

##### 4.8.1 Intensidade da corrente elétrica

A corrente elétrica consiste na quantidade de carga que flui a cada segundo através de um circuito. A unidade correspondente à corrente elétrica é o ampère (A). Uma corrente de

1A corresponde a uma corrente de  $1C \cdot s^{-1}$ . A corrente vai determinar a quantidade de espécies químicas que serão oxidadas. Uma corrente elevada pode significar perda de potência, pois parte se dissipará como energia térmica pela solução (HARRIS, 2005). Através de estudos verificou-se que a densidade maior que  $27A \cdot m^{-2}$ , ocorre a formação de bolhas de hidrogênio em excesso, essas bolhas próximas à superfície do cátodo poderão impedir a aproximação das espécies junto à superfície do eletrodo e diminuem a velocidade da redução. Isto pode ser evitado pelo controle da corrente, pela agitação da solução ou pela inversão dos polos dos eletrodos.

#### 4.8.2 Potência elétrica

De acordo com a lei de Faraday, a passagem da corrente elétrica está diretamente relacionada com a energia consumida durante a reação e com a quantidade de espécies oxidadas ou reduzidas, a potência elétrica está diretamente relacionada com os custos operacionais. A potência é o trabalho realizado por unidade de tempo, representada pela equação seguinte:

$$P = U \cdot I \quad (23)$$

Onde:

I é o valor instantâneo da corrente (Ampère);

U é o valor instantâneo da tensão (Volts);

P é o valor da potência (Watts).

Neste capítulo abordaremos alguns fundamentos de escoamento fora da idealidade, curva de distribuição do tempo de residência, métodos experimentais de estímulo e resposta, modelos matemáticos mais utilizados na caracterização hidrodinâmica em reatores.

#### 4.9 Escoamento não ideal

Com o objetivo de caracterizar e classificar o reator entre os modelos apresentados na literatura (LEVENSPIEL, 2000) a distribuição do tempo de residência no reator estudado,

- **Retromistura:** Ocorre quando porções do fluido apresentam direção contrária ao fluxo principal no interior do equipamento;
- **Reciclo:** Ocorre quando parcelas do fluido são recirculadas para entrada ou para o interior do fluido;
- **Escoamento preferencial:** Ocorre quando grandes quantidades de elementos do fluido escoam através do equipamento em tempo menor que outros;

A partir das curvas de distribuição de tempo de residência (DTR) e análise de parâmetros calculados a partir de dados experimentais é possível detectar alguns desses fenômenos.

#### 4.10 Distribuição do Tempo de Residência (DTR)

Elementos de fluidos que percorrem diferentes caminhos no reator podem gastar tempos diferentes para passarem através do recipiente. A distribuição destes tempos para a corrente que deixa o recipiente é chamada distribuição do tempo de residência (DTR) do fluido. Este é um parâmetro fundamental na caracterização de reatores e serve como um parâmetro quantitativo para avaliação de desempenho no tratamento do efluente (PEGORARO, 2012).

A função distribuição tempo de residência  $E(t)$  descreve quantitativamente quanto tempo diferentes elementos de volume de fluido permanecem no reator. Para injeção em pulso, considerando um sistema no qual apenas o fluxo (isto é, sem dispersão) seja responsável pelo arrastamento de material através do reator, a função  $E(t)$  é definida conforme a Eq. (24 ).

$$E(t) = \frac{v(t) \cdot C(t)}{\int v(t) \cdot C(t)} \quad (25)$$

Em que:

$C(t)$ : Concentração da saída do Reator;

$v(t)$ : Vazão volumétrica

Como geralmente a vazão volumétrica é constante:  $v(t) = Q$ ,  $E(t)$  pode ser expressa pela Equação (26).

$$E(t) = \frac{c(t)}{\int_0^{\infty} c(t).dt} \quad (26)$$

Com base na Equação (27), como o denominador representa a quantidade total de traçador alimentado, vale a propriedade:

$$\int_0^{\infty} E(t).d(t) = 1 \quad (27)$$

Para a completa descrição de uma distribuição, três momentos são geralmente usados. O primeiro é a média da distribuição de tempos de residência, definido pela Equação (28).

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} t.E(t)dt}{\int_0^{\infty} E(t)dt} = \int_0^{\infty} t.E(t)dt \quad (28)$$

A média da distribuição de tempos de residência ( $\bar{t}$ ) é igual ao tempo espacial ou tempo médio de residência ( $\tau = \frac{V}{Q}$ ) somente para sistemas fechados, isto é, sem dispersão (FOGLER, 1999).

O segundo momento, Equação (29), é a variância da distribuição. A magnitude desse momento é um indicador de espalhamento da distribuição. Quanto maior este momento, maior é a dispersão na distribuição e maior é o desvio da idealidade em relação a um sistema de escoamento ideal pistonado (plug-flow).

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 . E(t)dt \quad (29)$$

O terceiro momento (skewness), Eq.(30), também calculado a partir da média, é relacionado à torção :

$$S^3 = \frac{1}{\sigma^{\frac{3}{2}}} \int_0^{\infty} (t - \bar{t}) E(t)dt \quad (30)$$

O terceiro momento é uma medida de simetria de dados da distribuição de probabilidade de uma variável. Uma curva normal apresenta o terceiro momento igual a "0", daí a utilidade desta medida para comparar outras distribuições com uma gaussiana ou

normal. Uma medida negativa indica que a cauda da distribuição é mais longa e uma medida positiva indica que a cauda positiva da distribuição é mais curta.

As DTRs para os reatores ideais e exemplos típicos de perfis de escoamento que apresentam desvios da idealidade causados pelos fenômenos descritos no item 4.9 (escoamento não ideal) e exemplificados na Figura 7.

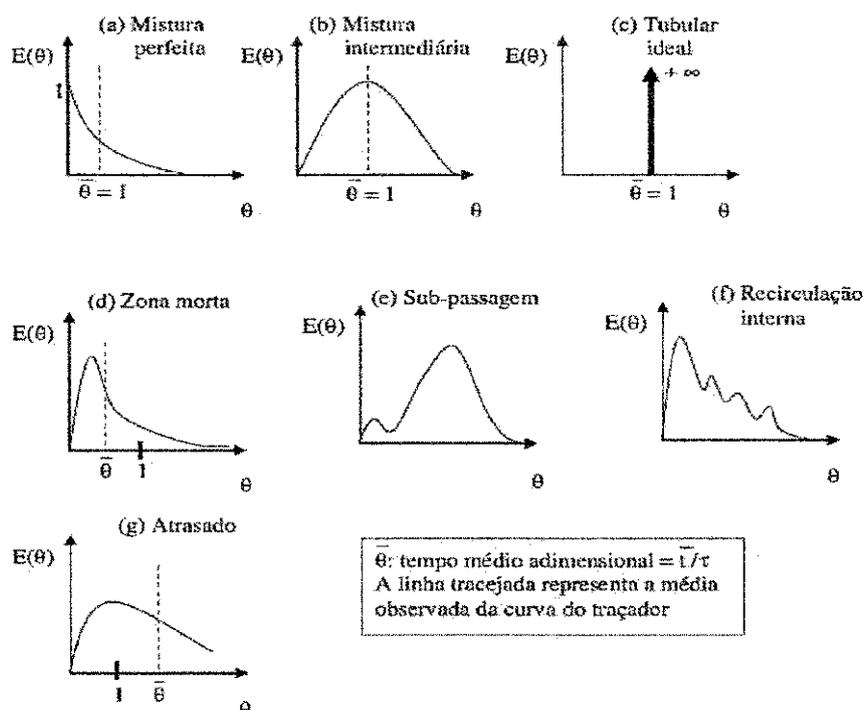


Figura 7 – Representações esquemáticas de  $E(\theta)$  para a injeção de um pulso perfeito. (Adaptado de Levenspiel (1926)).

Para descrever reatores não ideais geralmente são usados três conceitos como: qualidade de mistura, distribuição do tempo de residência no sistema e o modelo para descrever o sistema. No caso de reatores reais, padrões de fluxos não ideais existem, resultando em contato ineficaz e conversões mais baixas em relação aos reatores ideais. A não idealidade pode ser contabilizada utilizando resultados de macro-mistura (DTR) e de micro-mistura (micro-escala para prever conversões em reatores não ideais).

A DTR fornece o tempo que os diversos elementos dos fluidos permanecem no reator, porém não informa sobre a troca de matéria entre os elementos do fluido ( por exemplo, mistura). Na figura 8, a curva F é obtida quando aplica-se um estímulo do tipo degrau, não é manipulada diretamente para a obtenção dos dados hidrodinâmicos do reator. Na prática, a curva F é transformada na curva DTR (curva E), gerando uma resposta idêntica à obtida quando a injeção se dá na forma de pulso.

Para que as funções E e F sejam relacionadas adequadamente é necessário que a concentração de saída do reator com a concentração na corrente de entrada por meio da integral de revolução.

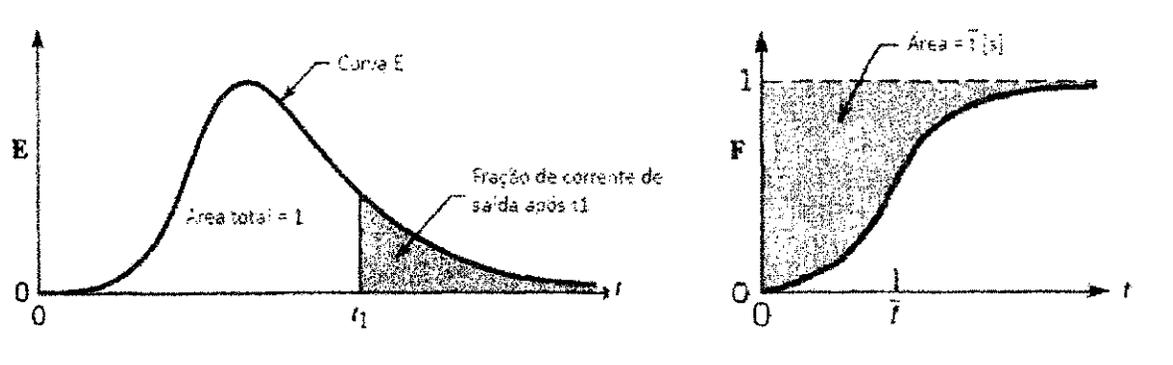


Figura 8 – Distribuição da curva E em relação ao tempo, à esquerda, e distribuição da curva F em relação ao tempo, à direita. Souza (2012)

#### 4.11 Técnica Experimental Estimulo - Resposta

A Figura 9, apresenta as curvas de concentração típicas na entrada e na saída do reator para tipo de injeção em pulso e em degrau. O degrau positivo, ou seja, a concentração de traçador é aumentada no tempo zero, é geralmente mais fácil de ser realizado do que o teste em pulso e tem a vantagem adicional de que a quantidade total de traçador, alimentada durante o período de teste, não precisa ser conhecida. (FOGLER, 2002).

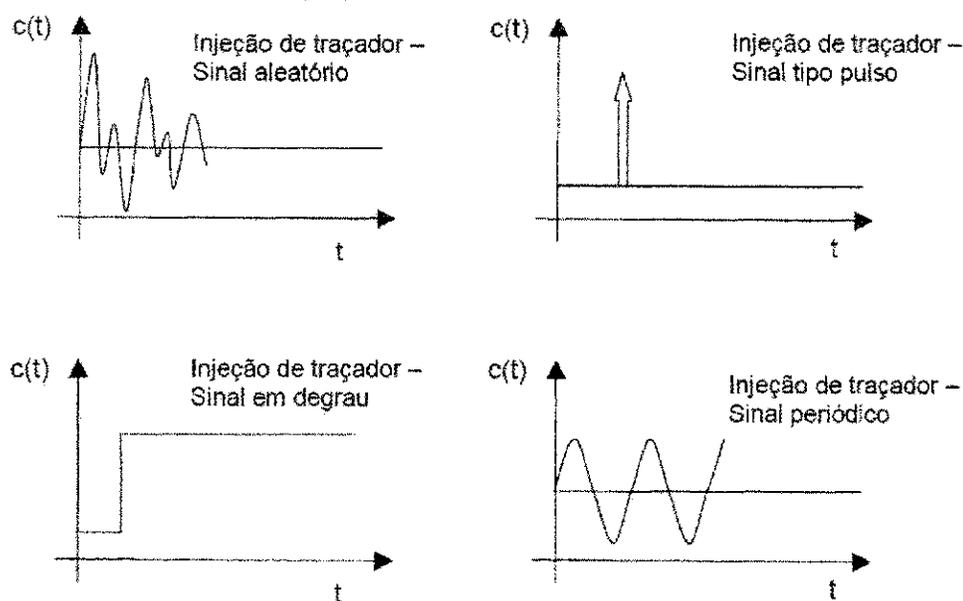


Figura 9 – Representação esquemática de alguns tipos de injeção que podem ser utilizados no método estímulo-resposta. Pegoraro (2008).

Para o estudo em questão, nos ateremos somente à injeção tipo pulso por ser mais simples de ser aplicada, além de atender de forma plenamente satisfatória ao que se propõe este trabalho.

#### 4.11.1 Estímulo do Tipo Pulso

Para que esse estímulo seja desenvolvido, uma quantidade de traçador é injetada de uma só vez na corrente de alimentação do reator, em um tempo o mais curto possível (FOGLER, 2002). Dessa maneira a concentração do traçador na corrente efluente é medida ao longo do tempo, obtendo-se a denominada curva C, que relaciona a concentração com o tempo como representado conforme a Figura 10.

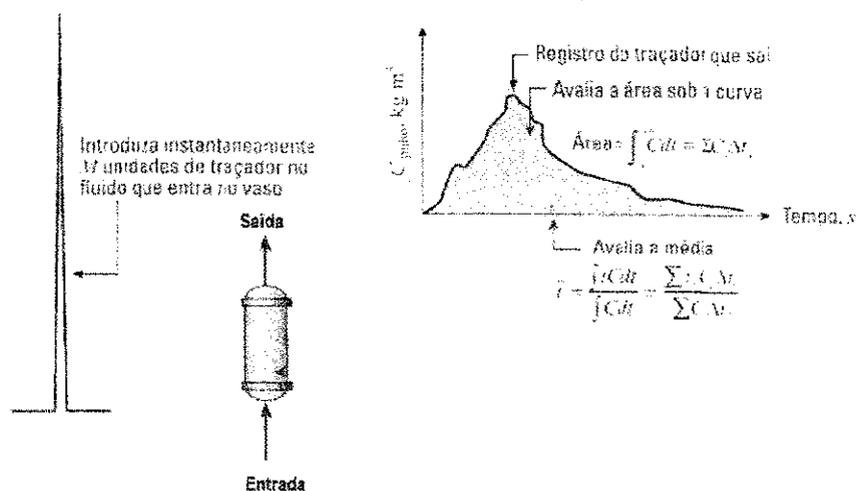


Figura 10 – Representa esquematicamente o estímulo tipo pulso aplicado na entrada de um sistema e sua resposta obtida. (LEVENSPIEL, 2000).

#### 4.11.2 Estímulo Tipo Degrau

Durante o experimento é introduzido uma corrente de solução de traçador na alimentação. A curva resposta será crescente até que se atinja a concentração de traçador aplicada. Na sequência, a Figura 11 representa graficamente a concentração pelo tempo para um estímulo tipo degrau ideal.

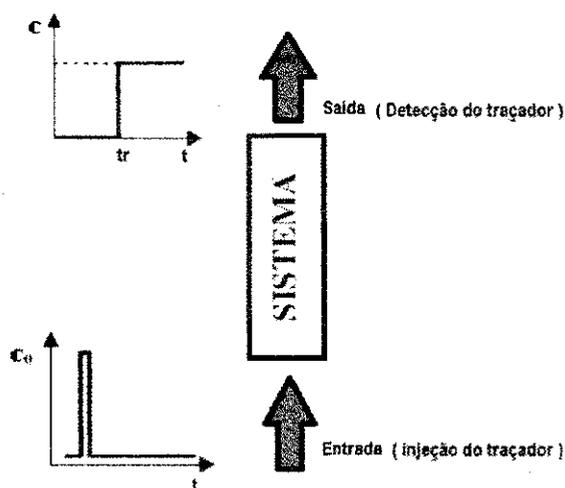


Figura 11 – Esquema para um estímulo degrau ideal.

Pegoraro (2012)

Na prática não se consegue um pulso ideal, mas para fins práticos é apenas necessário que o tempo de injeção seja insignificante perante o tempo de residência médio do tempo em estudo.

Os principais métodos usados para analisar as respostas desses experimentos são o ajuste da Curva no Domínio do Tempo, ajuste da Curva no Domínio de Laplace e método dos momentos. O método de ajuste da curva no domínio do tempo é baseado na combinação dos dados experimentais  $A$  versus  $t$  com a curva teórica  $A(t)$  para determinação dos valores de vários parâmetros. A maior desvantagem é que a solução analítica para  $A(t)$  não é sempre possível ou muito complexa para ser usada convenientemente. No método de ajuste da curva no domínio de Laplace, parte da definição da transformada de Laplace de  $A(t)$ , como apresentado abaixo:

$$A(s) = \int_0^{\infty} e^{-st} A(t) dt \quad (31)$$

Onde  $s$  é a transformada variável. Assim, a transformada de Laplace  $A(s)$  da curva resposta pode ser determinada pela avaliação da integral na equação numericamente para  $s > 0$ , para valores discretos de  $s$ . No método dos momentos através dos momentos das DTRs do sistema é possível ter acesso ao tempo de residência médio e a variância. Os momentos centrados em relação à média

#### 4.12 Funções adimensionais

O objetivo de utilizar uma função de distribuição adimensionalizada é que as características do escoamento dentro de reatores de diferentes tamanhos podem ser comparadas diretamente. Neste caso o tempo adimensional  $\theta$  é medido em termos do tempo médio de residência, conforme Equação (32) (FOGLER, 2002; LEVENSPIEL, 2000).

$$\theta = \frac{t}{t_m} \quad (32)$$

A função adimensional de  $E(\theta)$  pode ser expressa conforme Equação (33) e um exemplo está apresentado na Figura (12).

$$E(\theta) = t_m \cdot E(t) \quad (33)$$

Relacionando a equação (34) com (35) obtém-se a Equação (36).

$$\int_0^{\infty} E(t) \cdot dt = \int_0^{\infty} E_{\theta}(\theta) d\theta = 1 \quad (34)$$

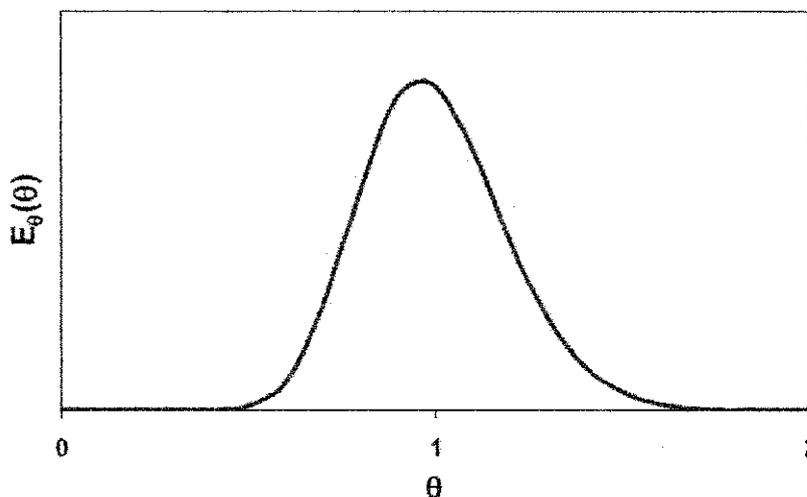


Figura 12 – Distribuição do tempo de residência adimensionalizada.  
Levenspiel (2000)

#### 4.12.1 Ajuste de Parâmetros

Através da minimização do erro quadrático entre os valores experimentais e teóricos podemos obter o ajuste dos parâmetros de um modelo matemático de DTR.

$$\sum \text{erro}^2 = \min \left[ \sum_i^n w_i (E_{\text{exp},i} - E_{\text{modelo},i})^2 \right] \quad (35)$$

Em que  $w_i$  é o peso do ponto  $i$  no ajuste da curva  $E$ ,  $E_{\text{exp}}$  é a curva de DTR obtida experimentalmente e  $E_{\text{modelo}}$  é a curva do modelo estudado.

#### 4.13 Modelos Uniparamétricos

São modelos matemáticos usados para caracterizar o escoamento em recipientes. Serão abordados os modelos mais simples largamente utilizados.

Reatores com pequenos desvios do escoamento tubular e leitos empacotados podem ser representados pelos modelos de tanques em série e dispersão. A vantagem do modelo de dispersão é que todas as correlações para escoamento em reatores reais usam esse modelo, no entanto, o modelo de tanques em série é simples, pode ser usado com qualquer cinética e pode ser estendido para qualquer arranjo de compartimentos, com ou sem reciclo. (LEVENSPIEL, 1962).

#### 4.13.1 Modelo de tanques em série

O modelo de tanques em série é simples, pode ser usado com qualquer cinética pode também ser usado para qualquer arranjo de compartimentos sem ou com reciclo, pode representar um reator tubular real e pode ser utilizado sempre que o modelo de dispersão for utilizado (LEVENSPIEL, 2000).

Esse modelo considera o escoamento através de uma sequência de N tanques de mistura perfeita (CSTR). Para este modelo o parâmetro é o número de tanques N. A curva DTR para este modelo é apresentada na forma dimensional através da Equação (38) (LEVENSPIEL, 2000).

A equação mostra o ajuste para o modelo de n-reatores de mistura perfeita em série.

$$E_{\theta}(\theta) = N \frac{(N\theta)^{N-1}}{(N-1)!} e^{-N\theta} \quad (36)$$

A equação fornece o número de tanque de mistura perfeita em série é calculada pela Equação (37) .

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{1}{N} \quad (37)$$

Com o aumento do número de tanques em série, a variância decresce. Para N elevado, a curva DTR torna-se cada vez mais simétrica e aproxima da curva normal (Gaussiana), característica de escoamento tubular. Comparando as variâncias das curvas C é possível

relacionar os modelos da dispersão e de tanques em série. Para pequenos graus de mistura,  $N > 10$ , o uso de variâncias iguais fornece uma forma exata para comparar os modelos. (SOUZA, 2012).

#### 4.13.2 Modelo de dispersão

Esse modelo é utilizado para representar pequenos desvios do escoamento pistonado e de outros padrões de fluxo não ideal em sistemas tubulares. A dispersão longitudinal por sua vez, indica se no reator ocorre grande ou pequena dispersão no escoamento hidrodinâmico. O parâmetro de mistura axial ou longitudinal de fluidos em escoamento pode algumas vezes ser caracterizado por um único parâmetro,  $D$ , conhecido como coeficiente de dispersão axial ou longitudinal. Este parâmetro é análogo ao coeficiente de difusão molecular da Lei de Fick como apresentado na Equação (38) (LEVENSPIEL, 2000).

$$J_{A,z} = -D_{A,B} \frac{dC_A}{dz} \quad (38)$$

Considerando além do fenômeno de difusão molecular, também o transporte convectivo e sem reação química, a Equação (39) assume a seguinte forma.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} + U \frac{\partial C_A}{\partial z} \quad (39)$$

Onde o transporte convectivo é representado pelo termo  $U \frac{\partial C_A}{\partial z}$ .

O fenômeno da dispersão axial pode ser descrita matematicamente pela seguinte equação diferencial parcial:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \quad (40)$$

Onde  $D$  é o coeficiente longitudinal ou axial de dispersão, parâmetro que caracteriza o grau de mistura durante o escoamento;  $u$  é a velocidade específica do escoamento e  $L$  é o comprimento do reator. Para tomar a forma adimensional faz-se a introdução das seguintes variáveis:

$$Z = \frac{u}{L} \quad \text{e} \quad \theta = \frac{t}{\tau} \quad (41)$$

Substituindo a equação diferencial parcial acima, tem-se:

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \left( \frac{D}{u.L} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \frac{\partial C}{\partial Z} \quad (42)$$

Na qual  $\left( \frac{D}{u.L} \right)$  representa o número de dispersão axial, que pode também medir a extensão da dispersão. Assim, se  $\left( \frac{D}{u.L} \right)$  tende a zero, a dispersão é desprezível, e isto é, característico do escoamento tubular. Se o termo  $\left( \frac{D}{u.L} \right)$  tende a valores muito grandes ( $> 0.2$ ) essa dispersão é grande e o escoamento é essencialmente de mistura. Vale ressaltar que o número de dispersão é o inverso do número de Peclet, ou seja, a relação entre a velocidade de transporte por convecção e a velocidade de transporte por difusão ou dispersão, como apresentado abaixo:

$$Pe = \frac{uL}{D} \quad (43)$$

É necessário definir se o sistema é aberto ou fechado, uma vez que as condições de contorno estabelecidas levam a conclusões diferentes. Assim, o sistema fechado é aquele no qual o fluido entra ou sai apenas por escoamento tubular, portanto com um perfil de velocidade plano. Não se permite na entrada ou na saída do recipiente variação de velocidade, ocorrência de difusão ou turbilhões. Para o sistema aberto a dispersão ocorre tanto na entrada quanto na saída do recipiente. Em um fluido escoando se for aplicado um impulso ideal será observada uma modificação nesse impulso devido à dispersão. Levenspiel (1974), afirma que para o caso de sistemas pouco dispersivos, a curva C é razoavelmente simétrica e o número de dispersão axial é estimado pela Equação (44):

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} = 2 \left( \frac{D}{uL} \right) \quad (44)$$

De outra maneira se as dispersões forem de grandes intensidades, ocorrendo em sistema fechado, a curva C pode ser obtida por métodos numéricos e o número de dispersão axial pode ser estimado pela Equação (45).

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{t_m^2} = 2 \left( \frac{D}{uL} \right) - 2 \left( \frac{D}{u.L} \right) \cdot \left( 1 - e^{-\left( \frac{uL}{D} \right)} \right) \quad (45)$$

O modelo de dispersão expressa a Lei de Fick e pode ser subdividido em modelo de dispersão de pequena intensidade e grande intensidade (PEGORARO, 2008).

#### 4.14 Modelo de dispersão de pequena intensidade, ou Modelo de baixa dispersão

O perfil da curva de concentração do traçador não muda significativamente enquanto passa pelo ponto de observação, caso o número de dispersão seja maior que 100. Assim a curva C ou E não depende das condições de contorno impostas ao reator.

O parâmetro de dispersão e a variância da curva de distribuição de tempos de residência estão relacionados pela Equação (46).

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{2}{Pe} \text{ para } Pe > 100, \text{ onde } Pe = \frac{\mu L}{D} \quad (46)$$

E a Equação (47) mostra o ajuste para o modelo de baixa dispersão:

$$E_{\theta} = \frac{1}{\sqrt{4\pi \left( \frac{D}{\mu L} \right)}} \dots \exp \left[ \frac{-(1-\theta)^2}{4 \left( \frac{D}{\mu L} \right)} \right] \quad (47)$$

#### 4.14.1 Modelo de dispersão de grande intensidade, ou modelo de alta dispersão:

Quando o sinal do traçador é injetado no sistema é modificado, a resposta obtida será assimétrica, apresentando um prolongamento em forma de cauda. Neste caso, as condições de contorno no ponto de injeção e no ponto de medida influirão na forma da curva do parâmetro, para tal modelo é o mesmo de baixa dispersão, e a equação de ajuste para o modelo de alta dispersão está representada pela Equação (48) :

$$E_{\theta} = \frac{1}{\sqrt{4\pi\left(\frac{D}{\mu L}\right)\theta}} \exp\left[\frac{-(1-\theta)^2}{4\theta\left(\frac{D}{\mu L}\right)}\right] \quad (48)$$

#### 4.15 Transporte de Massa por convecção/difusão e sua relação com a hidrodinâmica.

A finalidade de se estudar a transferência de massa em reatores eletroquímicos é obter um diagnóstico referente à sua capacidade de conversão ou desempenho para um determinado processo. Este desempenho está diretamente relacionado a diversos fatores tais como : a densidade de corrente elétrica, potencial de célula, o tipo, composição, e morfologia dos eletrodos, composição e velocidade de fluxo da espécie eletroquimicamente ativa, além da ocorrência de outros fenômenos na interface eletrodo- eletrólito (WALSH,1993).

##### 4.15.1 Transporte de Massa em células eletroquímicas

De maneira geral, os três processos típicos de transporte de massa normalmente são conduzidos da seguinte forma: difusão, migração e convecção. Considerando um modelo unidimensional:

$$J_{A,J} = -D_A \cdot \frac{dC}{dx} + C_A \cdot \vec{u} - \mu_A \cdot C_A \cdot \frac{d\varphi}{dx} \quad (49)$$

Sendo:

$J_{A,J}$  - Fluxo de massa da espécie A, mol/s;

$D_A$  - Coeficiente de difusão da espécie, m<sup>2</sup>/s;

$d_x$  – Distância a ser percorrida pela concentração de A;

$C_A$  – Concentração da espécie A; mol/m<sup>3</sup>;

$\vec{u}_A$  – Velocidade de fluxo do eletrólito; m/s;

$\mu_A$  – Mobilidade da espécie A em solução; m<sup>2</sup>/v.s;

$\varphi$  – Potencial aplicado, V;

Considerando uma reação eletroquímica genérica do tipo:



o primeiro o termo da Equação (49) corresponde ao processo de transferência de carga (elétrons), na superfície de um eletrodo, atinge-se uma camada limite, onde a concentração de A é baixa e a concentração de B é maior que no seio da solução. Nestas condições, pode-se utilizar a primeira lei de Fick que prevê, que o fluxo das espécies A através de um plano paralelo à superfície do eletrodo. O segundo termo, representa a contribuição da convecção e o terceiro, a migração (DELANGHE *et al.*, 1990; SCHMAL *et al.*, 1996; VILAR, 1996).

A adição de um excesso de eletrólito suporte na solução eletrolítica, leva a Equação (51) ser simplificada, considerando-se que a densidade de corrente transportada pelo eletrólito é dada pela soma dos fluxos de todas as espécies carregadas no eletrólito, desta forma, o fluxo por migração da espécie eletroativa (o terceiro termo da equação), torna-se desprezível e o fluxo total torna-se uma combinação dos fluxos por difusão e por convecção e a Equação (49) pode ser simplificada para unidimensional:

$$J_{A,j} = -D_A \cdot \frac{dC_A}{dx} + C_A \cdot \mu_A \quad (51)$$

A equação (51) pode ser ainda mais simplificada considerando-se que próximo a superfície do eletrodo ( $x = 0$ ), o fluxo devido à condição de não deslizamento é praticamente zero e o fluxo é dado pela primeira lei de Fick :

$$J_{A,j} = -D_A \cdot \frac{dC_A}{dx} \quad (52)$$

A densidade de corrente no eletrólito é dada pela soma dos fluxos de todas as espécies carregadas no eletrólito, ou seja:

$$i = \sum_A n_A J_{A,J} \quad (53)$$

Substituindo a Equação (52) na Equação (53) obtém-se:

$$i_A = -v_e F D_A \frac{dC_A}{dx} \quad (54)$$

Aplicando a Integração na Equação (54) para valores pequenos de  $x$ , ou seja, em regiões muito próximas da superfície do eletrodo, onde a convecção e a migração não se façam presentes, ou seja, na região de camada limite, de espessura  $\delta$  esta equação pode ser reorganizada:

$$i_A = - \frac{v_e F D_A (C_A - C_{A,\infty})}{\delta} \quad (55)$$

Onde,

$C_A$  - Concentração da espécie A, mol/m<sup>3</sup>;

$C_{\infty,A}$  - Concentração no seio da solução, mol/m<sup>3</sup>;

$\delta$  - Espessura da camada limite,

O modelo de Nernst da camada difusional considera um decréscimo linear da concentração da espécie eletroativa próxima da superfície do eletrodo.

Esta camada de difusão oferece certa resistência à transferência de massa e por isso, possui uma espessura constante sobre a superfície do eletrodo. Através da substituição dos valores dos perfis de concentração com uma aproximação linear, a densidade de corrente pode ser escrita em termos de coeficiente de transferência de massa, Expresso pela Equação (56):

$$k_d = \frac{i_A}{v_e F D (C_A - C_{A\infty})} \quad (56)$$

Para um estudo específico como a modelagem de um reator eletroquímico, determina-se o coeficiente de transferência de massa combinado a partir de um sistema onde na eletrolise ocorre produção de gás e a Equação (56) e Equação (55) são rearranjadas como:

$$I_d^g = \frac{n \cdot F \cdot \Delta C \cdot V_c}{t} \quad (57)$$

Onde:

$I_d^g$  = Intensidade de corrente limite difusional na presença de bolhas de gás (A);

$n$  - número de elétrons envolvidos na reação;

$F$  - constante de Faraday ( $C/mol^{-1}$ );

$\Delta C$  - variação de concentração do íon ferricianeto ( $mol/m^3$ )

$V_c$  - Volume do compartimento Anódico ( $m^3$ );

$t$  - tempo de eletrólise (s);

$$\overline{K_d^g} = \frac{I_d^g}{n \cdot F \cdot A \cdot \overline{C}} \quad (58)$$

$\overline{K_d^g}$  - coeficiente médio de transferência de massa combinado com a influência fluidodinâmica em presença de gás ( $m/min$ );

$\overline{C}$  = concentração média do ferricianeto entre o início e o final da eletrólise ( $mol \cdot m^{-3}$ );

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente capítulo apresenta os materiais empregados, equipamentos e sistema experimental utilizado, bem como as metodologias aplicadas para a coleta de dados.

Inicialmente foi levantada a curva de calibração para diferentes concentrações do vermelho ácido, utilizando-se um espectrofotômetro da HITACHI MODELO U-1800 UV-VIS. Inicialmente o estudo da eletrólise teve uma duração de 1 hora variando a vazão de 200L/h a 600L/h e todas foram realizadas em duplicata. Para avaliarmos o decréscimo da concentração inicial do corante vermelho ácido, foram retiradas 12 alíquotas de amostras de 2 mL para tempos variando de 0 a 60 min. As amostras foram analisadas posteriormente utilizando-se um espectrofotômetro da HITACHI MODELO U-1800 UV-VIS. A degradação em ensaios preliminares do corante foi realizada em potencial, igual a 3,5 V. Este valor foi inicialmente escolhido por apresentar um potencial mínimo de geração de cloro, evitando-se assim um consumo energético elevado para degradar o corante.

Os procedimentos experimentais para determinação da DTR e Modelagem serão apresentados no presente trabalho, porém a inclusão desses resultados será apresentada na dissertação final.

### 5.1 Materiais

#### 5.1.1 Reagentes

Para o estudo da DTR foram preparadas soluções de 0,1 mol/L de cloreto de potássio. Já na realização da eletrólise para modelagem foram preparadas soluções eletrolíticas constituídas de ferricianeto de potássio ( $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ , 0,002 mol/L), ferrocianeto de potássio ( $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ ; 0,002 mol/L) e hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ; 0,5 mol/L) como eletrólito suporte.

Durante o estudo da degradação do corante têxtil vermelho ácido 88, para uma oxidação direta foram preparadas soluções sintéticas de 0,2 ppm do corante vermelho utilizando como eletrólito suporte sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) a uma concentração de 0,5 mol/L, no entanto, na oxidação indireta foram preparadas diferentes concentrações do eletrólito suporte de Cloreto de sódio.

### 5.1.2 Equipamentos

O reator de configuração perpendicular utilizado nos experimentos e o sistema ao qual foi acoplado, bem como os equipamentos e acessórios são descritos a seguir: O reator eletroquímico constituído por um tubo de acrílico com diâmetro interno de 6.4 cm e altura de 57 cm.

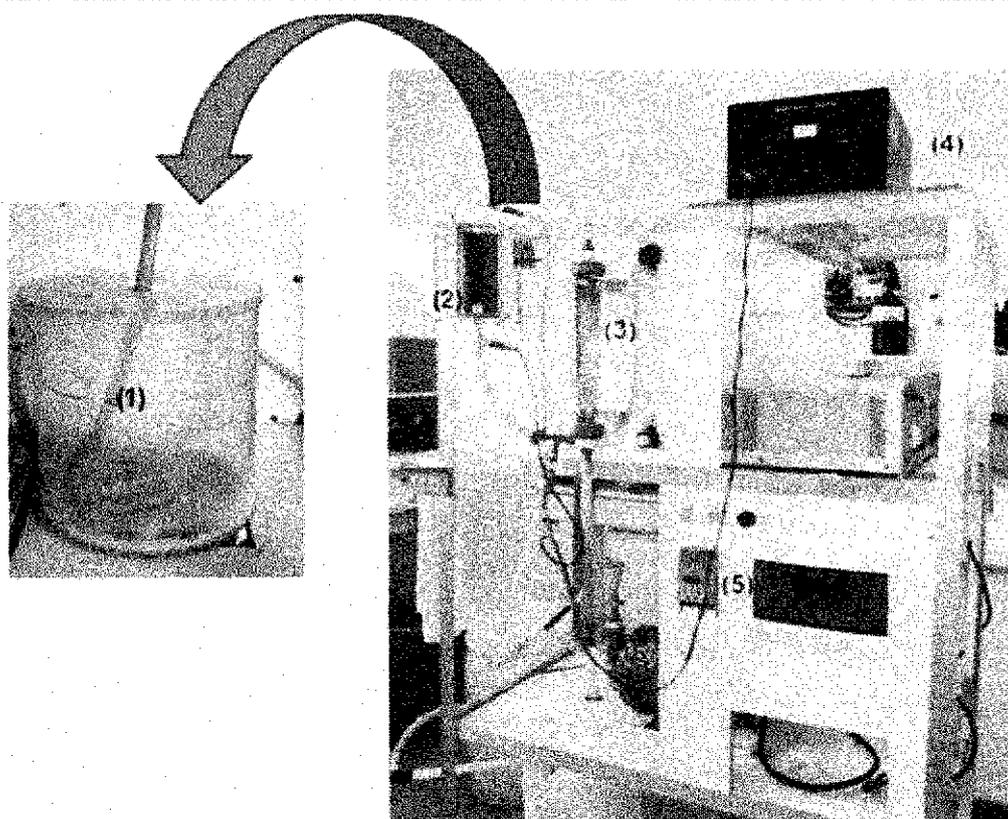


Figura 13 – Sistema experimental do reator constituído dos seguintes acessórios: (1) Tanque de alimentação de 10L (2) Célula eletroquímica; (3) rotâmetro Conalt Mod 440 (vazão máxima de 1200L/h); (4) Fonte Power supply EMG 181de 30V e 10A; (5) Inversor de frequência que controla a rotação da bomba; (6) Bomba centrífuga SCHNEIDER Mod. MCI-EF ½ CV para recirculação da solução. Autor (2014)

### 5.1.3 Reator Eletroquímico

Como está representado na Figura 14, a direção da alimentação do reator eletroquímico flui perpendicularmente ao campo elétrico estabelecido por um par de eletrodos tubular dispostos concentricamente,

Os eletrodos foram produzidos em formato de tubos arranjados concentricamente, suas áreas foram determinadas geometricamente de  $258,61 \text{ cm}^2$  para o catodo e  $245,6 \text{ cm}^2$  para o ânodo: (DSA<sup>®</sup>).

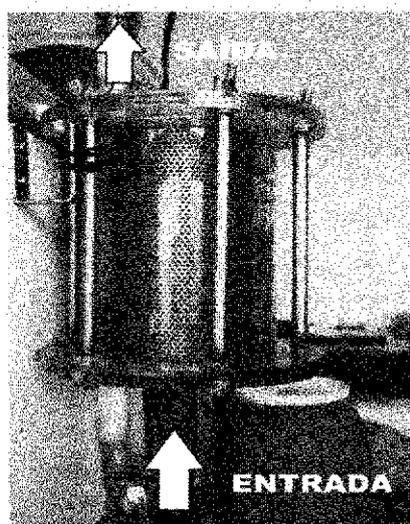


Figura 14 – Célula Eletroquímica. Autor (2014)



Figura 15 – Superfície do cátodo tubular perfurado de aço-inox 316. Autor (2014)

O ânodo considerado no presente estudo como o eletrodo de trabalho é mostrado na Figura 16, é constituído por um tubo expandido de DSA, com composição de  $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$  e tendo como dimensão 14cm x 3,8 cm e espessura de 0.15cm

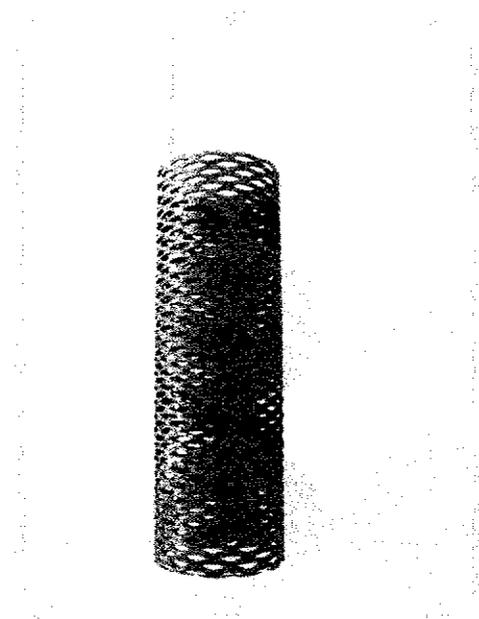


Figura 16 – Superfície do ânodo tubo

#### 5.1.4 Modelagem do reator eletroquímico tubular

Foi realizada uma modelagem, utilizando como eletrodo de trabalho (ânodo) no reator. Neste estudo procurou-se avaliar através de uma correlação adimensional do número de Sherwood, a eficiência do transporte de massa de uma determinada espécie iônica desde o seio da solução até a superfície eletroquimicamente ativa do eletrodo onde ocorrerá a reação de eletrooxidação. Para reações de cinéticas extremamente rápidas (como é o caso da maioria das reações eletroquímicas, e dentro dessas reações, as de eletrooxidação), o processo de eletrooxidação. Portanto, deve-se avaliar a eficiência de transferência de massa (iônica), utilizando-se uma reação de redução que não modifique tais características superficiais do eletrodo e não altere as propriedades físico-químicas do eletrólito, como por exemplo, a viscosidade. Desta maneira é possível modelar matematicamente esta eficiência em função apenas das características convectivas ou fluidodinâmicas da célula e do material eletrodico estudado. Desta forma são empregadas reações de redução de cinética igualmente rápida e que não altere as características do eletrodo e eletrólito.

A reação frequentemente utilizada é a redução do íon ferricianeto em meio alcalino para o qual, desde o seu transporte por convecção até a camada limite de Nernst seguida pela sua difusão (primeira Lei de Fick) e reação eletroquímica na camada interna de Helmholtz, fica limitado apenas pelos dois primeiros. Portanto, para o estudo de modelagem foi calculado o coeficiente médio de transferência de massa combinado ( $\bar{k}_d^g$ ), para diferentes vazões (L/h) de uma solução eletrolítica constituída de ferricianeto de potássio ( $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ ; 0,002 mol/L), ferrocianeto de potássio ( $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ ; 0,002 mol/L) e hidróxido de sódio (NaOH; 0,5 mol/L) como eletrólito suporte.

#### 5.1.5 Determinação do coeficiente médio de transferência de Massa combinado ( $K_d^g$ )

Para cada modelagem foi determinado seu coeficiente médio de transferência de massa combinado ( $k_d^g$ ). Para determinação do coeficiente médio de transferência de massa foi utilizado o método voltamétrico (Polarização linear). Este método é constituído de uma célula de três eletrodos (eletrodo de trabalho, eletrodo auxiliar e um eletrodo de referência). As particularidades do método e suas condições de uso estão descritas a seguir (Coëuret, 1992):

- Em geral escolhe-se uma reação onde não haja depósito sobre a superfície do eletrodo de trabalho, apenas transferência de elétrons;
- O material do eletrodo de trabalho deve ser compatível com a solução eletrolítica e com a reação escolhida, em outras palavras ele não deve ser modificado pelo meio ou reações envolvidas;
- A densidade de corrente no contraeletrodo deve ser muito menor que a do eletrodo de trabalho, para assegurar que a limitação por difusão tenha lugar apenas sobre o eletrodo de trabalho;
- A concentração dos íons ferricianeto presentes no seio da solução ( $CA_{\infty}$ ) que é a espécie mais eletroativa presente no eletrólito é determinada por titulação amperométrica. Esta utiliza o eletrodo de disco giratório de platina, e como reativo uma solução de sal de cobalto em meio amoniacal, ajustada no pH igual a 10 com cloreto de amônia ( $NH_4Cl$ ) e amônia ( $NH_3$ ).

Para um sistema onde existe somente a reação controlada pela transferência de massa, seu coeficiente médio é obtido a partir da Equação 23 (WALSH, 1993). Este é proporcional à intensidade de corrente limite medida no platô polarográfico (Fig. 17). Utilizando a solução de ferricianeto de potássio, as Equações 59 e 60 ocorrem simultaneamente na superfície do eletrodo de trabalho e eletrodo auxiliar, respectivamente.

A Figura 17 apresenta o perfil da curva quando o controle é regido por difusão. Tem-se o aparecimento de uma densidade de corrente limite ( $I_L$ ), formando assim um patamar (platô), onde o aumento da sobrepotencial não interfere no valor da densidade de corrente reacional, enquanto no regime cinético ocorre o aumento da densidade de corrente reacional em relação o aumento do valor da sobrepotencial ( $\eta$ ).

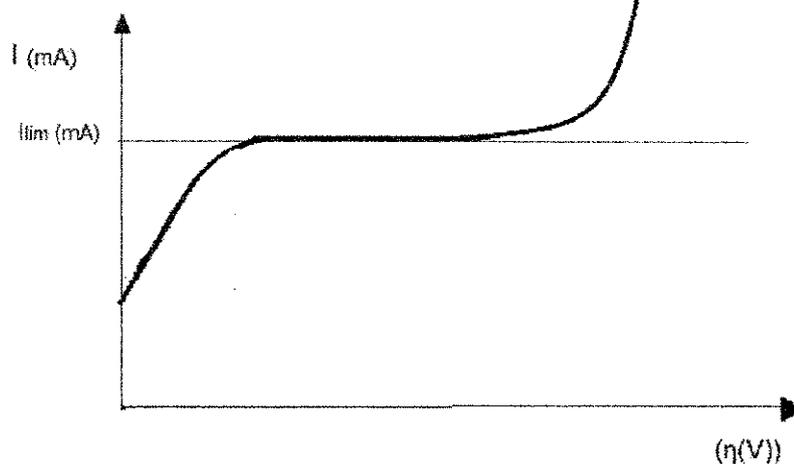
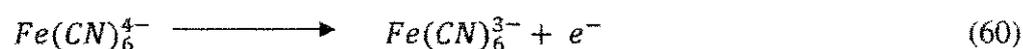


Figura 17 – Variação da corrente em função do sobrepotencial.  
Coueret (1992).



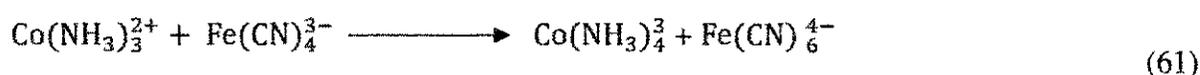
Antes de cada eletrólise foram retiradas alíquotas da solução eletrolítica apenas para determinação da concentração real de ferricianeto de potássio pelo método da “Titulação amperométrica” descrita adiante no item 7.1.6.

Para determinação do coeficiente médio de transferência de massa, foram realizadas eletrólises em triplicata variando-se o potencial do eletrodo de trabalho medido em relação a um eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE) a partir do potencial inicial de equilíbrio. O volume de solução eletrolítica utilizada foi de 6 L com composição citada no item 4. Para cada eletrólise, variou-se a vazão de alimentação de 200 à 600 com incremento de 100 L/h, observando-se o valor da intensidade de corrente limite ( $I_{lim}$ ). As intensidades de

corrente registradas foram determinadas através de polarogramas e a intensidade de corrente limite determinada a partir do platô de cada curva, conforme a Figura 17. Com os valores das intensidades de corrente limite para cada vazão e o conhecimento da concentração real de ferricianeto de potássio e área geométrica do eletrodo de trabalho, determinou-se o coeficiente médio de transferência de massa Equação (56).

### 5.1.6 Método da Titulação Amperométrica

A técnica utilizada consiste em determinar a concentração real do íon ferricianeto de potássio, a partir de um potencial catódico aplicado, sob influência do fluxo de alimentação, utilizando como agente titulante alíquotas de 0,5 mL de Cloreto de Cobalto ( $\text{CoCl}_2$ ) à solução amoniacal que contém os íons de ferricianeto até reduzi-los, de acordo com a seguinte reação:



Pelo princípio da equivalência, tem-se que:

$$C_{\text{amostra}} V_{\text{amostra}} = C_{\text{CoCl}_2} V_{\text{CoCl}_2} \quad (62)$$

Onde:

$C_{\text{amostra}}$  - Concentração do íon ferricianeto presente na amostra ( $\text{mol.L}^{-1}$ );

$V_{\text{amostra}}$  - Volume total da amostra de trabalho (total = somando com o volume de cloreto de cobalto adicionado) (mL);

$C_{\text{CoCl}_2}$  - Concentração conhecida de cloreto de Cobalto ( $0,0339 \text{ mol.L}^{-1}$ );

$V_{\text{CoCl}_2}$  - Volume total do sal de cobalto adicionado - ponto de equivalência (mL);

Isolando o termo correspondente a concentração do íon ferricianeto da equação (62), tem-se a seguinte relação:

$$C_{\text{amostra}} = \frac{0,0339 \cdot V_{\text{CoCl}_2}}{V_{\text{amostra}}} \quad (63)$$

A partir da Equação (63) obtém-se a concentração real do íon ferricianeto, para isto é necessário conhecer o volume total do titulante para reduzir todo o ferricianeto presente na amostra. Este procedimento é realizado em meio a uma solução tampão 3mol/L de amônia ( $\text{NH}_3$ ) e 1mol/L de cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) de maneira a obter um pH igual a 10, para evitar a precipitação do íon cobalto na forma do íon cloreto de cobalto. Através de uma solução contendo íons de ferricianeto de potássio, utiliza-se uma célula à três eletrodos, termostaticada a  $30^\circ\text{C}$ , como mostra a montagem experimental da Figura 18.

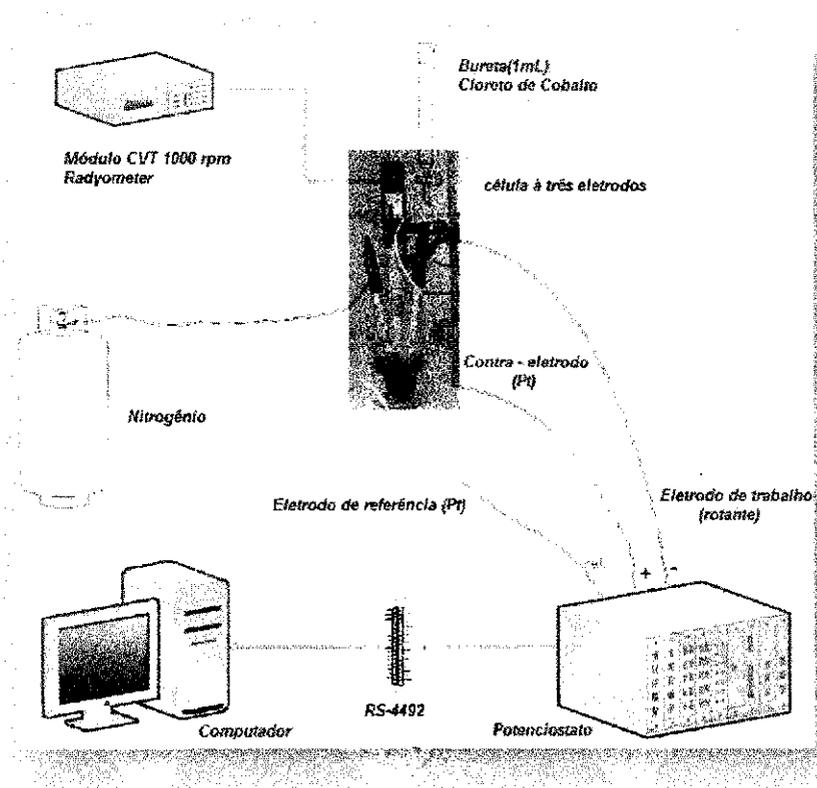


Figura 18 – Esquema da Titulação anemométrica. Lima (2013), adaptado, Albuquerque (2006).

Antes de começar a eletrolise, borbulha-se durante 20 minutos gás nitrogênio a fim de eliminar o oxigênio presente na solução. O volume para a análise foi de 60 mL, sendo 39 mL da solução eletrolisada (ferrocianeto de potássio, ferricianeto de potássio e soda) e o resto de solução tampão (amônia e cloreto de amônia). A titulação amperométrica foi realizada a partir da redução do íon ferricianeto em um cátodo com velocidade rotacional constante e 2000 rpm (controlada por um módulo da Radyometer, modelo CTV 101) para volumes de 0,5mL do sal de cobalto adicionado. Para cada volume de cloreto de cobalto adicionado foi obtido um

polarograma de corrente elétrica  $I$  (mA) em função do potencial catódico medido em relação a um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). A primeira curva foi obtida antes da adição de cloreto de cobalto e as demais com adição de 0,5 mL de solução.

Com os valores da corrente limite (platô) obtidos para cada volume de titulante adicionado, foi obtido um gráfico da corrente limite em função do volume de cloreto de cobalto adicionado ( Figura 19). Este procedimento tem a finalidade de encontrar o ponto de equivalência que representa o volume necessário de cloreto de cobalto para reduzir ou neutralizar todo ferricianeto presente na amostra.

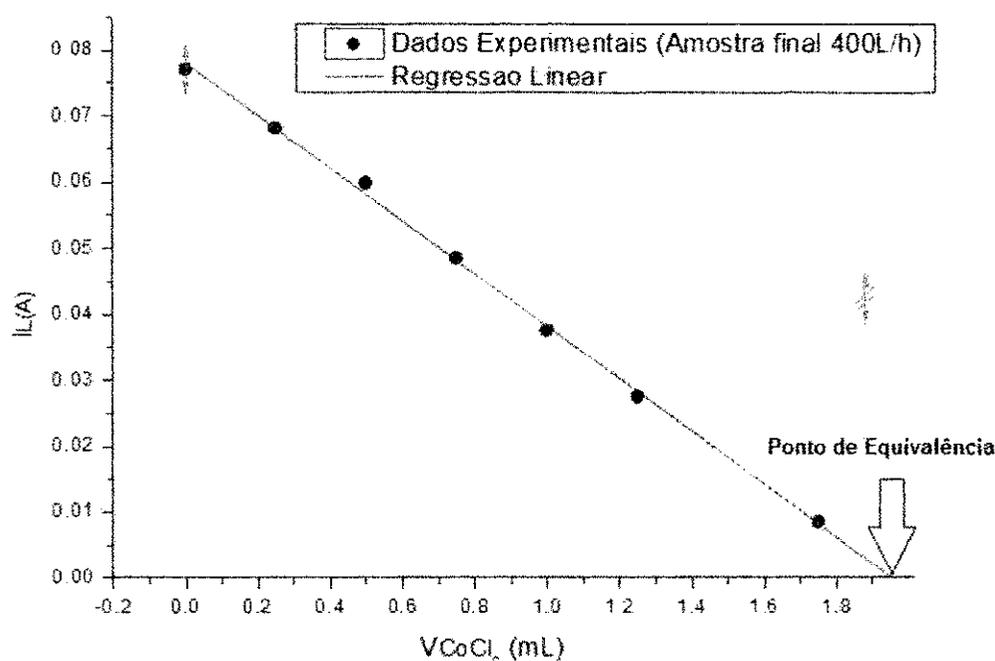


Figura 19 – Variação da Corrente Limite em função da adição do  $\text{CoCl}_2$ . Autor (2014).

Para uma avaliação preliminar do comportamento hidrodinâmico do efluente no reator em escala de bancada, foi realizada a *DTR* no reator tubular, usando o método de estímulo (pulso) resposta, a partir da técnica de traçadores.

### 5.1.7 Estudo da DTR

Os experimentos foram realizados utilizando basicamente o aparato experimental mostrado na Figura 20. Para a determinação da distribuição do tempo de residência foi utilizado um condutivímetro digital OKATON TDS/METER WITH RS-232 COM 200 SERIES, acoplado a um microcomputador para aquisição contínua dos dados.

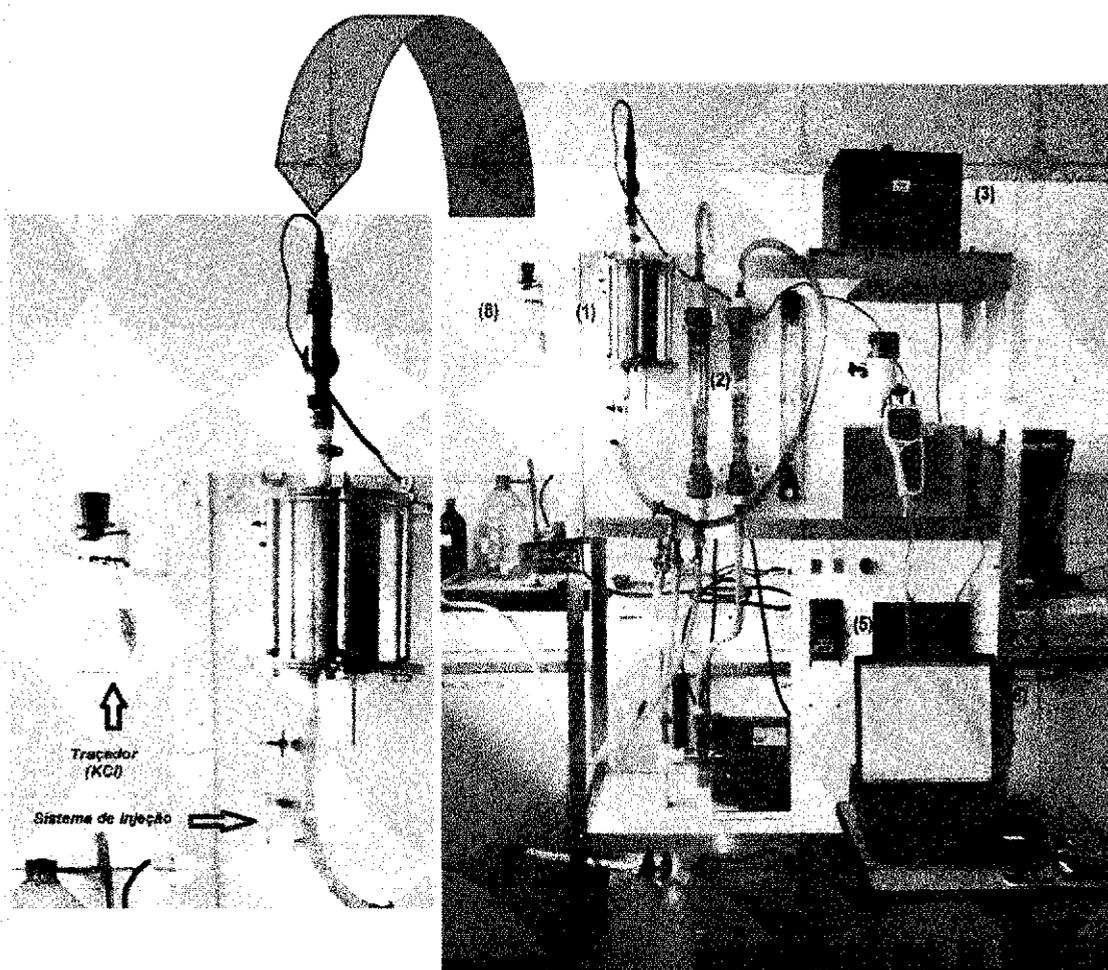


Figura 20 – Sistema experimental constituído dos seguintes acessórios: Célula eletroquímica (1); (2) rotâmetro Conalt Mod 440 (vazão máxima de 1200L/h); (3) Fonte Power supply EMG 181 de 30V e 10A; (4) Condutivímetro OKATON TDS/METER WITH RS-232 COM 200 SERIES (5) Inversor de frequência que controla a rotação da bomba; (6) Notebook com porta serial, (7) Bomba centrífuga SCHNEIDER Mod. MCI-EF ½ CV para recirculação da solução tanque de alimentação com capacidade para 10L, (8) sistema de injeção contendo recipiente com traçador cloreto de potássio (KCl) e seringa acoplada na entrada do reator. Autor (2014)

### 5.1.8 Determinação da distribuição do tempo de residência

A capacidade volumétrica do reator usado foi de 5L, sendo o mesmo alimentado com água numa faixa de vazão volumétrica de 200L/h a 600L/h. O traçador usado no estudo do sistema foi uma solução de KCl com uma concentração de 1,0g/L. A adição do traçador foi realizada através de um pulso volumétrico de 0,05L. A partir deste momento foi iniciada a medida da variação (resposta) da condutividade na saída do reator.

O reator foi monitorado continuamente pelo sistema de aquisição de dados (condutímetro ligado a um microcomputador via cabo serial), o qual enviava um dado (medida da condutividade). O programa usado na aquisição dos dados foi o *Software EC-Lab® version 10.32 released on March 12, 2013*.

Os valores de concentração gerados durante a passagem do traçador pelo sistema de aquisição foram utilizados no cálculo de  $E(t)$ ,  $E(\theta)$  e  $t_m$ . As integrais destas funções foram obtidas pelo método numérico da regra de Simpson 1/3 composta usando o software Excell (Microsoft, EUA) e também foram calculados o primeiro e o segundo momento da *DTR* e a variância ( $\sigma^2$ ). Com isso, pela aplicação dos valores dos parâmetros obtidos, foi possível analisar qual o modelo de regime hidrodinâmico desenvolvido que mais se aproximou do sistema avaliado. Os dois modelos de escoamento para reatores químicos utilizados foram os modelos da dispersão e de tanques em série de mistura completa.

### 5.1.9 Análise da degradação do corante

Para a determinação da concentração do corante, foi primeiramente levantada uma curva de calibração, resultando na Equação (64), onde se observou um comprimento de onda máximo  $\lambda=510\text{nm}$ , no qual o corante apresentava maior absorbância. Esta determinação foi realizada utilizando soluções com diferentes concentrações até um máximo de 2ppm do corante vermelho ácido. Através da determinação do comprimento de onda de máxima absorbância, fez-se uma curva padrão da absorbância versus concentração do corante. O ajuste utilizado foi o linear com coeficiente de correlação acima de 0,99. A remoção da cor foi analisada em um espectrofotômetro usando um espectrofotômetro UV 1800 Hitachi 190–1100nm (Figura 21), os espectros obtidos foram entre os comprimentos de onda de 300 a 600nm, utilizando cubetas de quartzo de caminho óptico de 10mm.

$$\text{ppm} = -0,0086 + 0,0728 \cdot \text{Abs} \quad (64)$$



Figura 21 – Espectrofotômetro UV 1800 Hitachi. Autor (2014)

Experimentalmente, a redução da cor foi expressa em percentagem, conforme a Equação (65).

$$X \text{ (Taxa de remoção) \%} = \left( \frac{C_{\text{corante}}(t=0) - C_{\text{corante}}(t)}{C_{\text{corante}}(t=0)} \right) \cdot 100 \quad (65)$$

$C_{\text{corante}}(t=0)$  e  $C_{\text{corante}}(t)$  são as concentrações médias antes da eletrolise e após a eletrólise no tempo  $t$ , respectivamente, no comprimento de onda visível máximo.

O consumo de energia volumétrica normalizada é expresso em  $\text{KhWm}^{-3}$ . A tensão da célula média durante a eletrólise é levado para o consumo de energia, conforme Equação (66). Analisou-se o consumo energético para 1h de eletrólise, a partir de uma solução 0,2ppm de corante vermelho ácido e 0,6g/L de NaCl, de acordo com a Equação (68)

$$E_n^v = \frac{E_{\text{cell}} \cdot Q}{V_n} \quad (66)$$

Onde:  $E_{\text{cell}}$  o potencial de célula (V),  $Q$  é a carga elétrica total transferida e  $V_n$  o volume normalizado de eletrólito, ou seja, o volume no qual a concentração de reagente tem seu valor reduzido em 90% e  $E_n^v$ , a energia consumida no tratamento por uma unidade de tempo por unidade de volume do reator. Se  $E_{\text{cell}}$  está em Volts,  $Q$  é em Coulombs e  $V_n$  em  $\text{m}^3$ , então  $E_n^v$  terá unidade de  $\text{Joule} \cdot \text{m}^{-3}$ . (WALSH, 1993)

O consumo de energia volumétrica normalizada para a eletrólise é dada por:

$$W_n^v = \frac{I E_n^v}{t} \quad (67)$$

Substituindo a Equação 67, temos:

$$W_n^v = \frac{E_{\text{cell}} \cdot Q}{V_n \cdot t} \quad (68)$$

Esta é a energia necessária para o tratamento eletrolítico de uma unidade de volume de eletrólito de modo a que 90% do reagente seja degradado. As unidades SI são  $\text{Wm}^{-3}$  ou  $\text{KhWm}^{-3}$  se o lado direito da equação dividido por 1000. Finalmente, o custo de tratamento pode ser calculado utilizando-se a Equação (69)

$$\text{Custo(R\$)} = W_n^v (\text{KWh} \cdot \text{m}^{-3}) \cdot 0,2755(\text{R\$/KWh}) \quad (69)$$

### 5.1.10 Demanda Química de Oxigênio

A demanda química de oxigênio é utilizada para medir o equivalente de teor de oxigênio de matéria orgânica de uma amostra que é suscetível à oxidação por um oxidante químico forte (SOUZA, 2006). No caso do presente trabalho, a determinação da demanda química de oxigênio foi realizada de acordo com a metodologia padrão *Standard Methods 522098*, onde o oxigênio equivalente da matéria orgânica é oxidado por íons crômio (VI) em meio ácido. A amostra é digerida por refluxo fechado por duas horas, após o resfriamento da amostra a temperatura ambiente. O dicromato remanescente é titulado com uma solução de sulfato ferroso amoniacal [ $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ], usando-se uma solução de ferroina como

indicador do ponto de viragem, para determinar a quantidade de dicromato de potássio, consumido e a matéria oxidada é, então calculada em termos de oxigênio equivalente. As análises foram realizadas, em parceria com o Laboratório de Saneamento da Unidade Acadêmica de Engenharia Civil (UFCEG).

#### 5.1.11 Carbono Orgânico Total (TOC)

É um dos parâmetros mais relevantes em termos de análise da degradação da matéria orgânica de água e de efluentes (ALVES, 2011). Monitora o tempo de mineralização da substância orgânica, antes e após os tratamentos; quantificando o conteúdo da matéria orgânica em solução; esse método consiste na oxidação dos compostos orgânicos até  $CO_2$ , utilizando para este resultado catalisador e calor. O  $CO_2$  gerado é quantificado por um analisador infravermelho, e calculado como sendo proporcional à quantidade de carbono verificado na amostra (GOMES, 2009). As análises foram realizadas, em parceria com o Laboratório de Tecnologias e Processos Limpos (LATECLIM) da universidade Federal de Pernambuco (UFPE). As amostras foram colocadas em *vials* no amostrador automático TOC-VCPN da Shimadzu (Figura 22), e colocado em uma mesa a partir desse momento a análise ocorre automaticamente.



Figura 22 – TOC-V. Shimadzu (2011).

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 Coeficiente Médio de transferência de massa Combinado ( $K_d^g$ )

Para o cálculo do  $K_d^g$  foi necessário determinar os valores das intensidades de corrente limite por titulação amperométrica, para cada variação de vazão de alimentação (100-800 L/h). A Figura 1, por exemplo, apresenta curvas polarográficas obtidas para cada volume de cloreto de cobalto (agente titulante) adicionado a uma solução eletrolítica contendo íons ferricianeto para uma amostra inicial (antes da eletrólise) para uma vazão de 500L/h. A primeira curva foi obtida antes da adição de cloreto de cobalto e as demais com adição de 0,25 mL de solução.

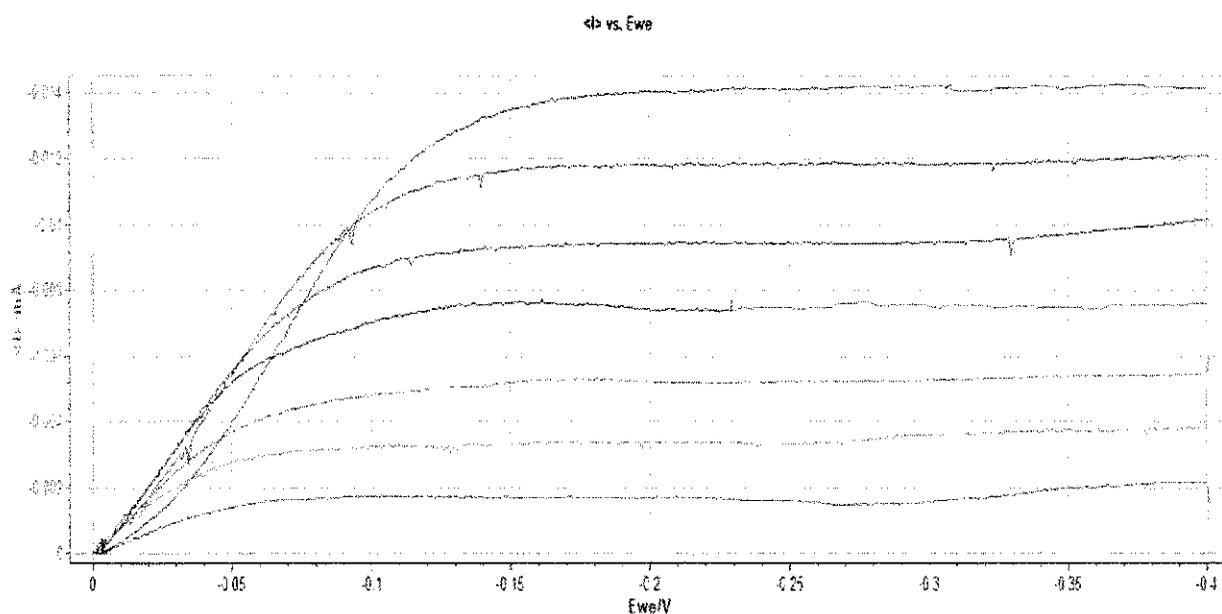


Figura 23 – Polarograma referente a uma eletrólise para a vazão de 500 L/h utilizando o DSA (De Nora) como cátodo. Fonte: Autor (2014).

Com os valores das correntes limite (platô), foi plotado um gráfico desta corrente em função do volume de cloreto de cobalto adicionado - Figura 24, com o qual encontrou-se o ponto de equivalência que representa o volume necessário de cloreto de cobalto para neutralizar todo o ferricianeto presente na amostra (ponto de equivalência).

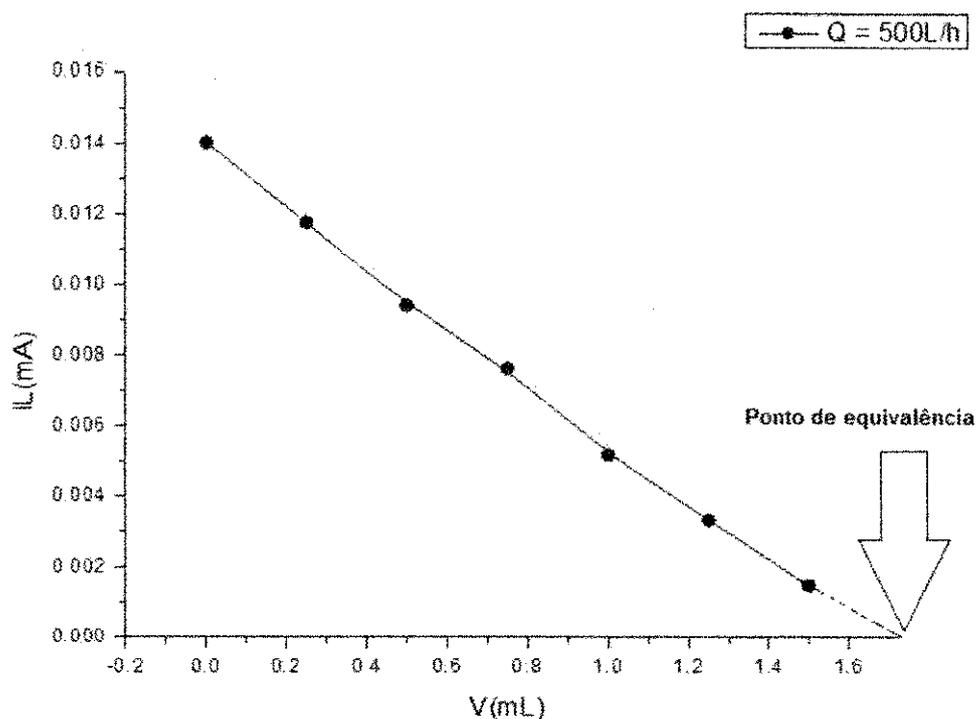


Figura 24 – Variação da intensidade de corrente limite em função do volume do cloreto de cobalto para uma vazão inicial de 500L/h. Fonte: Autor (2014).

De acordo com Figura 25, observa-se que o coeficiente médio de transferência de massa combinado ( $K_d^g$ ) aumenta potencialmente com a velocidade do eletrólito. Este comportamento pode ser explicado, devido à convecção gerada no sistema na interface eletrólito/eletrodo, proporcionando o transporte mais rápido dos íons, desde o seio da solução até a superfície do eletrodo, aumentando a transferência de massa.

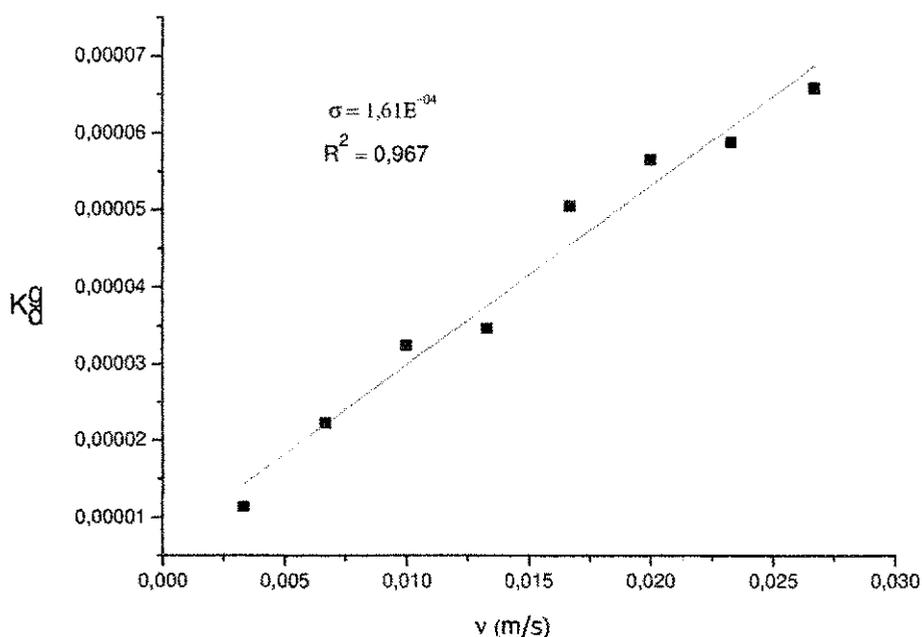


Figura 25 – Comportamento do  $k_d^g$  em função da velocidade média do fluido  $\bar{v}$  para o cilindro expandido de DSA (De Nora).

## 6.2 Correlação empírica do sistema

A partir da análise dimensional é possível estabelecer uma correlação experimental que envolva a relação entre transferência de massa (número de Sherwood,  $Sh$ ), propriedade hidrodinâmica do fluido (número de Reynolds), o número de Schmidt,  $Sc$  e a propriedade geométrica do sistema (dimensão característica- diâmetro hidráulico do tubo interno do reator eletroquímico).

De posse das definições dos números adimensionais  $Sh$ ,  $Sc$  e  $Re$  apresentadas na análise dimensional (ANEXO A). Dessa forma, a correlação encontrada que melhor representa o sistema experimental em estudo é a seguinte:

$$Sh = a \cdot Re^b Sc^c, \text{ se } c = 1/3 \text{ então: } \text{Log} \frac{Sh}{Sc^{1/3}} = \text{Log} a + b \cdot \text{Log} Re \quad (70)$$

Plotando-se um gráfico de  $\left[ \log \left( \text{Sh}/\text{Sc}^{\frac{1}{3}} \right) \times \log(\text{Re}) \right]$  é possível encontrar os valores de  $a$  (coeficiente linear) e  $b$  (coeficiente angular) e assim substituí-los na Equação (70) para obter a correlação. Na Tabela 1, estão representados os valores das correntes limites, determinadas pelo platô de cada polarograma e a aplicando as definições utilizadas para os números adimensionais: Sherwood, Reynolds e Schmidt, definidos a partir da análise dimensional do sistema (ANEXO A). Todos esses dados citados estão relacionados à variação do fluxo de alimentação do eletrólito entre  $2,78 \cdot 10^{-5}$  e  $2,22 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ .

Tabela 1 – Valores calculados da velocidade de alimentação do eletrólito, corrente limite, coeficiente de transferência de massa e os números adimensionais de Sherwood e Reynolds.

| $Q_v \text{ (m}^3/\text{s)}$ | $I_L \text{ (A)}$     | $K_d^g \text{ (m/s)}$ | Re    | Sh   |
|------------------------------|-----------------------|-----------------------|-------|------|
| $2,78 \cdot 10^{-5}$         | $4,01 \cdot 10^{-02}$ | $1,14 \cdot 10^{-05}$ | 3400  | 1670 |
| $5,56 \cdot 10^{-5}$         | $3,36 \cdot 10^{-02}$ | $2,23 \cdot 10^{-5}$  | 6800  | 3270 |
| $8,33 \cdot 10^{-5}$         | $2,40 \cdot 10^{-02}$ | $3,25 \cdot 10^{-5}$  | 10200 | 4770 |
| $1,11 \cdot 10^{-4}$         | $4,30 \cdot 10^{-02}$ | $3,47 \cdot 10^{-5}$  | 13600 | 5090 |
| $1,39 \cdot 10^{-4}$         | $1,88 \cdot 10^{-02}$ | $5,06 \cdot 10^{-5}$  | 17000 | 7420 |
| $1,67 \cdot 10^{-4}$         | $2,52 \cdot 10^{-02}$ | $5,67 \cdot 10^{-5}$  | 20400 | 8320 |
| $1,94 \cdot 10^{-4}$         | $2,56 \cdot 10^{-02}$ | $5,90 \cdot 10^{-5}$  | 23800 | 8660 |
| $2,22 \cdot 10^{-4}$         | $2,66 \cdot 10^{-02}$ | $6,61 \cdot 10^{-5}$  | 27200 | 9700 |

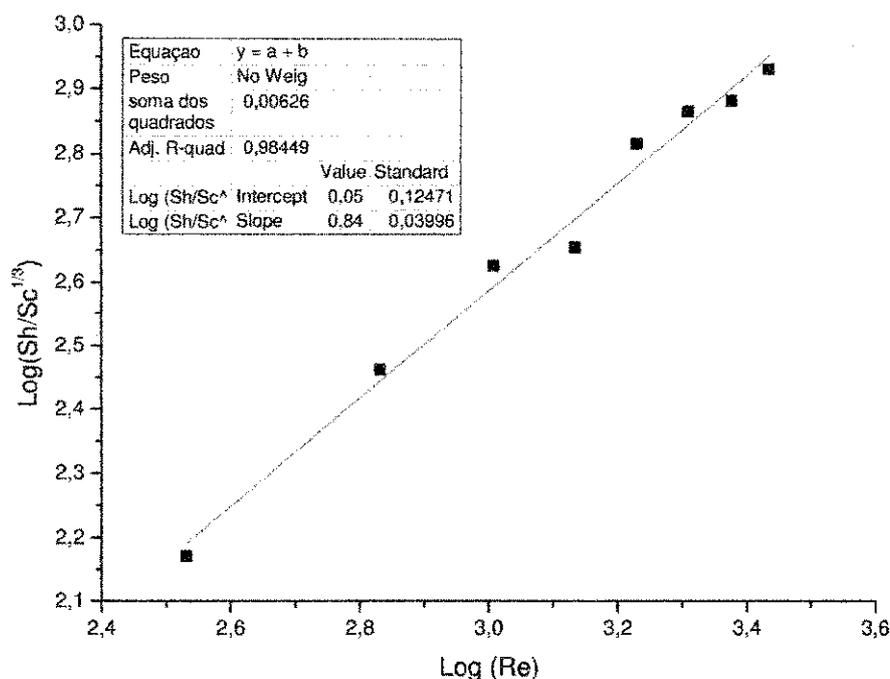


Figura 26 – Mostra  $\log\left(\text{Sh}/\text{Sc}^{1/3}\right)$  em função do  $\log(\text{Re})$ .

A partir da curva linearizada representada na Figura 26 e a correlação empírica apresentada pela Equação (70), pode-se verificar que o sistema em estudo está sob regime turbulento, pois o expoente do número de Reynolds é maior que 0,5. Este valor mostra que o fluxo líquido do sistema, caracteriza-se pela atuação intensa de forças inerciais em relação às forças viscosas, caracterizando o regime Turbulento. A correlação semi-empírica resultante:

$$\text{Sh} = 1,13\text{Re}^{0,84} \cdot \text{Sc}^{1/3} \quad (71)$$

Correlação válida para uma faixa do número de Reynolds entre  $3400 < \text{Re} < 27200$  e um número de Schmidt igual a 1130.

Na Figura 27 observa-se que há uma linearidade entre o Sherwood teórico e experimental com um coeficiente de correlação igual a 0,97, ou seja, um erro de 3%. Isto nos leva a validar a correlação (modelagem) obtida.

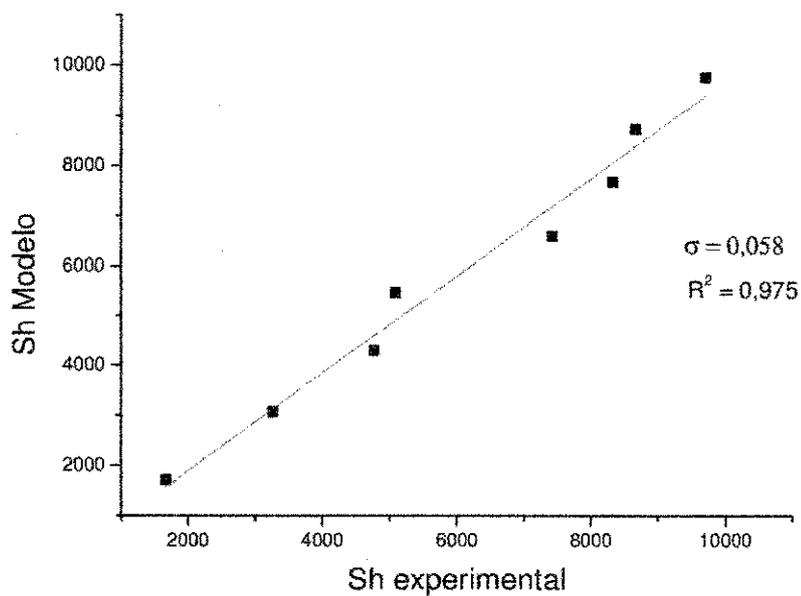


Figura 27 – Relação entre o número de Sherwood obtido pelo modelo da Equação (70) e o número de Sherwood obtido experimentalmente com o DSA (De Nora) como cátodo. Fonte: Autor (2014)

### 6.3 Correlação empírica comparada com a literatura

Na tabela 2 estão relacionadas as correlações para Sherwood em função dos números de Reynolds e Schmidt, com duas faixas de aplicabilidade.

Tabela 2 – Correlações dos modelos apresentados na com suas especificações, condições de aplicabilidade e referências:

| Especificações  | Correlações                       | Condições de aplicabilidade   | Autores                     |
|---|-----------------------------------|---|-----------------------------|
| Reator com Eletrodo de placas paralelas de Ti/Pb/ $\beta$ PbO <sub>2</sub> . <b>Linha (A)</b>       | $Sh = 0,23 Re^{1,19} Sc^{0,33}$   | 12.3 < Re < 4130<br>412 < Sc < 1010                                     | PEREIRA.(2013)              |
| Reator tipo “filtro prensa” com eletrodo de constituído por uma liga de Pt/Ti. <b>Linha (C)</b>     | $Sh = 0.28. Re^{0,70}. Sc^{0,33}$ | 148 < Re < 6109<br>Sc = 1588<br>$D_b = 7.07 \times 10^{-10} m^2 s^{-1}$ | RALPH apud WALSH (1996)     |
| Eletrodo tubular a base de Ti/Ru <sub>0,3</sub> Ti <sub>0,7</sub> O <sub>2</sub> . <b>Linha (B)</b> | $Sh = 1.13. Re^{0,84}. Sc^{1/3}$  | 3400 < Re < 27200<br>Sc = 1330  | Presente<br>Trabalho (2014) |

A Figura 28 apresenta o comportamento do número de Sherwood em relação a Reynolds para as três correlações que constam na Tabela2.

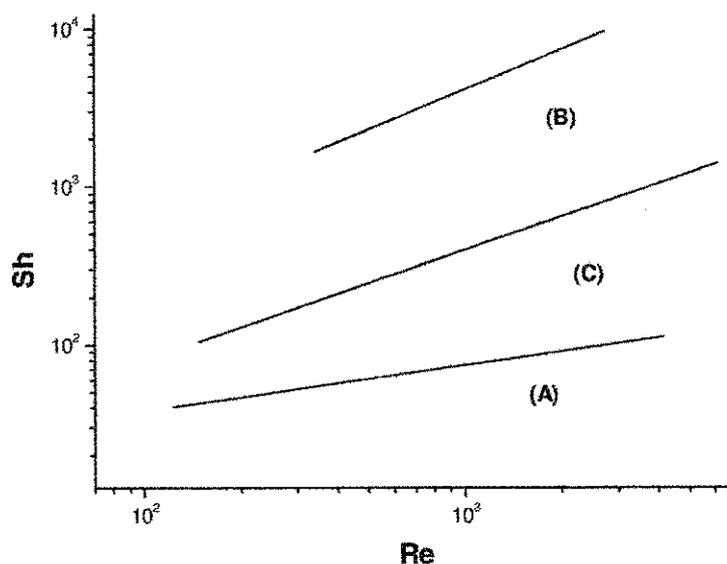


Figura 28 – Comparação da correlação experimental com as correlações da literatura expressa pelo número de Sherwood (Sh) em função do número de Reynolds.

Comparando a correlação representada pela linha (B) é possível verificar que a curva da correlação do reator eletroquímico de geometria tubular promove uma maior transferência de massa em relação a linha (A) e (C) mesmo estando no regime turbulento conforme a Figura 28 e os resultados dos fatores multiplicativos das correlações empíricas da Tabela 2. Esta diferença pode ser atribuída aos seguintes fatores: o eletrodo tubular DSA (de Nora) são eletrodos autopromotores de turbulência, que apresentam superfície expandida e rugosa que contribui para um aumento na convecção – difusão do reator, quando comparados aos eletrodo da linha (C) e (A) que são eletrodos de placas paralelas e lisos logo a transferência de massa é menor quando comparado com eletrodo da linha (B).

A Figura 29 apresentam os resultados dos ensaios estímulo-resposta, com vazão variável. A resposta inicial dos ensaios tem como resultado um gráfico de concentração em relação ao tempo. Através da adimensionalização Equação (26), traçaram-se as curvas da DTR normalizada.

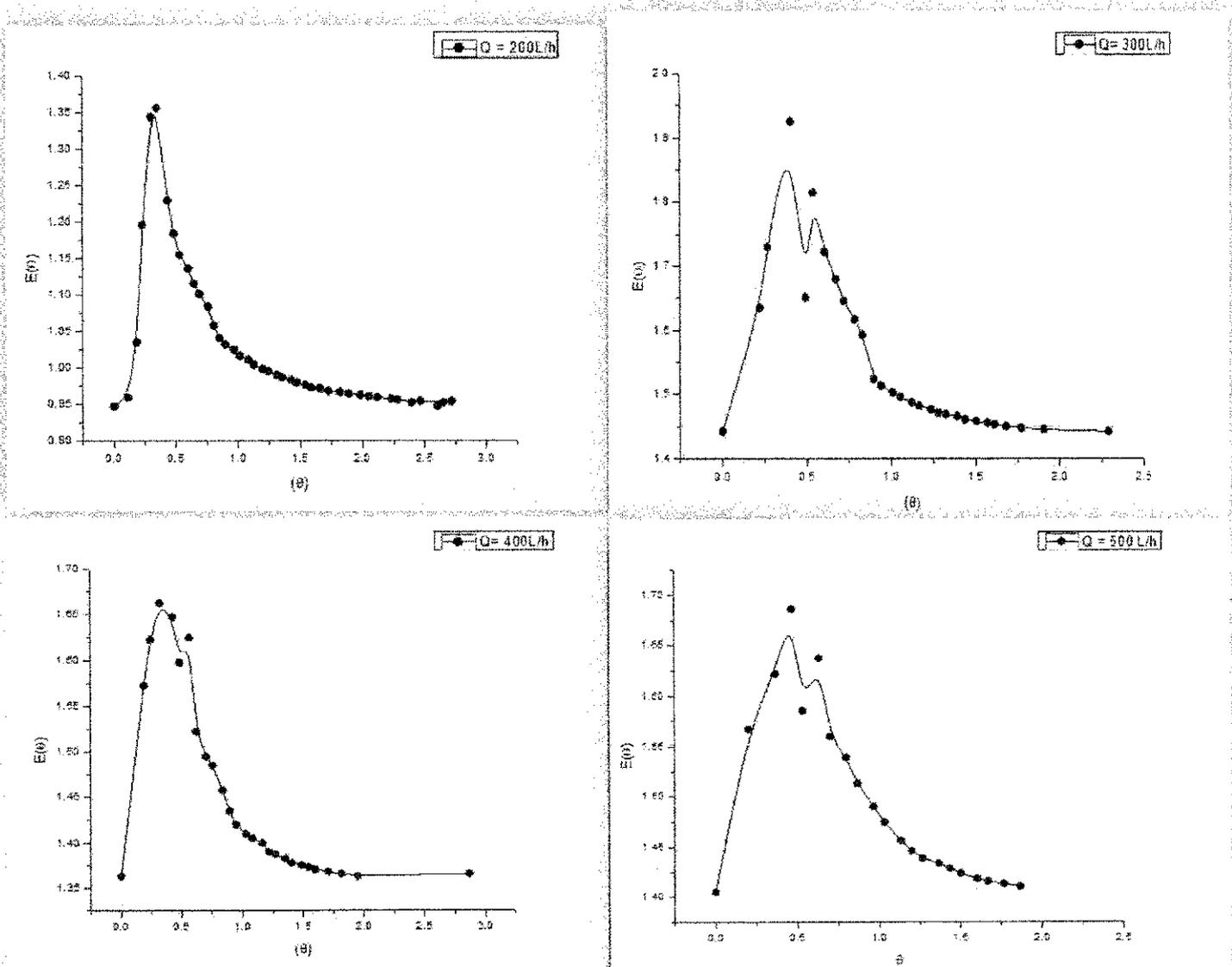


Figura 29 – Curvas da DTR normalizada de 200 e 500L/h.

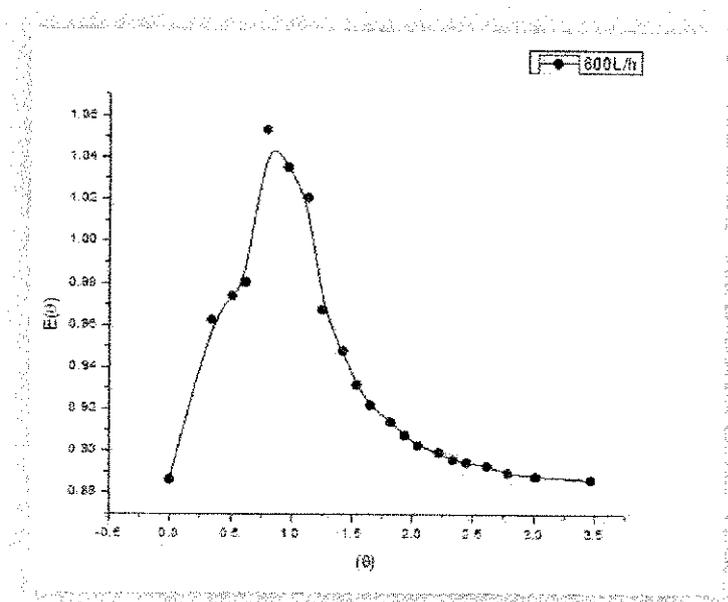


Figura 30 – Curvas da DTR normalizada de 600L/h

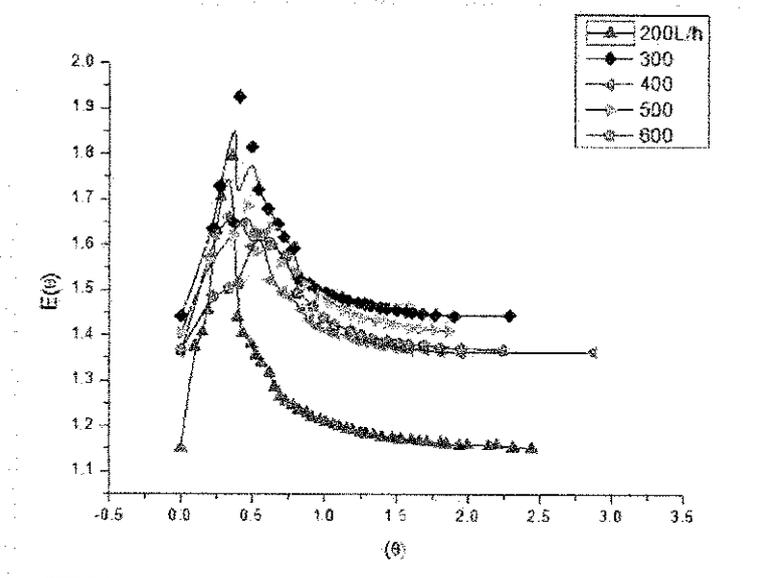


Figura 31 – Todas as Curvas a DTR sobrepostas.

De acordo com as Figuras 29 a 30 das curvas da DTR para uma variação da vazão de 200 a 600 L/h, verifica-se que o comportamento hidrodinâmicos possui diferenças. Observa-se que para as vazões de 300, 400 e 500 L/h verifica-se pequenas ondulações na curva  $E(\Theta)$  que apontam para a existência de alguma recirculação do fluido no interior do reator, além do fenômeno de cauda observado nas curvas de todos os experimentos que pode ser uma indicação da ocorrência de zonas mortas. Estas ocorrências configuram um sistema com fluxo disperso.

Tabela 3 – Valores obtidos no cálculo do volume de zonas mortas ( $V_d$ ), cálculo da média da distribuição de tempos de residência ( $\bar{t}$ ), nos ensaios das variações de vazão de 200L/h a 600L/h, onde o volume do reator  $V = 1,24 \times 10^{-3} \text{ (m}^3\text{)}$ .

| Ensaio | Vazão (L/h) | Desvio Padrão (L/h) | Pico Máximo $E(t)_{MÁX}$ | $\tau$ (s) | $\bar{t}$ (s) | $V_d$ (m <sup>3</sup> ) |
|--------|-------------|---------------------|--------------------------|------------|---------------|-------------------------|
| 1      | 200         | 0,0023787           | 0,03126                  | 22,32      | 43,55         | 8,9. E-04               |
| 2      | 300         | 0,0027692           | 0,04142                  | 14,38      | 38,44         | 6,83. E-04              |
| 3      | 400         | 0,0027534           | 0,04462                  | 11,16      | 32,42         | 8,37. E-04              |
| 4      | 500         | 0,0028636           | 0,05453                  | 8,92       | 26,64         | 6,62. E-04              |
| 5      | 600         | 0,0029786           | 0,05994                  | 7,44       | 25,06         | 2,52. E-04              |

Observa-se que os tempos de residência médios estimados a partir das curvas DTR foram, em sua totalidade, superiores que o  $\tau$ . Estes resultados demonstram um atraso na resposta do traçador, o que pode indicar a existência de zonas com recirculação interna ou de zonas mortas. Nesta situação o traçador é liberado aos poucos, o que provoca atraso em sua resposta na saída do reator e gera o fenômeno de cauda longa, como foi observado nas curvas experimentais. Os valores relacionados ao volume morto total na Tabela 3, demonstram valores significativos comprovando a existência de zonas mortas no reator.

Foram construídas as curvas DTR e realizou-se o ajuste aos modelos uniparamétricos N-CSTR em série, alta dispersão e baixa dispersão para uma variação de vazão de 200 a 600 L/h.

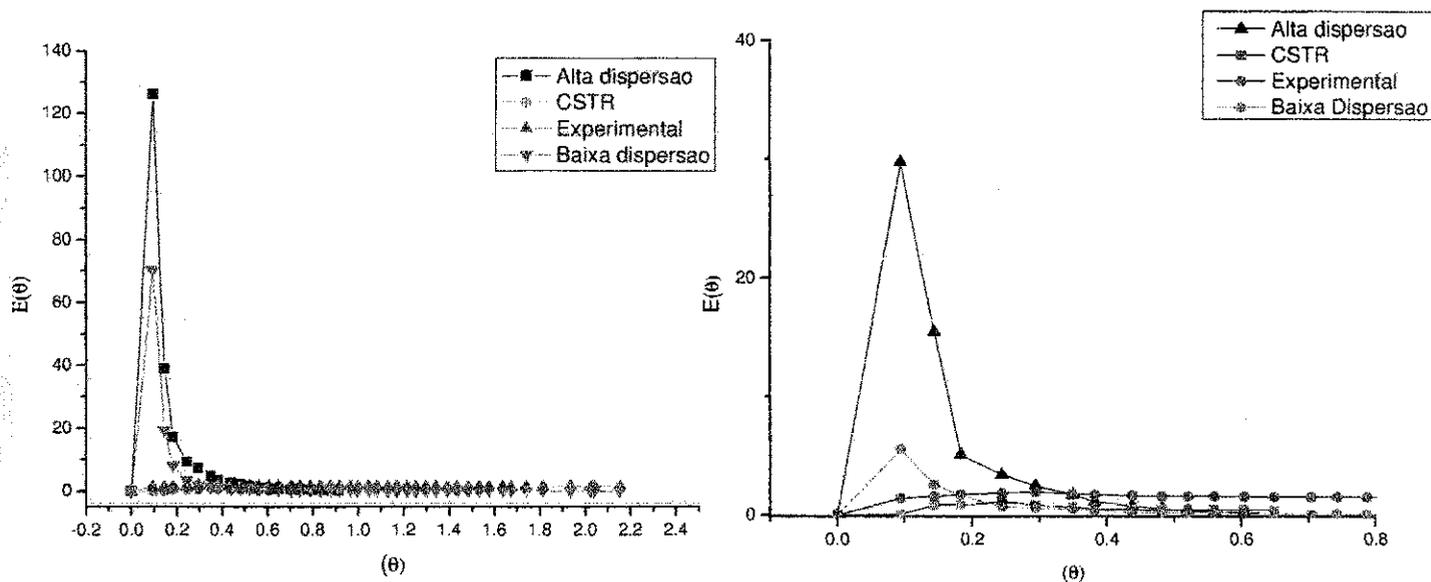
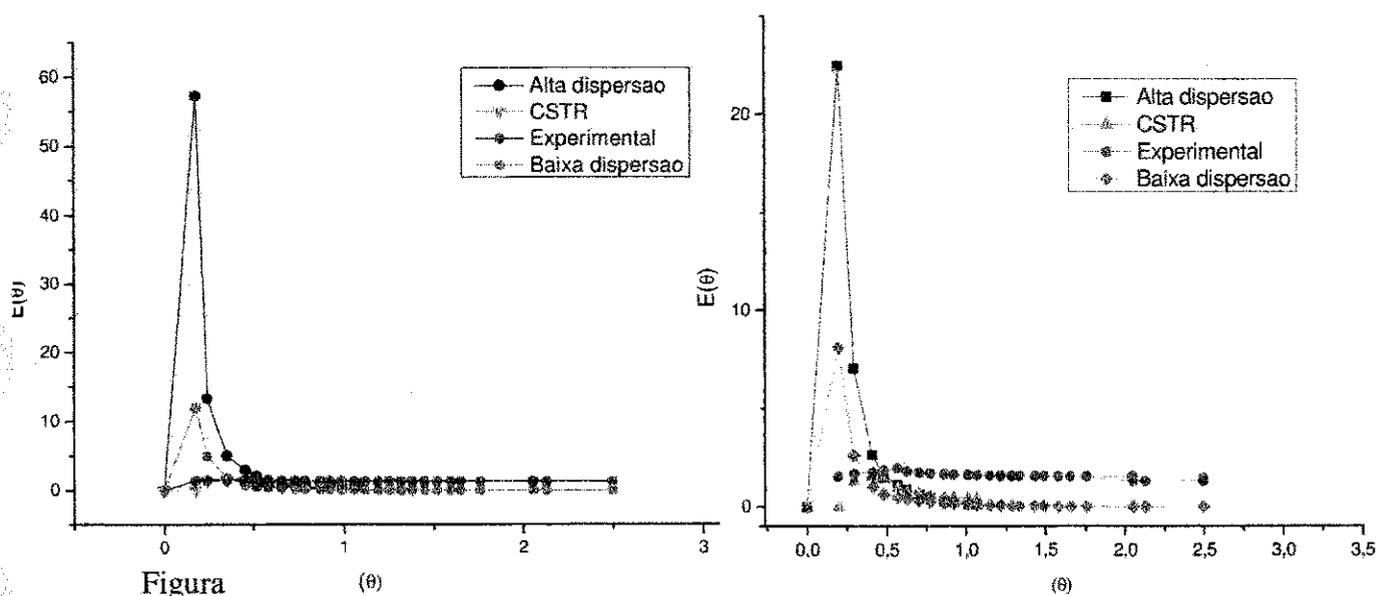


Figura 32 – Curva de distribuição do tempo de residência normalizada para vazão de 200 e 300 L/h comparada aos modelos de n- reatores de mistura perfeita em série, alta e baixa dispersão.



33 – Curva de distribuição do tempo de residência normalizada para vazão de 400 e 600 L/h comparada aos modelos uniparametricos: N-CSTR, alta e baixa dispersão.

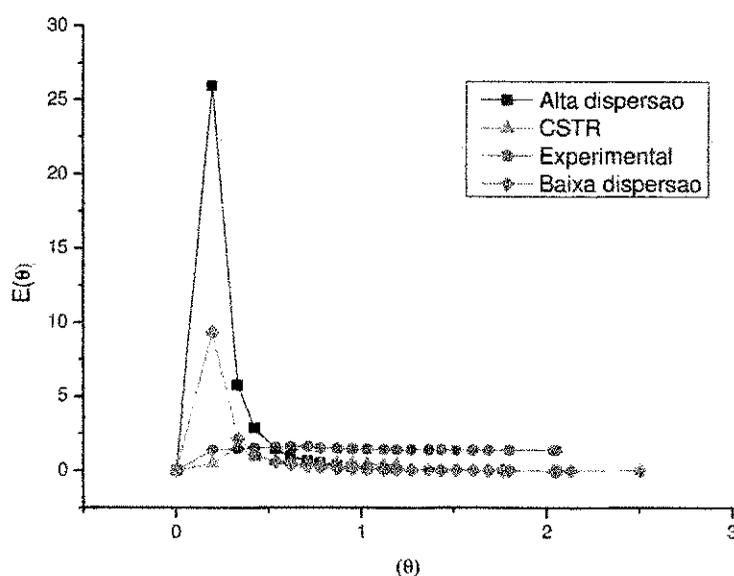


Figura 34 – Curva de distribuição do tempo de residência normalizada para vazão de 600 L/h comparada aos modelos uniparametricos: N-CSTR, alta e baixa dispersão.

De acordo com as Figuras 32 a 34 a construção das curvas da DTR das respectivas tentativas de ajuste aos modelos uniparamétricos, foi observado que o traçador cloreto de potássio (KCl) não foi adequado para descrever de forma satisfatória o comportamento hidrodinâmico do reator. Segundo Souza (2011) cada traçador fornece diferentes respostas hidrodinâmicas e a interpretação das características do escoamento é claramente dependente do traçador escolhido para a avaliação do fenômeno, o mesmo usou (cloreto de sódio, Eosina Y e Azul de Bromofenol) e constatou que são traçadores inadequados para prever respostas corretas em sistemas heterogêneos.

A variabilidade entre os dados experimentais e teóricos podem ser também atribuídas a outros fatores: Ao formato da célula que apresenta expansão na entrada e contração na saída; a não idealidade do traçador que foi realizada manualmente, podendo ocorrer mudança na velocidade.

O segundo momento a ser avaliado é a variância a qual foi determinada utilizando a Equação (29). O estudo da variância determina a dispersão longitudinal da distribuição em

torno da média, quanto maior o valor deste momento maior será a dispersão e consequentemente mais longe da idealidade estará o reator, FOGLER(2009).

Tabela 4 – Valores determinados dos momentos

| Q (m <sup>3</sup> /s) | t <sub>m</sub> (s) | σ <sup>2</sup> (s <sup>2</sup> ) | σ (s) |
|-----------------------|--------------------|----------------------------------|-------|
| 2,23E-05              | 53,47              | 1006,83                          | 31,73 |
| 3,25E-05              | 49,00              | 2701,98                          | 51,98 |
| 3,47E-05              | 36,92              | 563,59                           | 23,74 |
| 5,06E-05              | 30,02              | 250,87                           | 15,83 |
| 5,67E-05              | 17,57              | 286,97                           | 16,94 |

A interpretação dos dados de variância mostra que o aumento da vazão, diminui a variância logo possui um menor desvio da média indicando assim um menor espalhamento da concentração do traçador ao longo do tempo. Foi possível observar que a melhor condição de trabalho do reator acontece com o uso de 500 L/h; pois corresponde a uma menor variância do reator.

Tabela 5 – Valores determinados de: E(Θ)<sub>máx</sub>, Pe e D/(μL).

| Vazão Q (L/h) | E(Θ) <sub>máx</sub> | Pe    | D/(μL) <sub>baixa dispersão</sub> | D/(μL) <sub>alta dispersão</sub> |
|---------------|---------------------|-------|-----------------------------------|----------------------------------|
| 200           | 1,7060              | 18,87 | 0,43                              | 0,053                            |
| 300           | 1,9258              | 6,52  | 0,1568                            | 0,1533                           |
| 400           | 1,6623              | 12,41 | 0,3787                            | 0,0805                           |
| 500           | 1,6861              | 9,85  | 0,2400                            | 0,1014                           |
| 600           | 1,6260              | 4,87  | 0,1907                            | 0,2051                           |

Segundo (LEVENSPIEL, 1974) quanto maior o valor do parâmetro da dispersão (D/μL) maior o espalhamento em todo o reator, para valores de (D/μL) = 0,2 é característica de um escoamento de grande dispersão e para valores maiores que (D/μL) = 0,2 o reator apresenta característica de um escoamento de mistura perfeita, logo de acordo com a Tabela 5, pode-se perceber que (D/μL) apresenta valores que caracterizam um reator de mistura perfeita.

A seguir pode-se testar o reator para a finalidade a que se destina : Eletro-oxidação do corante vermelho ácido 88.

## 6.4 Curva de Absorção

Na Figura 35, observa-se que o valor do comprimento de onda máximo ( $\lambda_{\text{máx.}}$ ) de absorção encontrada, foi de 510 nm para curva de absorção do corante vermelho ácido 88 de acordo com o valor da absorção máxima do corante foi obtido uma curva de calibração conforme Equação (72) que relaciona concentração do corante e absorção.

$$\text{ppm} = -0,0086 + 0,0728 \cdot \text{Abs} \quad (72)$$

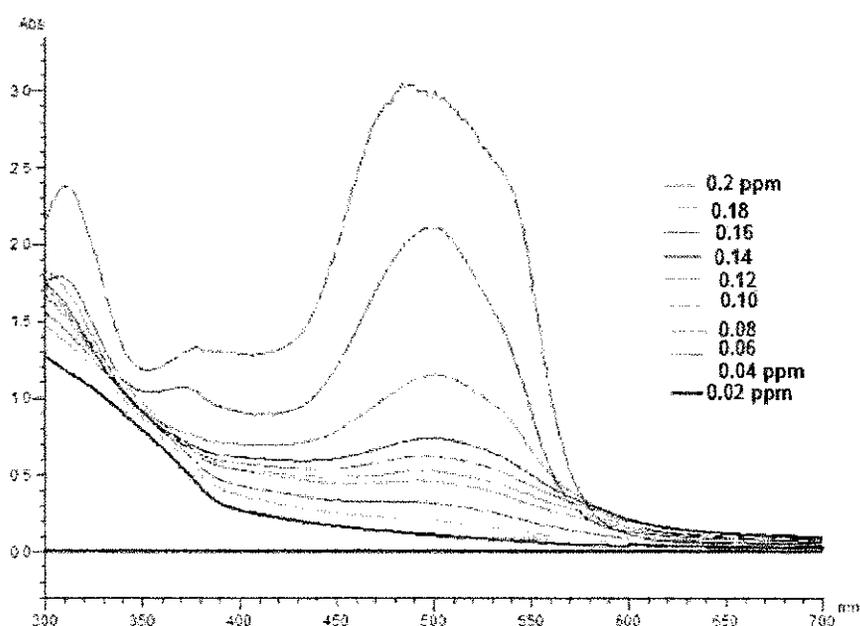


Figura 35 – Curva de absorção em relação ao comprimento de onda para uma faixa de concentrações entre 0,02 e 0,2 ppm.

## 6.5 Efeito do Fluxo

Inicialmente, foram realizados estudos para analisar a influência do fluxo na remoção da cor do corante. O fluxo de alimentação pode influenciar na taxa de transporte do eletrólito para a superfície do eletrodo, tanto num possível aumento da eficiência da degradação do corante como indica se as reações, que acontecem no eletrodo é regida pela transferência de massa ou transferência de carga (controle faradaico). Dessa forma, na Figura 36 são apresentados os resultados da variação da concentração reduzida do corante em função do tempo para diferentes vazões de eletrólito (300, 600 e 800L/h), para um potencial fixo de 3,5V e uma concentração de cloreto de sódio de 0,6 g/L. Neste contexto, pode-se verificar que

o aumento da convecção não influenciou significativamente na degradação do corante o que indicou um processo controlado por transferência de carga.

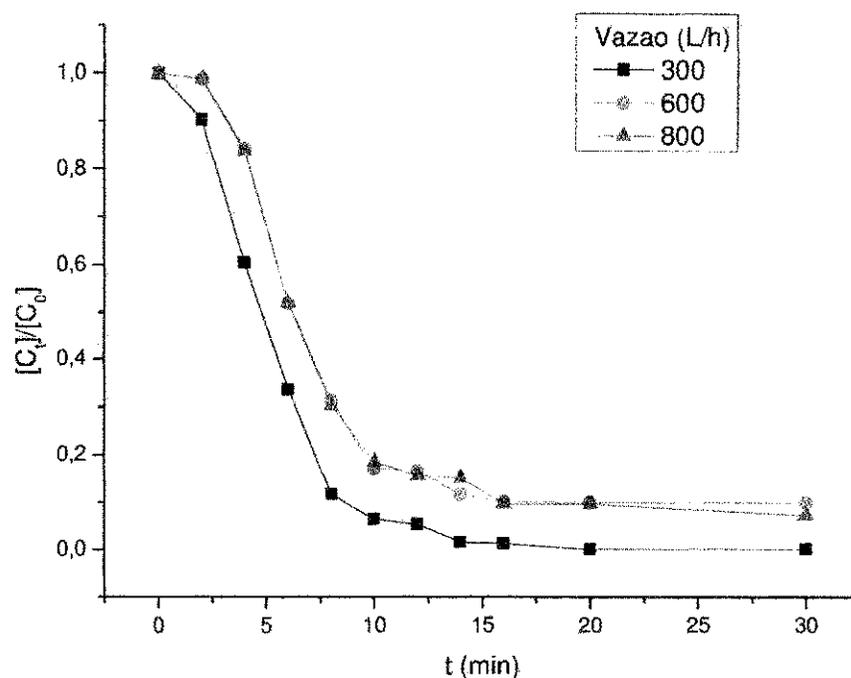


Figura 36 – Variação da concentração normalizada do corante em função do tempo para diferentes vazões,  $T=25\pm 1^{\circ}\text{C}$ ,  $(\text{ddp})=3,5\text{V}$ .

## 6.6 Efeito da variação NaCl

Como na degradação direta não ocorreu remoção do corante, houve a necessidade de adicionar um eletrólito (NaCl), à medida que ocorre a formação eletroquímica de espécies oxidantes  $\text{Cl}_2/\text{HOCl}/\text{OCl}^-$  a partir do íons  $\text{Cl}^-$  nas reações. As reações da eletrooxidação indireta foram apresentadas na fundamentação teórica.

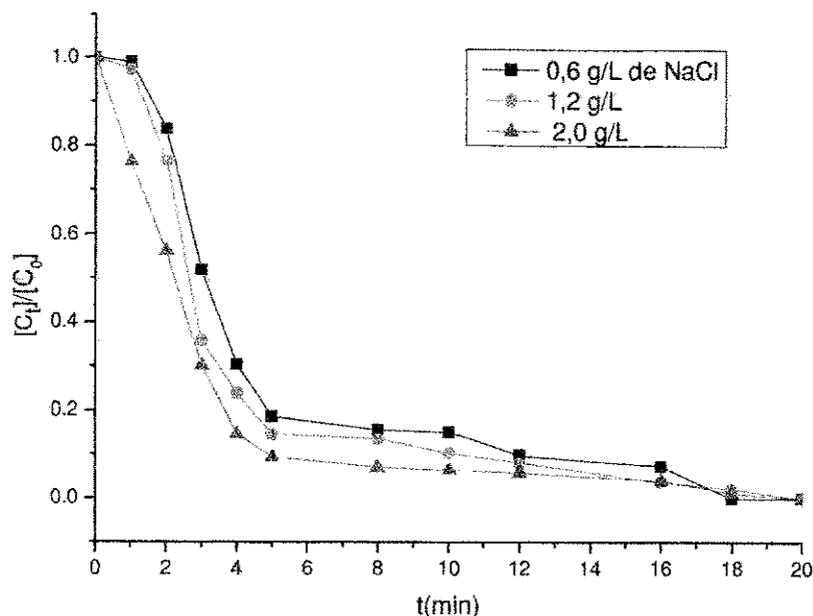


Figura 37 – Variação da concentração normalizada do corante em função do tempo para diferentes concentrações de NaCl,  $T = 25 \pm 1^\circ C$ , (ddp)=3,5V.

A Figura 37 mostra a variação de concentração normalizada ou reduzida, para soluções feitas na presença de 0,6, 1,2 e 2,0 g/L de cloreto de sódio, no qual se pode avaliar a influência deste sal na eletro-oxidação indireta do corante vermelho ácido a uma concentração de 2 ppm.

Analisando os perfis destas curvas, pode-se verificar que a cinética de decaimento é pouco influenciada pela concentração de cloretos presentes na solução. Isto se deve provavelmente ao fato que esta cadeia orgânica do corante foi de difícil degradação nas condições operacionais estudadas. Observa-se, no entanto, um perfil assintótico para as três concentrações de cloretos em um tempo de aproximadamente 20 minutos, o qual apresentou um valor de aproximadamente 0% remanescente da concentração inicial do corante.

## 6.7 Taxa de degradação

Na Figura 38, são mostradas as curvas de taxa de degradação do vermelho ácido em função do tempo, para variações das concentrações de cloreto para concentrações de 1,2 e 2,0 g/L, a curva apresenta um valor máximo de 99,47% de conversão para um tempo de eletrólise de 20 minutos. Com esses valores entende-se que após os primeiros 18 minutos de eletrólise indireta, a taxa de degradação alcançou seu valor máximo de conversão, estabilizando o

processo. Também é perceptível que um aumento na concentração de cloreto de sódio de 0,6 para 2,0 g/L não influenciou de maneira significativa a aumentar a degradação do vermelho ácido, obtendo-se uma mesma taxa de degradação para tempos iguais de eletrólise.

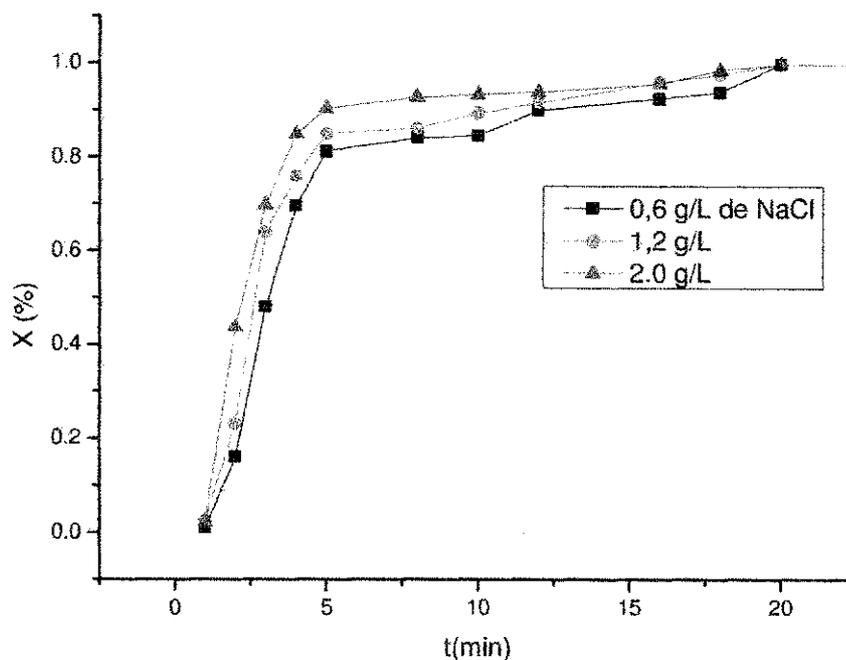


Figura 38 – Taxa de conversão para diferentes concentrações de cloreto de sódio,  $T=25\pm 1^{\circ}\text{C}$ ,  $(ddp) = 3,5\text{ V}$ .

Para o cálculo do percentual de redução considerou-se o tempo de eletrólise de 120 min, o tempo de residência do eletrólito no reator de 60 min e a vazão de entrada 600 L/h. A Nas Figuras 39 e 40 mostra-se os perfis das curvas das taxas de conversão experimentais comparadas com a curva obtida com o modelo teórico PFR utilizado.

Como se pode verificar no item 8.5 a taxa de redução do corante não depende significativamente da vazão, dessa maneira utilizou-se uma vazão intermediária ( $0,01\text{m}^3/\text{min} = 600\text{L/h}$ ) com o objetivo de encontrar um coeficiente de transferência de massa que foi de  $5,67 \times 10^{-5}\text{ m/min}$ . Dessa maneira, com o valor do coeficiente de transferência massa conhecido, podemos usar equações de projeto encontradas na literatura para compararmos os percentuais de remoção obtidos experimentalmente com os percentuais calculados pelas expressões matemáticas advindas de um balanço de massa para um reator de fluxo pistão (PFR) com reciclo de eletrólito (WALSH, 1993). A Equação (21) expressa o percentual de remoção em função do tempo para um reator PFR com reciclo.

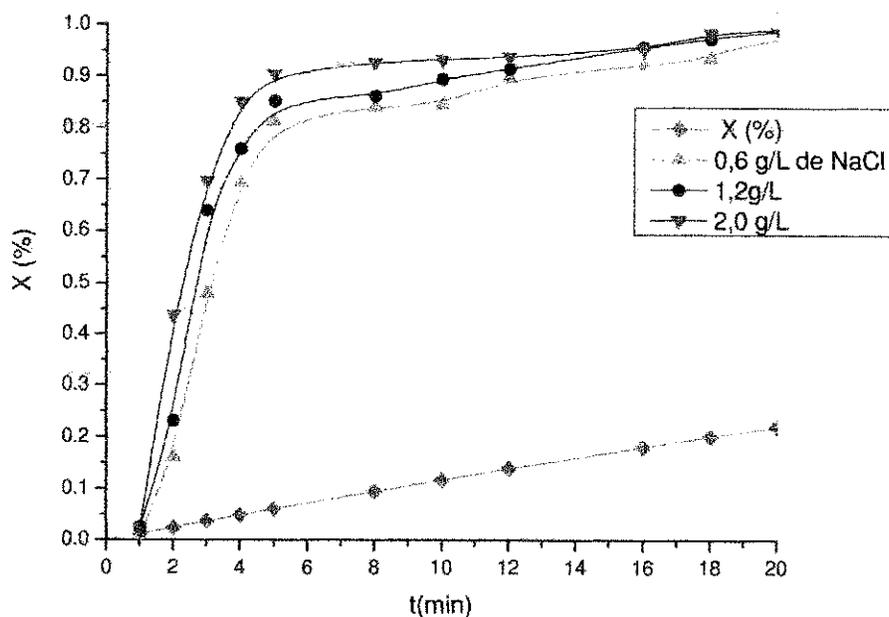


Figura 39 – Taxas de remoção experimental e teórica,  $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $\text{ddp} = 3,5\text{V}$ .

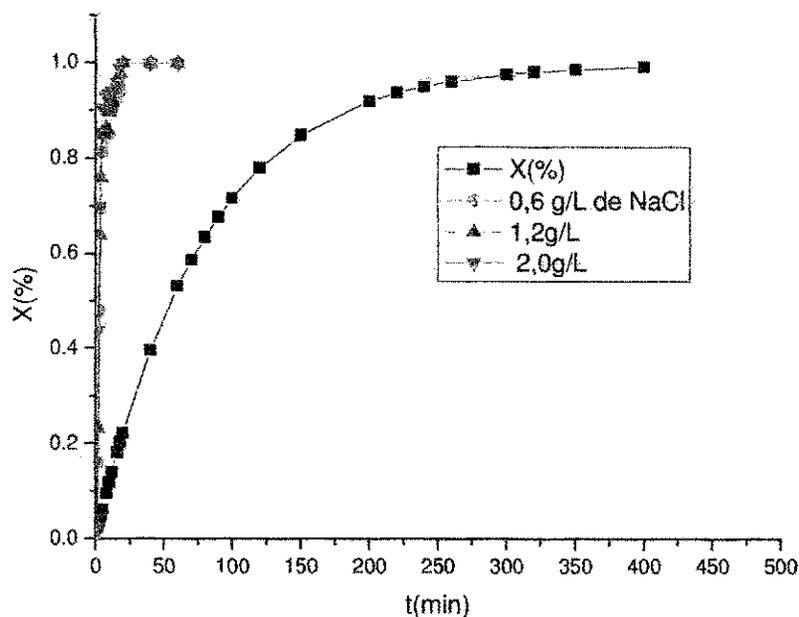


Figura 40 – Taxas de remoção experimental e teórica,  $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $\text{ddp} = 3,5\text{V}$ .

Observa-se na Figura 39 e 40, que o modelo da taxa de degradação do corante vermelho ácido não segue o modelo estabelecido teoricamente para um reator PFR sob regime difusional o que indica que a eletro-oxidação do corante é regida por uma reação faradaica, ou seja, que depende da cinética de transferência de carga. O modelo da Figura 40 é o mesmo da Figura 39 em outra escala; mostrando o verdadeiro perfil da curva para um

reator PFR; logo confirma que os resultados da taxa de remoção experimental não seguem o modelo de conversão para um reator PFR.

### 6.8 Efeito da variação do potencial

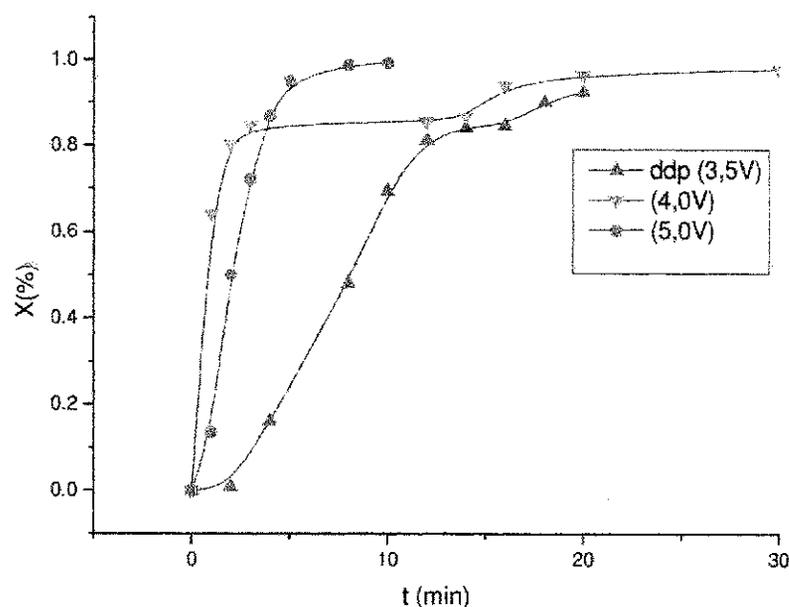


Figura 41 – Taxa de redução do corante para diferentes potenciais,  $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ , 0,6g/L de NaCl.

Utilizando-se uma concentração de 0,6 g/L de NaCl, e aplicando-se uma diferença de potencial (ddp) de 3,5V, ocorreu uma remoção de cor de 92,64% em 20 minutos de eletrolise, para um potencial (ddp) de 4,0 V, ocorreu uma remoção de cor 96,80% para o mesmo tempo de eletrolise, aumentando ainda mais o potencial (ddp) para 5,0V ocorreu uma remoção de cor de 99,47%. Observa-se que o aumento do potencial na interface promove uma maior troca de cargas na interface do semiconductor-efluente, isso significa que o aumento do potencial na interface, gera uma maior intensidade de corrente; aumentando a redução percentual da concentração do corante, alcançando mais rapidamente a um valor máximo em torno de 99,47%. Este fenômeno ocorre devido tanto ao aumento da cinética de oxidação direta como daquela provocada pelo aumento do gás cloro (agente oxidante) gerado.

## 6.9 Cinética da Reação

Para a cinética do processo eletroquímico, foram testados dois modelos a partir do conceito da lei de velocidade integrada, sendo eles o modelo de 1ª e 2ª ordem. Levando em consideração os coeficientes de correlação obtidos para cada curva linearizada, referentes aos modelos cinéticos e a constante de velocidade  $k(\text{min}^{-1})$ , elegemos o modelo de 1ª ordem devido ao maior valor do coeficiente de correlação (0,98) e valores próximos da constante de velocidade encontrado para este modelo, bem como ao baixo desvio padrão.

Tabela 6 – Valores dos coeficientes do modelo de 1ª e 2ª ordens.

| C(g /L) de NaCl | 1ª Ordem (R <sup>2</sup> ) | k (min <sup>-1</sup> ) | 2ª ordem(R <sup>2</sup> ) | K (L/g.min) |
|-----------------|----------------------------|------------------------|---------------------------|-------------|
| 0,6             | 0,98552 ± 0,00708          | 0,15471                | 0,75374 ± 1,22            | 5,18        |
| 1,2             | 0,9529 ± 0,01259           | 0,1607                 | 0,93017 ± 0,1590          | 1,6493      |
| 2,0             | 0,9524 ± 0,01107           | 0,1489                 | 0,9173 ± 0,3132           | 3,14        |

Fonte: Autor (2014)

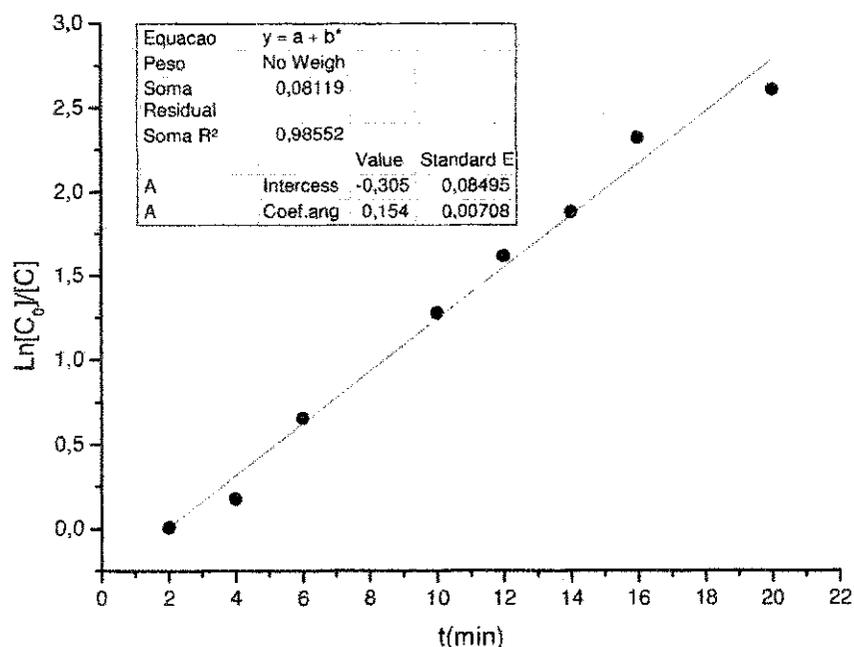


Figura 42 – Reação de 1ª ordem para 0,6 g /L de NaCl.

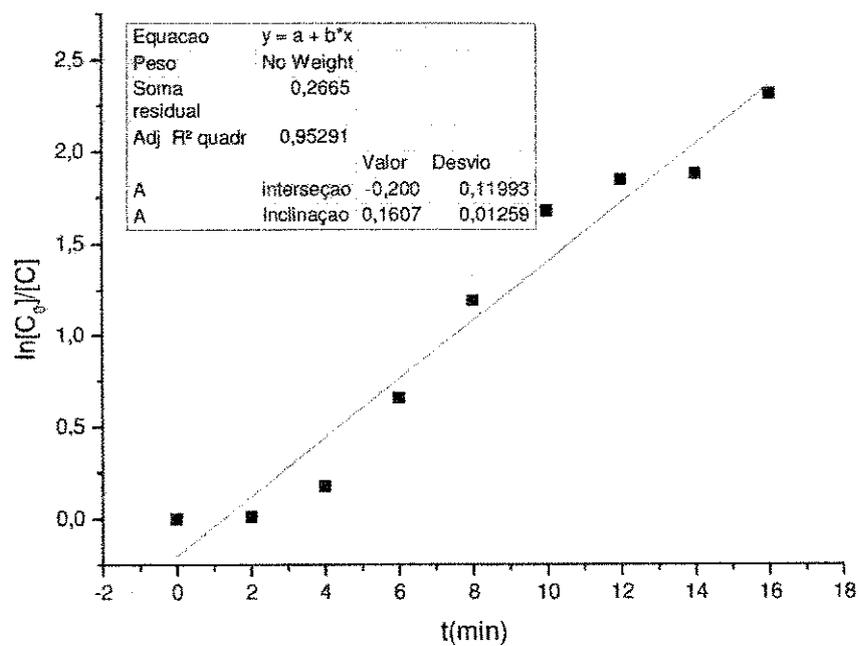


Figura 43 – Reação de 1ª ordem para 1,2 g/L de *NaCl*.

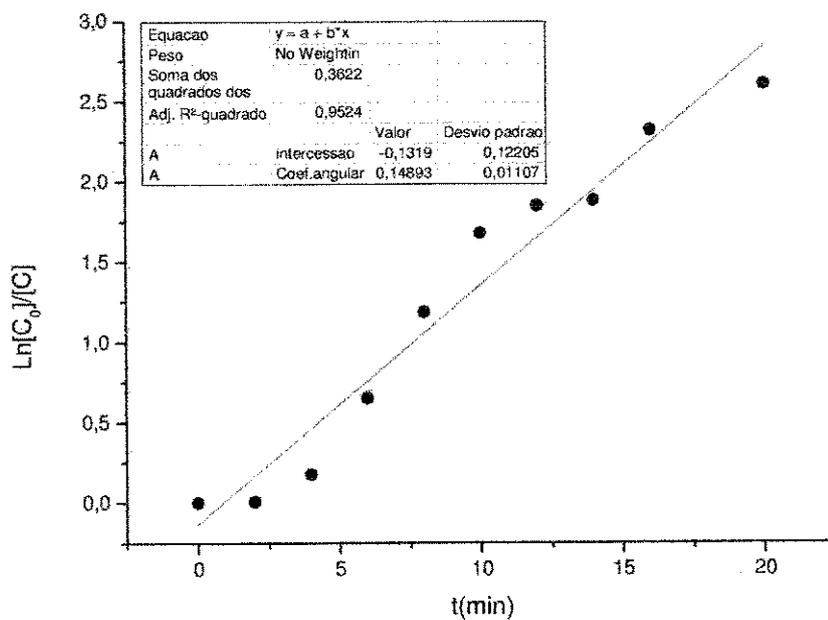


Figura 44 – Reação de 1ª ordem para 2,0 g/L de *NaCl*.

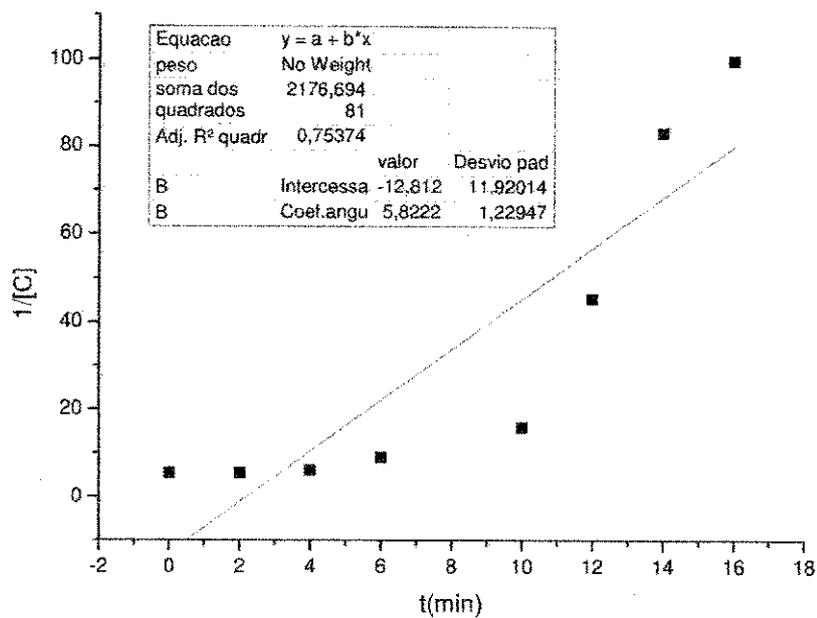


Figura 45 – Reação de 2<sup>a</sup> ordem para 0,6 g/L de NaCl.

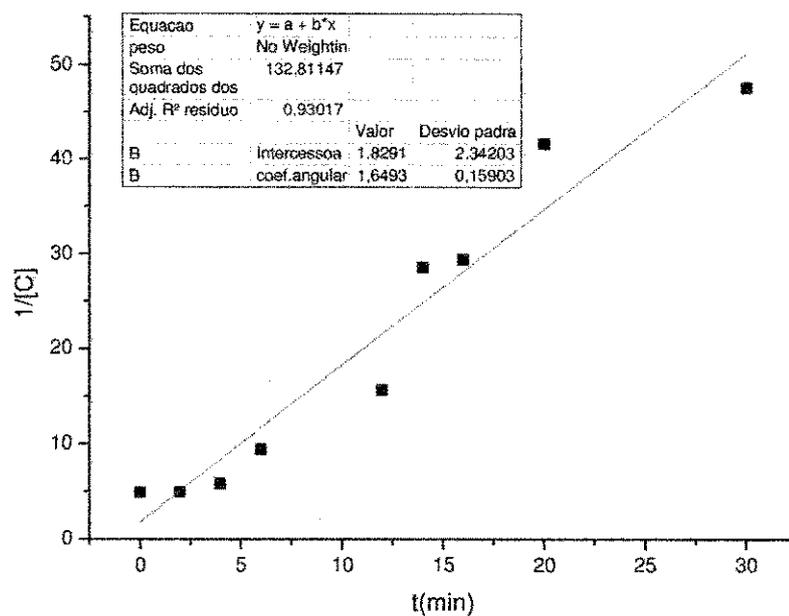


Figura 46 – Reação de 2<sup>a</sup> ordem para 1,2 g/L de NaCl.

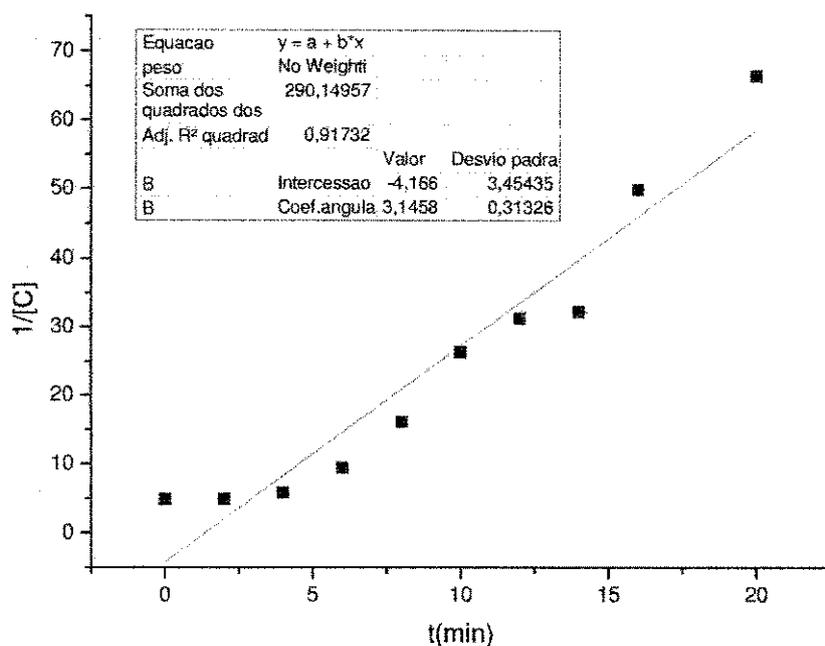


Figura 47 – Reação de 2ª ordem para 2,0 g/L de NaCl.

### 6.10 Consumo de energia

Analisou-se o consumo energético para 1h de eletrólise, a partir de uma solução 2 ppm de corante vermelho ácido nos potenciais de 3,5, 4,0 e 5,0 V para uma concentração de 0,6 g/mol de NaCl, de acordo com a (Equação 68).

De acordo com a Tabela (7) verifica-se que o consumo de energia é proporcional ao aumento do potencial, com esse aumento ocorreu uma alta variação do consumo energético; o valor alterou em torno de 1,3 a 2,42 (KWh/m<sup>3</sup>) devido à utilização de baixa concentração de cloreto e alta condutividade conferida nestas soluções, a fim de mostrar a viabilidade deste processo como uma "alternativa verde". Os valores dos custos estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores do consumo energético,  $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$

| C(g/L) de NaCl | Potencial (V) | Consumo energético (KWh/m <sup>3</sup> ) | Custo R\$ |
|----------------|---------------|--|-----------|
| 0,6            | 3,5           | 1,302                                    | 0,3574    |
|                | 4,0           | 1,6                                      | 0,4393    |
|                | 5,0           | 2,42                                     | 0,6644    |

A Tabela 8, mostra alguns parâmetros de comparação com outros processos eletroquímicos utilizados por outros autores para degradar corantes, pode-se verificar que o custo global do processo de eletro-oxidação do corante vermelho ácido foi menor comparado a outros; por exemplo, Cristino (2006) utilizou um processo oxidativo avançado irradiado para degradar corantes sintéticos. Pode-se verificar neste caso que para uma taxa de conversão de (90-95%) e utilizando um potencial de 5.0 v, o custo global duplicou em relação ao alcançado neste trabalho. Isto se deve provavelmente a que o DSA<sup>®</sup> é um material desenvolvido especificamente pela de Nora (fábrica italiana) para a produção do gás cloro utilizando baixo potencial, o que irá refletir em um reduzido potencial de célula.

Tabela 8 – Comparação de Custo para diferentes processos aplicados na degradação efluentes têxteis sintéticos para uma taxa percentual de conversão média entre 90 - 95%.

| REF                            | Tratamento   | Potencial<br>(V) | Densidade de<br>Corrente<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) / | Consumo<br>energético<br>(KWh/m <sup>3</sup> ) | Tempo de eletrólise. (min) | Custo R\$ |
|--------------------------------|--|------------------|---|--|----------------------------|-----------|
| CRISTINO<br>(2006)             | Processo Oxidativo<br>avançado irradiado                     | 5,0              | -   | -  | 30                         | 1,40      |
| ROCHA<br>(2011)                | Eletro-oxidação corante<br>vermelho Remazol<br>BR(RRB)       | -                | 60 mA/cm <sup>2</sup>                               | -  | 30                         | 1,5       |
| CHOU (2011)                    | Eletro-oxidação corante<br>Laranja ácido 7                   | -                | 13,3 mA/cm <sup>2</sup>                             | 10,44  | 30                         | 2,87      |
| JOVIC (2013)                   | Eletro-oxidação corante<br>sintético                         | -                | 10 mA/cm <sup>2</sup>                               | 7,95   | 30                         | 2,19      |
| Presente<br>Trabalho<br>(2014) | Eletro-oxidação do<br>corante sintético<br>vermelho ácido 88 | 3,5              | 5,06mA/cm <sup>2</sup>                              | 1,302  | 30                         | 0,3574    |

### 6.11 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A eficiência do processo eletroquímico foi avaliada por meio da DQO do efluente têxtil sintético, variando-se a voltagem para o menor e maior potencial aplicado ao efluente, a fim de garantir a condutividade do meio. Os resultados obtidos neste processo estão apresentados nas Tabelas (9) e (10).

A Tabela 9, indica que ocorre uma certa regularidade para o crescimento da DQO com o aumento da concentração de cloreto, nota-se que quanto maior a concentração de cloreto maior a remoção da DQO. Para os estudos de remoção de DQO durante o processo eletroquímico, adicionando-se uma concentração de 0,6 g/L de *NaCl*, e aplicando-se uma ddp de 3,5V, o processo de tratamento do efluente têxtil simulado apresentou uma remoção de DQO de 36,84% em 60 minutos de degradação, para uma concentração de 1,2 g/L de *NaCl* obteve-se uma remoção de 47,4%. O sistema eletroquímico apresentou os melhores resultados na remoção de DQO para 2,0g/L houve uma redução de 57,18% em 1 h de tratamento, estas afirmações permitem concluir que o aumento da quantidade de *NaCl* remoção de DQO mede indiretamente a degradação dos compostos orgânicos presentes no efluente.

Tabela 9 – Demanda Química de Oxigênio.

| <i>C(g/L)</i> de <i>NaCl</i> | DQO % |       |       |
|------------------------------|-------|-------|-------|
|                              | 0,6   | 1,2   | 2,0   |
| Tempo ( <i>min</i> )         |       |       |       |
| 2                            | 73,07 | 50    | 26,92 |
| 30                           | 53,84 | 46,25 | 23,07 |
| 60                           | 46,15 | 26,3  | 11,53 |

Fonte: Autor (2014)

A Tabela 10 mostra o percentual de eliminação do Carbono Orgânico Total (COT) em função do tempo utilizando como eletrodo o DSA, a 25°C e um potencial de 3,5V. A análise do COT foi feita com a finalidade de verificar a eficiência de remoção de carga orgânica em soluções têxteis em diferentes concentrações de *NaCl* e diferentes valores de potencial aplicado na célula. Dessa forma, verifica-se que para diferentes concentrações de *NaCl* ocorreu redução do COT. Isso ocorre porque o eletrodo de DSA, durante a eletrólise produz radicais hipocloritos, favorecendo a quebra dos grupos cromóforos e, conseqüentemente a

quebra da molécula, levando a formação de intermediários de cadeias alifáticas. Dessa forma as condições testadas neste ensaio permitiram oxidar parte da matéria orgânica em solução, uma vez que se conseguiu remover algum do COT. Conforme se observa na tabela, a remoção de COT é muito lenta num período inicial e, pelos resultados obtidos verifica-se que a oxidação da matéria orgânica é muito mais lenta, necessitando-se de tempos de contacto superiores a 60 minutos.

Tabela 10 – Carbono Orgânico Total, para uma  $ddp = 3,5$  V

| C(g/L) de NaCl | COT (mg-C/L) |       |       |
|----------------|--------------|-------|-------|
|                | 0,6          | 1,2   | 2,0   |
| Tempo (min)    |              |       |       |
| 2              | 57,5         | 54,51 | 45,92 |
| 60             | 55,27        | 52,3  | 33,45 |

Fonte: Autor (2014)

De acordo com a Tabela 11, com o aumento do potencial para 5,0 v, ocorreu um aumento de 32% nas remoções de COT, por outro lado, estas não obedecem à tendência observada para as remoções de DQO. Essas discrepâncias são de certa forma esperadas, haja vista que as reações eletroquímicas indiretas ou diretas promovem a oxidação, mas não necessariamente à mineralização, dessa maneira as próprias reações de oxidação podem levar a matéria orgânica a estados mais resistentes a mineralização (SOUZA, 2006).

Tabela 11 – COT (mg-C/L) em relação ao potencial (ddp).

| (ddp)(V)    | COT (mg · C/L) |       |
|-------------|----------------|-------|
|             | 3,5            | 5,0   |
| Tempo (min) |                |       |
| 2           | 57,5           | 65,7  |
| 60          | 55,27          | 44,72 |

Fonte: Autor (2014)

## 7 CONCLUSÕES FINAIS

- A correlação  $Sh = 1,13.Re^{0.84}.Sc^{0.33}$  representa o modelo empírico para a célula eletroquímica estudada utilizando o um eletrodo tubular de DSA como Cátodo ( pois o mesmo é o eletrodo de trabalho utilizado na degradação do corante vermelho ácido) .
- O valor do expoente para o número de Reynolds encontrado de 0.84 pela modelagem é compatível com o regime de escoamento laminar encontrado para o sistema em análise (reator e eletrodos).
- A comparação da modelagem estabelecida para o reator em estudo com a literatura dos reatores de placas paralelas para um mesmo regime de escoamento mostrou que o coeficiente transferência de massa combinado para o DSA é maior, pois são eletrodos autopromotores de turbulência, superfície expandida e rugosa que contribui para um aumento na convecção – difusão da célula eletrolítica.
- Através do estudo realizado da DTR, verificou que o reator apresenta zonas mortas e recirculação.
- Apesar do erro encontrado para o modelo matemático para um reator N-CSTR de 60-65 % de erro quando comparado aos valores de  $E(\Theta)_{experimental}$ , os valores do parâmetro de dispersão são valores de  $D/(\mu L) > 0,2$  caracterizando um reator de mistura perfeita.
- Um mecanismo cinético de 1ª ordem foi apresentado como o adequado para caracterizar o processo de degradação do corante vermelho ácido.
- Em relação ao COT, percebe-se uma diminuição de 32% para um potencial de 5,0V.
- Ao se comparar a taxa de remoção experimental com o modelo teórico, conclui-se que a eletro-oxidação do corante é regida pela cinética de transferência de carga e que mudanças na hidrodinâmica do sistema não influencia consideravelmente na remoção do corante vermelho ácido.
- Ao se comparar o consumo de energia em ( $kW/m^3$ ) para o processo de eletro-oxidação do corante vermelho ácido do presente, verificou-se que seu custo em média é 90 % inferior comparado a outros para um mesmo tempo de eletrólise.

## 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a transferência de massa com entrada de alimentação tangencial.
- Fazer o uso da Fluidodinâmica computacional para a modelagem do reator (CFD).
- Aplicar o processo eletroquímico no tratamento do efluente real da indústria têxtil;
- Utilizar outros tipos traçadores para o estudo da DTR;
- Estudar a DTR com geração de gás; simulando o processo de coeficiente de transferência de massa combinado (quando há geração de gás).

## 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE I. L. T. **Influência da Geometria Catódica na Transferência de Massa e Potencial Catódico durante a eletrólise da Água em meio alcalino**, MsC UFCG – UAEG, Campina Grande - PB, 2006.

ALVARENGA, R. N. **Tratamento de efluente têxtil através de processo redox e separação com membranas combinados**. Universidade de São Paulo - Escola de engenharia de Lorena. Lorena. 2009.

ALVES, P. A. **Tratamento Eletroquímico e Eletroquímico Foto-assistido na Degradação de Efluentes da indústria Têxtil**. Universidade de São Paulo - Instituto de Química de São Paulo. São Carlos. 2011.

BARONI, P. **Degradação de Fenol por Processo Eletroquímico Foto-Assistido em Escala Piloto**. UEC. Campinas-SP. 2010.

BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI. Photoelectrochemical discoloration and degradation of organic pollutants in aqueous solutions. **Química Nova**, v. 25, p. 477-488, 2002.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Fenômenos de Transporte**. 2ª. ed. [S.l.]: Livros Técnicos científicos.S.A, 2004.

BORIN, A. C. **Reator Eletroquímico de bancada para Remoção de íons de metais a partir de efluentes industriais**. Instituto de Química da USP. São Paulo. 1986.

BRASILEIRO, I. M. N. **Tecnologia eletroquímica aplicada na degradação de poluentes da indústria de petróleo. Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós - graduação em Engenharia de Processo da Universidade Federal de C, Campina Grande\_PB, 2004.** 33-71.

CARDOSO, G. B. D. **Avaliação de diferentes tratamentos de efluente têxtil simulado contendo o azocorante preto de diresul**. Universidade Tiradentes - UNIT - Programa de Pós-graduação em engenharia de processos (PEP). Aracaju Se-Brasil. 2010.

CARTA, R.; PALMAS, S.; POLCARO, A. M.; TOLA, G. Behaviour of a carbon felt flow by electrodes Part I: Mass transfer characteristics. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, p. 793-798, 1991.

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Photoelectrochemical treatment of the dye reactive red 198 using DSA® electrodes. **Applied Catalysis B:Environmental**, v. 62, p. 193-200, 2006.

CHOU, W.L; WANG, C.T; CHANG, C.P. Comparasion of removal of Acid of Orange 7 by electrooxidation using various anode materials. *Revista Desalition*. Ed 266 ,Pag 201-207, 2011. Disponível em: <[www.elsivier.com/locate/desal](http://www.elsivier.com/locate/desal)>

COEURET F. **Introducción a la Ingenieria Electroquímica**, Ed. Reverté S.A., Espanha, 1992.

COMNINELLIS, C.; NERINI, A. Anodic-Oxidation of Phenol in the Presence of NaCl for waste-water Treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 25, p. 23-28, 1995.

CRISTINO, W. **Tratamento de efluente têxtil contendo corante reativo violeta 5: comparação entre os processos eletrooxidativos avançados irradiados e não irradiados**. Escola de Engenharia de Mauá do Centro Universitário do Instituto de Mauá de Tecnologia. São Caetano do Sul, 2006.

DELANGHE, B.; TELLIER, S.; ASTRUC, M. Mass Transfer to a carbon or graphite felt Electrode. **Electrochimica Acta**, v. 35, p. 1369-1376, 1990. ISSN 9.

FENG, Y. G.; SMITH, D. W.; BOLTON, J. R. Photolysis of aqueous free chlorine species (NOCl and OCl-) with 254nm ultraviolet lighth. **Journal of Environmental Engineering and Science**, v. 6, p. 277-284, 2007.

FLECK, L. **Aplicação do controle estatístico de processos ao tratamento de um efluente têxtil por eletrofloculação**. Ministério da Educação - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira. 2011.

FRANCO, L. C. A. **A gestão dos efluentes das indústrias têxteis e os princípios da responsabilidade social em Sergipe, 2008**. Universidade Tiradentes programa de Pós-graduação em saúde e ambiente. Aracaju. 2011.

- GOMES, L. **Degradação eletroquímica do corante alaranjado 3R utilizando diferentes eletrodos.** Universidade de São Paulo - Instituto de Química de São Carlos. São Carlos. 2009.
- GUTIERREZ; GEAN, C. **Distribuição do tempo de residência em processo de pasteurização com trocador de calor a placas.** São Paulo : [s.n.], 2008.
- HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa.** [S.l.]: 6 ed, 2005. Cap 14 e 15 p.
- HU, J. M.; SUN, X. J.; HOU, Y. Y.; ZHANG, J. Q.; CAO, C. N. **Degradation characteristics of IrO<sub>2</sub>-type DSA in methanol aqueous solutions.** [S.l.]: [s.n.], v. 53, 2008. 3127-3128 p.
- J., M.; COEURET, F.; LANGLOIS, S. A first investigation of flow - through porous electrodes made of metallic felts or foams. **Electrochimica Acta**, v. 32, n. 1303-1309, 1987. ISSN 9.
- JOVIC, M.; STANKOVIC, M. D.; MANOJLOVIC, D.; ANDELKOVIC; MILIC, A. Study of the Electrochemical Oxidation of Reactive Textile Dyes Using Platinum Electrode. **Faculty of Chemistry, University of Belgrade, Student Square 12-16, 11158 Belgrade, Serbia**, p. 168-183, 2013.
- KAMMRADT.P.B. **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada.** Universidade Federal do Paraná - UFPA. Curitiba. 2004.
- LEAL, C. C. A. **Avaliação de remoção do corante Remazol Black B em efluentes têxteis utilizando como adsorvente o mesocarpo do coco verde.** Universidade Federal de Pernambuco-UFPE. Recife. 2013.
- LEVENSPIEL, O. **Chemical Reaction Engineering.** 3ª edição. ed. John Wiley & Sons: [s.n.], 2000.
- LIMA J.DE F. **Avaliação Eletroquímica da espuma Niquel G60 e placa de aço perfurada 316 objetivando sua utilização na eletrorrecuperação do ouro lixiviado proveniente de princesa isabel-PB, UFCG -UAEM, Campina Grande -PB,2013.**
- MAGDALENA, C. P. **Adsorção de corante reativo remazol vermelho RB de solução aquosa usando Zeólita de cinzas de carvão e avaliação da toxicidade aguda com Daphnia Similis.** USP. São Paulo. 2010.

MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; MORTARI, D. A.; MACHADO, S. A. S. E. M. Decolorisation of real textile waste using electrochemical techniques: Effect of the chloride concentration. **Water Research**, v. 41, p. 2969-2977, 2007.

MONEGO, D. M. L. C. **Degradação eletroquímica de corantes e efluentes da indústria têxtil**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba. 2007.

PANIZZA, M.; BARBUCCI, A.; RICOTTI, R.; CERISOLA, G. Electrochemical Degradation of methylene blue. *Separation Purification Technology*, v. 54, p. 382-387, 2007.

PEGORARO, P. R. **Distribuição do tempo de residência e letalidade no processamento térmico contínuo de líquidos com escoamento laminar não ideal em trocadores bitubulares**. São Paulo: [s.n.], 2012.

PEGORARO, P. R. **Distribuição do tempo de residência e letalidade no processamento térmico contínuo de líquidos com escoamento Laminar não ideal em trocadores bitubulares**. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

PLETECHER, D.; WALSH, F. C. **Industrial Electrochemistry**. Blackie Academic Press, UK: [s.n.], 1993.

PROFETI, D.; SERVAT, K.; HAHN, F.; KOKOH, K. B. . O. P. Electrocatalytic oxidation of ethanol Electrodes in acid medium. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, p. 837-843, 2008.

PROFETI, D.; SERVAT, K.; HAHN, F.; KOKOH, K. B. . O. P. Electrocatalytic oxidation of ethanol Electrodes in acid medium. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, p. 837-843, 2008.

RAGNINI, C. A. R.; DI IGLIA, R. A.; BIZZO, W.; BERTAZZOLI, R. Recycled niobium felt as an efficient three - dimensional electrode for electrolytic metal ion removal. **Water Research**, v. 34, p. 3269-3276, 2000. ISSN 13.

RAJKUMAR, D.; KIM, J. G. Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment. **Journal of Hazardous Materials B136**, v. 203-212, 2006.

RALPH, T. R.; HITCHMAN, M. L.; MILLINGTON, J. P.; WALSH, F. C. Mass transport in a filterpress reactor and its Enhancement by turbulence promoters. **Electrochimica Acta**, v. 41, p. 591-603, 1996. ISSN 4.

ROCHA, J. H. B.; FERNANDES, N. S.; K.R., S.; SILVA, D. R.; QUIROZ, M. A.; HUTTLE, C. A. M. Electrochemical decolourization process of textile dye in the presence of NaCl at boron doped diamond. **Institute of chemistry**, v. 5, p. 291-298, 2011.

ROYER, B. **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de Araucaria angustifolia como biossorvente**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2008.

RUSSEL, J. B. **Química Geral**. [S.l.]: 6, v. 2, 1994. 584-618 p.

SANTANA, C. M. **Estudo da Degradação de corante têxtil em matrizes aquosas por meio dos processos oxidativos avançados O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV e foton-feton**. Universidade de São Paulo - Escola Politécnica - Departamento de Engenharia Química. [S.l.]. 2011.

SANTOS, A. R. **Estudo do comportamento dinâmico de colunas de flotação utilizando técnicas nucleares**. Msc, programa de pós-graduação em ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais. Belo Horizonte. 2005.

SCHMAL, D.; VAN ERKEL, J.; VAN DUIN, P. J. Mass transfer at carbon fibre electrodes. **Journal of applied electrochemistry**, v. 16, p. 422-430, 1996.

SENDHIL, J.; MUNISWARAN, P. K. A. Electrochemical Treatment of Acid Green V dye solution in a tubular flow reactor. **International Journal of Engineering Research and Development**, v. 1, n. 2278-067X, p. 67-64, Junho 2012.

SILVA, A. B. C.; ANDRADE, R. M. F. **Remoção de cor de uma solução com corante têxtil por adsorção e oxidação por processo Fenton**. Universidade Tecnológica do Paraná. Curitiba. 2013.

SINGARAVADIVELA, C.; VANITHAB, M.; BALASUBRAMANIANB, N. Photo and Electrocatalytic Treatment of Textile Wastewater and Its Comparison. **Journal of Electrochemical Science and Technology**, v. 3, n. 1, p. 44-49, March 2012.

SOUZA, C. R. D. **Degradação de corantes reativos e remediação de efluentes têxteis por processos avançados envolvendo ferro metálico**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2006.

SOUZA, T. Y. **Estudo hidrodinâmico de Reator Aeróbico-Aenóxico de Leito Fixo-(RAALF)**. São Carlos-SP: [s.n.], 2012.

STROHER, A. P.; MENEZES, L. M.; CAMACHO, F. P.; N.C., P. **Treatment of textile effluent by ultrafiltration in ceramic membrane**, v. 5, n. 1984-3151, p. 39-44, Belo horizonte 2012.

VASQUES, A. R. **Caracterização e aplicação de Adsorvente para Remoção de corantes de efluentes têxteis em Batelada e colunas de Leito Fixo**. UFSC. Florianópolis. 2008.

VILAR, E. O. **Transfer de matière entre un fritté métallique et un liquide-application aux electrodes poreuses percolées**, ENSCR. Rennes-France: [s.n.], 1996.

WALSH, F. C. **A Fifth course in electrochemical engineering. The electrochemical consultancy**, 1993.

WALSH.F. **A first course in Electrochemical Engineering**. 1°. ed. England: Romsey, 1993.

WIKIPÉDIA. **Vermelho ácido 88**, 2014. Disponível em: <[http://pt.wikipedia.org/wiki/Vermelho\\_ácido\\_88](http://pt.wikipedia.org/wiki/Vermelho_ácido_88)>.

ZHANG, F.; FENG, C.; LI, W.; CUI, J. **Indirect Electrochemical of Dye wastewater Containing Acid Orange7 Using Ti/RuO<sub>2</sub>-Pt Electrode**. **Internacional Journal of Electrochemical science**, p. 943-954, 2014.

## APÊNDICE A

### GRUPOS ADIMENSIONAIS

O número de grupos adimensionais em uma correlação é dado pelo teorema de Vaschy-Buckingham ou “Teorema  $\pi$ ”. Em engenharia é comum usar grupos adimensionais que relacionam o escoamento propriamente dito e os transportes de massa difusional e/ou convectivo para definir um reator e caracterizar um sistema específico (ROMA, 2008; BIRD, 2004).

Neste trabalho serão considerados os seguintes grupos adimensionais.

#### Número de Sherwood (Sh)

O número de Sherwood (Sh) que expressa o fluxo mássico com o fluxo difusivo, ou seja:

$$Sh = \frac{K_d D}{D_A} \quad (A1)$$

$K_d$ - Coeficiente de transferência de massa,  $m.s^{-1}$ ;

D- Diâmetro do tubo;

$D_A$  – Coeficiente de difusão,  $m^2.s^{-1}$ ;

#### Número de Reynolds (Re)

O número de Reynolds (Re) relaciona as forças inércias, que tendem a manter o movimento, e as forças viscosas, que tendem a amortecer o movimento:

$$Re = \frac{\rho u D}{\mu} \quad (A2)$$

Onde:

$u$  - Velocidade do eletrólito,  $m^2.s^{-1}$ ;

$\rho$  - Massa específica do eletrólito,  $Kg.m^{-3}$ ;

$D$  - Diâmetro do reator, m;

$\mu$  - Viscosidade Absoluta ou dinâmica;  $kg.m^{-1}.s^{-1}$ ;

### Número de Schmidt

O número de Schmidt ( $Sc$ ) compara a taxa de transporte por convecção e pela difusão:

$$Sc = \frac{v}{D_A} \quad (A3)$$

Onde:

$v$  - Viscosidade cinemática,  $m^2.s^{-1}$ ;

$D_A$  - Coeficiente de Difusão,  $m^2.s^{-1}$ ;

No caso de um reator, onde ocorre transporte/transferência de massa, a seguinte proposta de correlação é aceita (WALSH, 1993):

$$Sh = a.Re^b.Sc^c \quad (A4)$$

Onde  $a$ ,  $b$  e  $c$  são constantes que dependem da geometria do reator e das condições de fluxo. Com relação à classificação do fluxo hidrodinâmico é possível caracterizá-lo nos regimes: laminar, transição e turbulento. O regime laminar pode ser caracterizado, quando o expoente do número de Reynolds ( $Re$ ), for inferior ou igual 0,5; caso o expoente for superior ou igual a 0,7, o regime hidrodinâmico é caracterizado como turbulento e, caso o expoente do número de Reynolds esteja dentro da faixa de  $0,5 < b < 0,7$ , descreve-se o regime de transição (BIRD, 2004 apud VILAR, 1996).

Sendo a análise dos grupos adimensionais um método poderoso para expressar a transferência de massa em um reator eletroquímico, é importante citar alguns cuidados que devem ser observados na utilização das correlações WALSH (1993): as expressões são

Onde:

$u$  - Velocidade do eletrólito,  $m^2.s^{-1}$ ;

$\rho$  - Massa específica do eletrólito,  $Kg.m^{-3}$ ;

$D$  - Diâmetro do reator, m;

$\mu$  - Viscosidade Absoluta ou dinâmica;  $kg.m^{-1}.s^{-1}$ ;

### Número de Schmidt

O número de Schmidt ( $Sc$ ) compara a taxa de transporte por convecção e pela difusão:

$$Sc = \frac{v}{D_A} \quad (A3)$$

Onde:

$v$  - Viscosidade cinemática,  $m^2.s^{-1}$ ;

$D_A$  - Coeficiente de Difusão,  $m^2.s^{-1}$ ;

No caso de um reator, onde ocorre transporte/transferência de massa, a seguinte proposta de correlação é aceita (WALSH, 1993):

$$Sh = a.Re^b.Sc^c \quad (A4)$$

Onde  $a$ ,  $b$  e  $c$  são constantes que dependem da geometria do reator e das condições de fluxo. Com relação à classificação do fluxo hidrodinâmico é possível caracterizá-lo nos regimes: laminar, transição e turbulento. O regime laminar pode ser caracterizado, quando o expoente do número de Reynolds ( $Re$ ), for inferior ou igual 0,5; caso o expoente for superior ou igual a 0,7, o regime hidrodinâmico é caracterizado como turbulento e, caso o expoente do número de Reynolds esteja dentro da faixa de  $0,5 < b < 0,7$ , descreve-se o regime de transição (BIRD, 2004 apud VILAR, 1996).

Sendo a análise dos grupos adimensionais um método poderoso para expressar a transferência de massa em um reator eletroquímico, é importante citar alguns cuidados que devem ser observados na utilização das correlações WALSH (1993): as expressões são

usualmente obtidas através de um pequeno número de parâmetros experimentais, portanto, extrapolações para outras condições devem ser realizadas com cautela; as relações fornecem valores médios de  $Sh$  em relação às variáveis. Não são mostradas, por exemplo, as variações no fluxo devido a efeitos de parede ou imperfeições na superfície do eletrodo; a forma da Equação (61) depende da geometria particular do sistema eletrodo/eletrólito.

## MODELAGEM DA CÉLULA PELO TEOREMA DE $\pi$ BUCKINGHAM

Para determinação do coeficiente médio de transferência de massa foi utilizado como vimos o método clássico eletroquímico de acordo com a redução do ferricianeto de potássio em meio alcalino sob regime de controle difusional.

A partir do teorema de  $\pi$  buckman modela-se empiricamente uma célula eletroquímica através de uma análise dimensional. Esse teorema fornece uma técnica sistemática para determinação dos grupos adimensionais que governam os problemas relacionados aos fenômenos de transporte de massa, movimento e calor, reduzindo o número de ensaios e a compreensão do problema físico. Ao relacionar as variáveis que influenciam o processo através deste teorema, encontram-se os grupos adimensionais esperados como Sherwood, Schimidt e Reynold, que relacionam parâmetros geométricos e físico-químicos do sistema de trabalho.

É importante na análise de um reator em que se esteja estudando o processo natural de transferência de massa a análise dimensional, que são a listagem dos parâmetros envolvidos; a quantidade de grupos adimensionais ( $\pi$ ), escolha das variáveis repetitivas e o número de grupos adimensionais (LIMA,2013).

- Parâmetros envolvidos na modelagem da célula eletroquímica
- - Coeficiente de difusão de A ( $D_A$ );
- - Densidade do fluido ( $\rho$ );
- - Viscosidade do fluido ( $\mu$ );
- - Coeficiente médio de transferência de massa (determinado como vimos por método eletroquímico)
- - Velocidade média do fluido ( $\bar{v}$ );

- - Dimensão característica (D).

Foram encontrados na literatura (Vilar, 1996) os valores da viscosidade cinemática do fluido ( $1,01 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) e o coeficiente de difusão do ferricianeto de potássio ( $7,02 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Foi necessário saber a quantidade de grupos adimensionais ( $\pi$ ) e escolha das variáveis repetitivas levando em consideração todas as variáveis dependentes entre si no nosso sistema, descritas no item acima, temos um total de 6 variáveis ( $n$ ) e possuímos três dimensões primitivas (Kg, m, s), assim temos um total de grupos adimensionais de  $n - 3 = 3$ . Escolhemos três variáveis que deverão ser repetidas em todos os quatro termos dimensionais, sendo elas: difusividade de A ( $D_A$ ), densidade do fluido ( $\rho$ ) e dimensão característica (D).

Grupos adimensionais ( $\pi$ )

Para  $\pi_1$ , temos que:

$$\pi_1 = (D_A)^a \cdot (\rho)^b \cdot (D)^c \cdot \mu \longrightarrow \begin{cases} M \rightarrow b + 1 = 0 \therefore b = -1 \\ t \rightarrow -a - 1 = 0 \therefore a = -1 \\ L \rightarrow 2a - 3b + c - 1 = 0 \therefore c = 0 \end{cases}$$

$$\pi_1 = \left(\frac{D_A}{t}\right)^a \cdot \left(\frac{M}{L^3}\right)^b \cdot (L^3) \cdot \left(\frac{M}{L \cdot t}\right) = 1^0$$

Ao substituímos os coeficientes temos o número de Schmidt (Sc) relaciona-se a difusividade molecular de quantidade de movimento e a difusividade molecular de matéria Equação (A5):

$$\pi_1 = \frac{1}{D_A} \cdot \frac{1}{\rho} \cdot \mu = \frac{\mu}{D_A \rho} = \frac{\mu}{D_A} = SC \quad (A5)$$

Para  $\pi_2$ , temos que:

$$\pi_2 = (D_A)^d \cdot \rho^e \cdot D^f \cdot \overline{K_d} = 1 \longrightarrow \begin{cases} M \rightarrow e = 0 \\ t \rightarrow -d - 1 = 0 \therefore d = -1 \\ L \rightarrow 2d - 3e + f - 1 = 0 \therefore f = 0 \end{cases}$$

$$\pi_2 = \left(\frac{L^2}{t}\right)^d \cdot \left(\frac{M}{L^3}\right)^e \cdot (L)^f \cdot \left(\frac{L}{t}\right) = 1^0$$

Substituindo os coeficientes temos o número de Sherwood (Sh) que relaciona o transporte de massa por convecção e a difusividade molecular da matéria Equação (A6):

$$\pi_2 = \frac{1}{D_A} D \cdot \bar{k}_d = \frac{D \cdot K_d}{D_A} = \bar{Sh} \quad (A6)$$

Para  $\pi_3$  tem-se que:

$$\begin{aligned} \pi_3 &= (D_A)^g \cdot (\rho)^h \cdot (D)^i \cdot v = 1 \\ \pi_3 &= \left(\frac{L^2}{t}\right)^g \cdot \left(\frac{M}{L^3}\right)^h \cdot (L)^i \cdot \left(\frac{L}{t}\right) = 1^0 \end{aligned} \longrightarrow \begin{cases} M \rightarrow h = 0 \\ t \rightarrow -g - 1 = 0 \therefore g = -1 \\ L \rightarrow 2g - 3h + i - 1 = 0 \therefore i = 0 \end{cases}$$

Relacionando  $\frac{\pi_3}{\pi_2}$ , temos o número de Reynolds no qual relaciona as forças viscosas às forças inércias.

$$\frac{\pi_3}{\pi_2} = \frac{D\rho}{D_A} \cdot \frac{D_A \rho}{\mu} = \frac{Dv\rho}{\mu} = Re \quad (A7)$$

Dessa maneira tem-se a seguinte relação dada pela Equação (A6)

$$\pi_2 = f\left(\pi_1, \frac{\pi_3}{\pi_2}\right), Sh = f(Re, Sc) \quad (A8)$$

A função que relaciona estes grupos adimensionais não é estabelecida pelo teorema  $\pi$ , mas podemos validar esta função com dados experimentais através de uma análise de correlação (geralmente linear). Dessa forma, é bem estabelecida na literatura a correlação que representa a relação entre o número de Sherwood, o número de Reynolds e Schmidt pela Equação (A9).

$$\bar{sh} = aRe^b \cdot Sc^c \quad (A9)$$

Logo foi determinada a correlação da Equação (A9) para o sistema de montagem de célula onde usou o Anodo de dimensionalmente estável como eletrodo de trabalho. Com os resultados desse estudo, (maior coeficiente médio de transferência de massa).