



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
DOUTORADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS**

**TESE DE DOUTORADO**

**TECNOLOGIA ELETROQUÍMICA APLICADA NA  
DEGRADAÇÃO DE POLUENTES DA INDÚSTRIA DE  
PETRÓLEO**

**ILZA MARIA DO NASCIMENTO BRASILEIRO**

**CAMPINA GRANDE – PB**

**JULHO DE 2006**

**TECNOLOGIA ELETROQUÍMICA APLICADA NA DEGRADAÇÃO DE  
POLUENTES DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO**

**ILZA MARIA DO NASCIMENTO BRASILEIRO**

Tese de Doutorado submetida à Coordenação do Curso de doutorado em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande – Campus I como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Processos.

Área de concentração: Operações e Processos

Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar

Orientador

Prof. Dr. Josealdo Tonholo

Orientador

Campina Grande, Paraíba, Brasil

Julho de 2006

**TECNOLOGIA ELETROQUÍMICA APLICADA NA DEGRADAÇÃO DE  
POLUENTES DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO**

**Iza Maria do Nascimento Brasileiro**

**Tese Aprovada em: 07 de Julho de 2006**



**Carmen Lúcia de Paiva e Silva Zanta**

**Examinadora Externa**



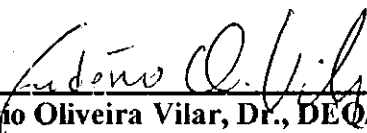
**Flora Nelly Bravo de Nahui, Dra., DMG/UFCCG**

**Examinadora Externa**



**Eliane Bezerra Cavalcanti, Dra., Pesquisadora CTPETRO/UFCCG**

**Examinadora Interna**



**Eudésio Oliveira Vilar, Dr., DEQ/UFCCG**

**Orientador**



**Joscaldo Tonholo, Dr., DQ/UFAL**

**Orientador**

Dedico este trabalho ao meu Deus, criador do universo e responsável por tudo o que sou e aos meus pais, Bamba (in memoriam) e Carminha.

---

---

## AGRADECIMENTOS

---

---

Inicialmente agradeço a meus filhos (Ângelo, José Lucas e Anna Maria), porque é através deles que encontro forças para fazer tudo que faço e é por eles que faço tudo isso.

Gostaria de agradecer aos meus irmãos (Bambinha, Tetê, Flávio, Helena) e em especial a Marquinho que foi um exemplo de força, coragem, honestidade e amizade, que não só foi o meu irmão, também foi um filho para mim.

Agradeço, aos meus orientadores, Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar e Prof. Dr. Josealdo Tonholo, pela paciência e objetividade nas observações, além da ajuda para analisar dados, muitas vezes difíceis de serem observados por um orientado. Sou eternamente grata.

Agradeço à Pesquisadora CTPETRO Dra. Eliane Bezerra Cavalcanti pela colaboração, pelas discussões e críticas muito úteis na elaboração deste trabalho.

Agradeço à Prof. Flora que sempre participou e colaborou com minha pesquisa dando orientações e sugestões valiosas para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao Departamento de Saneamento Ambiental por ter disponibilizado equipamentos para as análises de N-amoniaco e DQO, em especial as Profs. Anne e Beatriz, as funcionárias Cristina e Valmária e a minha amiga Celeide.

Agradeço também a todos que fazem o LEEq, Isabelle, Kaline, Georgiana, Fernando (Fernandinho Beira Mar), Eriv, Ferdinando, Cleidemário, Ivanildo, Everton, que participaram dos meus estresses e alegrias e que contribuíram de forma valiosa com tudo que aprendi e escrevi aqui nessa tese.

Agradecimento CARINHOSO as pessoas que passaram pelo LEEq, em especial a minha querida amiga Verônica, Angélica, Débora, Marcelo (Marcelinho Carioca) e principalmente a Marcela e Carol que foram bolsistas CTpetro comigo onde realizamos o estudo de transferência de massa nos reatores RFA e RPD aqui mostrados neste trabalho.

Não poderia deixar de mencionar as minhas amigas de doutorado e bolsistas da ANP: Rucilana, Alfredina e Divanira. Que sempre estiveram presentes, me apoiando e compartilhando momentos de alegrias e de dificuldades durante toda pesquisa.

Agradeço a todos que fazem o Doutorado em Engenharia de Processos, em especial a Prof. Odelsia que com grande garra e dedicação implantou o doutorado e também pela atenção com a qual sempre me recebeu quando a procurei.

Agradeço ao doutorando Renato Santana, que sempre foi muito atencioso e dedicado todas as vezes que o procurei para conversar ou tirar dúvidas com o planejamento experimental aplicado a minha pesquisa.

Não poderia deixar de agradecer ao Prof. Flávio Luiz Honorato, ministrante da Disciplina Planejamento Experimental e Otimização de Processos, por seus ensinamentos não só no período em que cursei a disciplina, mas durante toda a minha pesquisa.

Um agradecimento especial a todos que fazem o Programa de Recursos Humanos PRH-25 (a ex-coordenadora Prof. Maria Wilma Carvalho, professores, pesquisador visitante, alunos e corpo técnico).

À ANP – Agência Nacional do Petróleo, CT – Brasil, FINEP, CTPETRO e ao MCT, pelo apoio financeiro a pesquisa.

A minha amiga de todas as horas, Tânia, a qual não tenho palavras nem gestos para agradecê-la porque é muito especial.

A todos que fazem a Igreja Batista Regular, em especial ao Pastor Jonathan e sua esposa D. Ana, que sempre me apoiaram e oraram por mim e minha família.

---

---

## RESUMO

---

---

A presença de água associada ao petróleo provoca uma série de problemas nas etapas de produção, transporte e refino. Na produção e transporte os maiores inconvenientes está ligada à necessidade de superdimensionamento das instalações de coleta, armazenamento e transferência, incluindo bombas, linhas de tubulações, tanques, etc, além do maior consumo de energia e segurança operacional. Em virtude de sua composição (material em suspensão, microrganismos, sais e gases dissolvidos) a água de produção pode sofrer variações de temperatura e pressão, provocar problemas de corrosão e/ou incrustação, causando danos às tubulações, equipamentos e acessórios (válvulas, instrumentos, etc.), podendo redundar em acidentes humanos e/ou ambientais. No processo de extração e refinação do petróleo, por exemplo, o efluente gerado apresenta concentrações elevadas de sulfetos, N-amoniacal, fenóis, óleos e graxas. Todos estes são compostos altamente nocivos ao meio ambiente e necessitam de tratamento antes do descarte para se enquadrarem às normas ambientais e com isso não causar danos ao meio ambiente. Os processos eletroquímicos possuem um grande potencial no tratamento de efluentes devido ao reduzido tempo de tratamento, pequena área de instalação quando comparada aos processos convencionais, além da possibilidade de serem associadas a outros processos no pré ou pós-tratamento de efluentes e não exigem, de maneira geral, insumos químicos. O principal objetivo de este trabalho é à aplicação da tecnologia eletroquímica na oxidação de poluentes advindos do processo de produção/refino da indústria de petróleo, para este propósito foi estudado e desenvolvido um reator que possa funcionar com eficiência no processo de eletroxidação. Além disto, o trabalho aborda o estudo da incrustação nos eletrodos, a mesma que causa diminuição considerável no rendimento do processo. O reator utilizado em este estudo foi um reator eletroquímico de configuração transversal, operando com cinco pares de eletrodos expandidos feitos de aço inoxidável e DSA<sup>®</sup>. Este reator foi construído no nosso laboratório e modelado através do estudo de transferência de massa, e denominado de reator de fluxo ascendente (RFA). Como a composição das substâncias dos efluentes gerados nos campos de petróleo variam de região para região, inicialmente foi caracterizado através de análise físico-química, um efluente da

água de produção do Pólo Industrial de Guamaré/RN, e com base nesses dados simulamos o efluente com o qual foi trabalhado em boa parte de nossa pesquisa. Todos os experimentos foram realizados a partir de um planejamento experimental, que tinha por finalidade otimizar o número total de experimentos e conseqüentemente diminuir os custos operacionais do estudo em questão. Foram analisados os seguintes parâmetros dependentes: salinidade (mg/L), potencial elétrico (V), vazão volumétrica (l/h) e intervalo de eletrólise (h). Como indicadores da eficiência do tratamento eletroquímico foram analisados os seguintes parâmetros independentes: percentual de remoção de sulfeto, N-amoniacal, fenol e índice de incrustação relativo. Após a análise de todos os resultados feitos com o efluente sintético, puderam-se estabelecer as condições limites para os parâmetros (dependentes) a serem estudados no processamento com o efluente real do Pólo Industrial de Guamaré/RN e que apresentaram os melhores resultados. As melhores condições operacionais para as variáveis de entrada foram: vazão volumétrica de 380 l/h, potencial elétrico de 4 V e intervalo de eletrolise de 0,29 horas. O percentual de remoção de sulfeto foi avaliado na forma de perfil de concentração, e conforme o esperado, a remoção foi em torno de 100 %. A remoção do fenol foi em torno de 100 %, para o tempo total de eletrólise, que foi de 2 horas. Com a finalidade de avaliarmos o nível de incrustação nos eletrodos que também foi um dos objetivos de nossa pesquisa, foram realizadas análises físico-químicas de alcalinidade e dureza em  $\text{CaCO}_3$ , índice de incrustação por cronoamperometria e microscopia eletrônica de varredura dos eletrodos.



---

---

## ABSTRACT

---

---

The presence of water associated to the oil provokes a series of problems in the production, transport and refining stages. In the transport and production stages the greatest inconvenient are the necessity of supersizing the collection of installations, storage and oil/water transfer. Here are included pumps, tubings, tanks, etc., beyond the biggest energy consumption and operational security. In virtue of its composition (suspended material, microorganism, salts and dissolved gases). The water production may suffer temperature and pressure variation, to provoke corrosion and/or incrustation problems, causing damages to the tubings, equipment and accessories (valves, instruments, etc.) being able to result in human and/or environmental damages. In the extraction and refinement of oil process, for example, the generated effluent presents high concentration of sulphide, N-ammoniacal, phenols, oil and greases. All these compounds are highly harmful to the environment and need treatment before the discharging in order to fit itself to environmental norms and did not cause damages to the environment. The electrochemical processes possess a great potential in effluents treatment due to the reduced time of treatment, small area of installation when compared to the conventional processes beyond the possibility to be associates to other processes such as before and post-treatment effluent, and they do not demand, in general way chemical reagents. The main objective of the present work is the application of the electrochemical technology in the oxidation of pollutants coming from the production/refining process of oil industry, for this purpose, was studied and developed an electrochemical reactor that can operate with efficiency in the electro-oxidation process. Moreover, the work approaches the study of the incrustation in the electrodes, which the same which causes the greatest decreasing in the electro-oxidation process efficiency. The reactor used in this study was an electrochemical reactor of transversal configuration operating with five pairs of expanded electrodes made of stainless steel and DSA<sup>®</sup>. This reactor was constructed in our laboratory and modeled through the study of mass transfer and so-called of Ascending Flow Reactor (AFR). As the composition of substances of the effluent generates in the oil fields varies from region to region, initially was characterized through analysis physical-chemistry water production effluent of the Industrial Polo Guamaré/RN, and with base in these data was simulated one

effluent with which was worked in good part of our research. All the experiments had been carried out from an experimental planning that had for purpose to optimize the total number of experiments and consequently to diminish the operational costs of the study in question. The following dependent parameters had been analyzed: salinity (mg/L), electric potential (V), volumetric flow rate (l/h) and electrolysis time (h). As efficiency indicators the following independent parameters had been analyzed: sulphide removal, N-ammoniacal and phenol percentage and relative index of incrustation. After analysis of all results made with the synthetic effluent had been able to be established the conditions limits for the parameters (dependents) to be studied in the processing with the real effluent of the Industrial Guamaré-Polo/RN and that they had presented the best results. The best operational conditions for the entrance variables had been: volumetric flow rate of 380 l/h, electric potential of 4 V and electrolysis time of 0,29 h. The sulphide removal percentage was evaluated in the form of concentration profile, and according to the expectation the removal was around 100 %. The phenol removal was around 100%, for the total electrolysis time that was of 2 hours. With this purpose of evaluating the incrustation level in the electrodes that also was one of the aims of our research, was carried out physical-chemistry analysis of alkalinity and hardness in  $\text{CaCO}_3$ , incrustation index for chronoamperometric technique and scanning electronic microscopy of the electrodes.

## SUMARIO

<b>1 – INTRODUÇÃO .....</b>	<b>28</b>
<b>2 - JUSTIFICATIVA.....</b>	<b>29</b>
<b>3 – OBJETIVOS .....</b>	<b>30</b>
3.1 - Objetivo Geral:.....	30
3.2 - Objetivos Específicos:.....	30
<b>CAPÍTULO I - MODELAGEM DO REATOR ELETROQUÍMICO .....</b>	<b>32</b>
<b>I.1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>33</b>
I.1.1 - Reatores Eletroquímicos e Suas Aplicações .....	33
I.1.2 - Transferência de Massa por Difusão/Convecção e Sua Relação com a Hidrodinâmica .....	40
<b>I.2 – MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>42</b>
I.2.1 - Determinação do $\overline{k_d}$ usando o Método Voltamétrico .....	42
I.2.2 - Reator de Fluxo Ascendente (RFA) - Montagem do Sistema .....	43
I.2.2.1 - Eletrodos Utilizados.....	44
I.2.2.2 - Análise Dimensional.....	45
I.2.2.3 - Estudo de Transferência de Massa no Reator RFA .....	46
I.2.2.4 - Planejamento Experimental .....	47
I.2.3 - Reator de Película Descendente (RPD) .....	48
I.2.3.1 – Eletrodos Utilizados .....	48
I.2.3.2 - Reator de Película Descendente (RPD) – Montagem do Sistema .....	48
I.2.3.3 – Análise Dimensional .....	50
I.2.3.4 - Estudo de Transferência de Massa.....	51
I.2.3.5 - Planejamento Experimental .....	51

<b>I.3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>52</b>
I.3.1 – Resultados Experimentais Referentes ao RFA.....	52
I.3.1.1 - Resultados Obtidos com a Placa de DSA <sup>®</sup> de Disposição Perpendicular.....	54
I.3.1.2 - Resultados Obtidos com a Placa de DSA <sup>®</sup> de Disposição Paralela.....	56
I.3.1.3 - Comparação dos Resultados Experimentais com a Literatura.....	58
I.3.2 - Resultados Experimentais Referentes ao RPD. ....	59
I.3.2.1) Resultados Obtidos com a Placa de DSA <sup>®</sup> com Disposição Perpendicular. ....	61
I.3.2.2 - Resultados Obtidos com a Placa de DSA <sup>®</sup> com Disposição Paralela.....	63
I.3.2.3 - Comparação dos Resultados Experimentais com a Literatura.....	65
I.3.2.4 - Resultados Obtidos com o RPD, Levando-se em Consideração a Área Eletroliticamente Ativa do Eletrodo.....	65
I.3.2.5 - Resultados Obtidos com a Placa de DSA <sup>®</sup> de Configuração Paralela.....	67
<b>I.4 – CONCLUSÕES.....</b>	<b>69</b>
<b>I.5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....</b>	<b>70</b>
<b>CAPÍTULO II – OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO NITROGÊNIO AMONICAL, SULFETO E FENOL A PARTIR DE UM EFLUENTE SINTÉTICO E REAL.....</b>	<b>72</b>
<b>II.1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>73</b>
II.1.1 - Contaminação por Efluentes Industriais.....	73
II.1.2 - Principais Íons Presentes nas Águas Subterrâneas.....	74
II.1.3 – Fundamentos da Oxidação Química no Tratamento de Efluentes.....	82
II.1.4 – Substância Orgânica Poluente – Fenol .....	84
II.1.4 - Água Produzida na Indústria de Petróleo. ....	89
II.1.4.1 - Água Produzida: volumes, composição e problemas causados.....	89
II.1.5 - Poluentes Tóxicos Encontrados nos Efluentes Industriais .....	94

II.1.6 - Contribuições da Eletroquímica .....	97
II.1.7 - Aplicações do Processo Eletrolítico .....	100
II.1.8 - Reação de Oxidação de Impurezas Presentes em Efluentes.....	108
II.1.8.1 - Reações Químicas que Ocorrem no Processo de Oxidação .....	108
II.1.9 - Um processo de Separação de Substâncias .....	111
II.1.10 - Planejamento e Otimização de Experimentos .....	112
II.1.10.1 -Metodologia de Superfície de Resposta .....	112
<b>II.2 – MATERIAIS E MÉTODO .....</b>	<b>114</b>
II.2.1 - Eletrodos Utilizados .....	115
II.2.2 - Reator de Fluxo Ascendente Utilizado na Oxidação de Poluentes. ....	116
II.2.3 - Preparação do Efluente Sintético.....	116
II.2.4 - Planejamento Experimental.....	118
II.2.5 - Cálculo do Consumo Energético e Percentual de Remoção das Substâncias Poluentes.....	120
<b>II.3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>121</b>
II.3.1 - Resultados Experimentais da Remoção do N-amoniaco Presente no Efluente Sintético.....	124
II.3.2 - Resultados Experimentais da Remoção do Sulfeto Presente no Efluente Sintético	126
II.3.3 - Resultados Experimentais da Remoção do Fenol, Sulfeto e N-amoniaco Presentes no Efluente Sintético .....	129
II.3.3.1 - Resultados Experimentais da Remoção do Fenol Presente no Efluente Sintético por HPLC.....	133
II.3.4 - Resultados Experimentais da Remoção do Fenol, Sulfeto e N-amoniaco Presentes no Efluente do Pólo Industrial de Guamaré/RN.....	137

<b>II.4 - CONCLUSÕES</b> .....	<b>142</b>
<b>II.5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS</b> .....	<b>143</b>
<b>CAPÍTULO III – ESTUDO DA INCRUSTAÇÃO CATÓDICA</b> .....	<b>150</b>
<b>III.1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>151</b>
III.1.1 - Caracterização de Uma Água Incrustante .....	151
III.1.2 - Incrustação Catódica. ....	153
<b>III.2 - MATERIAIS E MÉTODO</b> .....	<b>155</b>
III.2.1 - Voltametria Cíclica .....	156
III.2.2 - Princípios da Voltametria por Sensores .....	156
III.2.3 – Eletrodos utilizados .....	157
III.2.4 - Reator de Fluxo Ascendente Utilizado Para o Estudo de Incrustação Catódica ...	158
III.2.5 - Preparação do Efluente Sintético. ....	158
III.2.6 - Planejamento Experimental.....	160
III.2.7 - Eletrólise Controlada.....	163
III.2.8 - Estudo do Potencial de Incrustação na Solução Sintética .....	164
<b>III.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>166</b>
III.3.1 - Análise Estatística dos Resultados .....	169
III.3.2 - Resultados de Análises Físico-Químicas Realizadas no Efluente Sintético .....	172
III.3.3 - Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	175
III.3.4 - Segundo Planejamento Experimental para Menores Intervalos de Tempos de Eletrólise.....	176

III.3.5 - Estudo Experimental do Potencial de Incrustação em Solução Sintética na Presença de Fenol .....	179
III.3.5.1 - Análise Estatística dos Resultados na Presença do Fenol .....	182
<b>III.4 - CONCLUSÕES.....</b>	<b>189</b>
<b>III.5 – BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>191</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>193</b>
<b>ANEXO 1 - ANÁLISE DIMENSIONAL PARA O REATOR DE FLUXO ASCENDENTE E PARA O REATOR DE PELÍCULA DESCENDENTE.....</b>	<b>194</b>
A1.1– Análise Dimensional do Reator de Fluxo Ascendente .....	194
A.1.1.1 - Aplicação do Teorema de $\pi$ de BUCKINGHAM para Determinação dos Grupos Adimensionais .....	195
A1.2 - Análise Dimensional do Reator de Película Descendente.....	198
<b>ANEXO 2 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL UTILIZADA NA DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES DA SOLUÇÃO FERRI/FERROCIANETO DE POTÁSSIO ..</b>	<b>203</b>
A.2.1 - Determinação da Viscosidade Pelo Método do Viscosímetro Capilar.....	203
A.2.2 - Determinação do Coeficiente de Difusão Molecular, ( $D_A$ ).....	205
A.2.3 - Cálculo Experimental dos Parâmetros da Solução.....	206
<b>ANEXO 3 - DETERMINAÇÃO DA ÁREA EFETIVA DO ÂNODO DE DSA<sup>®</sup> E DO CÁTODO DE AÇO INOX 316.....</b>	<b>212</b>
A3.1- Cálculo da área efetiva do anodo (DSA <sup>®</sup> ).....	212
A3.2 - Determinação da área efetiva do cátodo (aço inox 316) .....	213

## LISTA DE FIGURAS

Figura I-1 Reator eco-cell.....	34
Figura I-2 - Reator swiss-roll. ....	34
Figura I-3 - Reator de leito fluidizado. ....	34
Figura I-4 – Reator de placas paralelas. ....	36
Figura I-5 – Reator de fluxo ascendente.....	38
Figura I-6 - Reator de película descendente. ....	39
Figura I-7 – Reação de um íon A na superfície de um eletrodo de área $A_e$ .....	40
Figura I-8 – Esquema experimental do reator de fluxo ascendente (RFA). ....	43
Figura I-9 – DSA <sup>®</sup> expandido e suas disposições empregadas com relação à direção do fluxo de alimentação. ....	44
Figura I-10 - Canal de escoamento do RPD. ....	49
Figura I-11 - Esquema experimental do reator de película descendente (RPD). ....	50
Figura I-12 - Relação do número de Sherwood em função do número de Reynolds para a placa de DSA <sup>®</sup> de disposição perpendicular. ....	55
Figura I-13 - Relação do $Sh/Re^{0,33}$ em função do parâmetro $d_e/L$ para a placa de DSA <sup>®</sup> de disposição perpendicular. ....	55
Figura I-14 - Correlação empírica para a placa de DSA <sup>®</sup> de disposição perpendicular. ....	56
Figura I-15 - Relação do número de Sherwood em função do número de Reynolds para a placa de DSA <sup>®</sup> de disposição paralela. ....	57
Figura I-16 – Relação do $Sh/Re^{0,44}$ em função do parâmetro $d_e/L$ . ....	57
Figura I-17 - Correlação empírica para a placa de DSA <sup>®</sup> de disposição paralela. ....	58
Figura I-18 - Comparação dos resultados experimentais (correlações 1, 2) com a literatura (Walsh, 1993), conforme Tabela I-1. ....	59
Figura I-19 - Variação do $\overline{K_d A_e}$ em relação a $Q_V L^{-1}$ para placa de DSA <sup>®</sup> com disposição perpendicular variando-se a inclinação. ....	62
Figura I-20 - Variação do $\overline{K_d A_e}$ em relação à $(Q_V L^{-1})^{0,3}$ para placa DSA <sup>®</sup> com disposição perpendicular. $\overline{K_d A_e} = 0,63 * (Q_V/L)^{0,3}$ .....	63



Figura I-21 - Variação do $\bar{K}_d A_e$ em relação a $Q_V L^{-1}$ para placa de DSA <sup>®</sup> com disposição paralela variando-se a inclinação. ....	64
Figura I-22 - Variação do $\bar{K}_d A_e$ em relação a $(Q_V L^{-1})^{0,4}$ para placa de DSA <sup>®</sup> com disposição paralela. $\bar{K}_d A_e = 0,82*(Q_V/L)^{0,4}$ .....	64
Figura I-23 - Comparação dos dados experimentais com os da literatura (placa de DSA <sup>®</sup> com disposição paralela). ....	65
Figura I-24 - Placa de DSA <sup>®</sup> com disposição paralela ( $\bar{Sh} = Re^{0,44}$ ).....	67
Figura I-25 - Relação do $\bar{Sh}/Re^{0,44}$ em função do número de Grashof placa de DSA <sup>®</sup> com disposição paralela.....	68
Figura I-26 - Comparação da correlação empírica para a placa de DSA <sup>®</sup> com disposição paralela encontrada com os dados experimentais.....	69
Figura II-1 - Fórmula estrutural do fenol. ....	84
Figura II-2 – Esquema geral da oxidação do fenol (OTHA <i>et al</i> , 1980, citado em LUNA, 2000). ....	87
Figura II-3 – Esquema do Reator de fluxo ascendente operando com 5 pares de eletrodos. ...	116
Figura II-4 - Percentual de remoção do N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (Potencial elétrico (V) x Tempo de eletrolise (min)). ....	125
Figura II-5 – Percentual de remoção do N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (Potencial x Vazão). ....	126
Figura II-6 - Percentual de remoção do sulfeto (intervalo de eletrólise (min) x Potencial elétrico (V)). ....	127
Figura II-7 – Percentual de remoção do sulfeto (Potencial elétrico (V) x Vazão (l/h)). ....	128
Figura II-8 – Percentual de remoção de sulfeto levando-se em consideração a salinidade.....	128
Figura II-9 - Percentual de remoção do N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (Potencial elétrico (V) x Vazão (l/h)). ....	132
Figura II-10 - Percentual de remoção do sulfeto (Potencial elétrico (V) x Vazão (l/h)). ....	133
Figura II-11 - Percentual de remoção do fenol (Potencial elétrico (V) x Vazão (l/h)). ....	136
Figura II-12 - Consumo energético (kWh/m <sup>3</sup> ) (Potencial elétrico (V) x Vazão (l/h)). ....	136
Figura II-13 - Perfil de concentração do sulfeto observado nos diferentes intervalos de tempo. ....	138
Figura II-14 - Modelo cinético de primeira ordem da variação da concentração de sulfeto no efluente real. ....	139

Figura II-15 - Esquema de refluxo envolvendo um reator de fluxo pistonado.....	140
Figura II-16 - Perfil de concentração do sulfeto comparado aos dados obtidos teoricamente a partir da Equação II-23. ....	141
Figura III-1 - Voltamograma cíclico utilizando um eletrodo fixo de aço inoxidável.....	152
Figura III-2 - Representação gráfica de uma curva cronoamperometrica para o cálculo de $T_E$ .....	152
Figura III-3 - Esquema experimental de uma célula eletrolítica para o estudo de voltametria. ....	157
Figura III-4 - Reator de fluxo ascendente operando com 6 células eletrolíticas. ....	158
Figura III-5 - Equipamento utilizado como temporizador.....	163
Figura III-6 - Esquema do potencial elétrico por onda quadrática. ....	163
Figura III-7 - Montagem experimental dos ensaios de cronoamperometria. ....	165
Figura III-8 - Potenciostato utilizado nas análises de cronoamperometria. ....	166
Figura III-9 - Representação da curva de voltametria cíclica.....	167
Figura III-10 - Resultados experimentais dos índices de incrustação relativos. ....	171
Figura III-11 - Consumo energético ( $\text{kWh/m}^3$ ) a partir da corrente elétrica obtida experimentalmente.....	171
Figura III-12 – Influência da vazão no índice de incrustação relativo. ....	172
Figura III-13 - (a) – MEV do cátodo sem eletrolise; (b) – MEV do cátodo sem eletrolise em escala 10 vezes maior. ....	175
Figura III-14 - (a) - MEV do cátodo após eletrolise (cristais de carbonato de cálcio, hidróxido); (b) – MEV do cátodo após eletrolise (cristais de enxofre elementar). ....	176
Figura III-15 - Representação da curva de voltametria cíclica, amostra 2. ....	181
Figura III-16 - Representação da curva de voltametria cíclica, amostra 1. ....	181
Figura III-17 - Representação gráfica dos valores previstos em função dos valores observados. ....	183
Figura III-18 - Representação gráfica dos valores previstos em função dos valores observados. ....	183
Figura III-19 - Efeitos mais relevantes na análise estatística. ....	185
Figura III-20 - Consumo energético ( $\text{kWh/m}^3$ ) a partir da corrente elétrica obtida experimentalmente.....	186

Figura III-21 - Variação do índice de incrustação relativo levando-se em consideração a vazão e o intervalo de eletrólise.....	189
Figura A2. 1 - Balanço de forças em um duto de secção circular.....	203
Figura A2. 2 - Curva reológica de um fluido Newtoniano.....	205
Figura A2. 3 - Variação da intensidade de corrente em função da raiz quadrada da velocidade de rotação.....	206
Figura A2. 4 - Obtenção da viscosidade da solução Ferri/ferrocianeto de potássio.....	209
Figura A2. 5 - Valores de corrente limite em função da velocidade angular.....	210

## LISTA DE TABELAS

Tabela I-1 – Equações da literatura relacionadas ao estudo de transferência de massa. ....	37
Tabela I-2 - Matriz de planejamento: $2^2$ (fatorial) + 3 (ponto central) = 7 experimentos. ....	47
Tabela I-3 - Matriz de planejamento: $2^2$ fatorial + 3 (elementos ponto central) + .....	51
Tabela I-4 - Matriz de planejamento: $2^2$ fatorial + 3 (ponto central) = 7 experimentos.....	52
Tabela I-5 – Propriedades do eletrólito ferri/ferrocianeto de potássio a 25°C. ....	53
Tabela I-6 – Resultados experimentais da intensidade de corrente limite. ....	53
Tabela I-7 – Análise estatística utilizando o programa STATISTICA 5.0. ....	54
Tabela I-8 Equação geral do modelo estatístico: $I_L = \beta_0 + \beta_1 Q_V + \beta_2 D + \beta_3 Q_V D$ .....	54
Tabela I-9 - Resultados experimentais da intensidade de corrente limite para as três placas estudadas.....	59
Tabela I-10 - Análise da variância (ANOVA) para a intensidade de corrente limite obtida no RFD. ....	60
Tabela I-11 - Equação geral do modelo estatístico na forma: $I_L = \beta_0 + \beta_1 Q_V + \beta_2 (Q_V)^2 + \beta_3 \alpha + \beta_4 (\alpha)^2 + \beta_5 (\alpha)(Q_V)$ . ....	61
Tabela I-12 - Matriz de planejamento: $2^2$ (fatorial) + 3 (ponto central) = 7 experimentos. ....	66
Tabela I-13 - Análise da variância (ANOVA) para a corrente limite obtida no RPD.....	66
Tabela II-1 - Teor de metais pesados na água do mar e em águas produzidas no Mar do Norte. ....	91
Tabela II-2 - Teor de compostos orgânicos presentes nas águas produzidas no Mar do Norte.	92
Tabela II-3 – Teor de diferentes produtos químicos nas águas produzidas no Mar do Norte...	92
Tabela II-4 - Caracterização do efluente da Bacia de Campos – RJ. ....	96
Tabela II-5 – Matriz de planejamento: $2^4$ (fatorial) + 3(ponto central) = 19 experimentos. ....	119
Tabela II-6 – Matriz de planejamento: $2^2$ (fatorial) + 3(ponto central) + configuração estrela = 11 experimentos.....	120
Tabela II-7 – Efeito da aeração na remoção do sulfeto. ....	121
Tabela II-8 – Matriz de planejamento, percentual de remoção e consumo energético de acordo com a corrente elétrica obtida experimentalmente. ....	122
Tabela II-9 – Análise estatística dos resultados. ....	123

Tabela II-10 – Percentual de remoção e consumo energético de acordo com a corrente elétrica obtida experimentalmente. ....	130
Tabela II-11 – Análise estatística dos resultados. ....	131
Tabela II-12 - Matriz de planejamento com configuração estrela, percentual de remoção de fenol e consumo energético de acordo com a corrente elétrica obtida experimentalmente. ...	134
Tabela II-13 – Análise estatística dos resultados. ....	135
Tabela II-14 – Redução da concentração de sulfeto em função do tempo de eletrólise para o efluente .....	138
Tabela II-15 – Percentual de remoção do fenol nas condições otimizadas de vazão e potencial elétrico. ....	142
Tabela III-1 – Matriz de planejamento: $2^4$ (fatorial) + 3(ponto central) = 19 experimentos....	160
Tabela III-2 – Planejamento experimental $2^3 + 3$ (repetição do ponto central) = 11 experimentos e resultados experimentais. ....	161
Tabela III-3 – Matriz de planejamento: $2^3$ (fatorial) + 3(ponto central) = 11 experimentos....	162
Tabela III-4 – Planejamento experimental, índice de incrustação e consumo energético.....	168
Tabela III-5 – Análise estatística dos resultados. ....	169
Tabela III-6 – Equações codificadas proposta pela análise estatística dos resultados. ....	170
Tabela III-7 – Concentrações das substâncias presentes na solução sintética e valores de pH. ....	173
Tabela III-8 – Planejamento experimental $2^3 + 3$ (repetição do ponto central) = 11 experimentos e resultados experimentais, realizados com potencial de 3 V.....	177
Tabela III-9 – Concentrações dos demais íons presentes na solução sintética e valores do pH. ....	178
Tabela III-10 – Matriz de planejamento: $2^3$ (fatorial) + 3(ponto central) = 11 experimentos..	180
Tabela III-11 – Análise estatística dos resultados. ....	182
Tabela III-12 – Efeitos estimados para um ajuste não linear. ....	184
Tabela III-13 – Matriz de planejamento: $2^3$ (fatorial) + 3(ponto central) + configuração estrela = 17 experimentos. ....	187
Tabela III-14 – Análise estatística dos resultados. ....	188

Tabela A1. 1 - Variáveis dimensionais.....	194
Tabela A1. 2 - Números adimensionais e significado físico.....	198
Tabela A2. 1 - Diâmetro do tubo capilar para cada valor de $\Delta h$ e $Q_v$ .....	207
Tabela A2. 2 - Valores de tensão de cisalhamento e gradiente de velocidade.....	208

## LISTA DE SÍMBOLOS

$A_e$	Área de transferência de massa reacional, $m^2$ .
$A_{e(min)}$	Área de transferência de massa reacional mínima, $m^2$ .
$a, b, c, d$	Parâmetros experimentais.
$b$	Largura do eletrodo, mm.
$C_{A\infty}$	Concentração do eletrólito, mol/L.
$C_i$	Concentração inicial de sulfeto ou N- amoniacal, mg/L.
$C_f$	Concentração final de Sulfeto ou N-amoniacaal, mg/L.
$D_A$	Coefficiente de difusão molecular, $m^2/s$ , na Equação A2.13.
$D_{AB}$	Coefficiente de difusão, $m^2/s$ , na Equação A1.2.
$d$	Diâmetro do eletrodo de DSA <sup>®</sup> .
$d_c$	Distância entre os eletrodos, mm.
$d_c$	Comprimento característico, mm.
$e_m$	Espessura média do filme eletrolítico, mm.
$F$	Constante de Faraday = 96500 Coulomb/eq.
$g$	Aceleração da gravidade, $m/s^2$ .
$Gr$	Número de Grashof.
$i$	Índice de incrustação
$\overline{i_L}$	Densidade de corrente limite de difusão, $A/m^2$ .
$I_L$	Corrente limite, A, mA.
$K_c$	Relação dos parâmetros dimensionais.

$\overline{k_d}$	Coeficiente médio de transferência de massa, m/s.
$L$	Comprimento do canal de escoamento, m.
$L_a$	Comprimento do eletrodo do RFA, mm, cm.
$L_d$	Comprimento do eletrodo do RPD, mm, cm.
$\ell_a$	Largura do eletrodo do RFA, mm, cm.
$\ell_d$	Largura do eletrodo do RPD, mm, cm.
$n$	Número de elétrons presente na reação.
$Q_v$	Vazão volumétrica, l/h.
$R^2$	% de variância explicada
$Re$	Número de Reynolds.
$S$	Salinidade, ppm, mg/L.
$Sc$	Número de Schmidt.
$\overline{Sh}$	Número médio de Sherwood.
$t$	Tempo de eletrólise, min, horas.
$t_i$	Tempo de intervalo de eletrólise, min.
$T$	Tempo, h.
$T_E$	Tempo de incrustação, min.
$t_0$	Tempo de parada da eletrólise, s.
$v$	Velocidade de varredura, mV/s.
$V$	Potencial elétrico, V, mV.
$V$	Velocidade de escoamento, m/s.
$V_t$	Volume de efluente tratado, L, m <sup>3</sup> .



$X$  Dimensão característica do cátodo, m.

### **Letras gregas**

$\rho$  Densidade específica, kg/m<sup>3</sup>.  
 $\mu$  Viscosidade dinâmica do eletrólito, kg/m.s.  
 $\nu$  Viscosidade cinemática, m<sup>2</sup>/s.  
 $\bar{v}$  Velocidade média do eletrólito, m/s.  
 $\sigma$  Tensão superficial, V.  
 $\alpha$  Inclinação do RPD com a horizontal, °.

### **Subíndices**

$\infty$  A uma distância grande.  
min Mínimo.

### **Abreviaturas**

ANOVA Análise da variância.  
BS&W Sedimentos Básicos de Água.  
CENPES Centro de Pesquisa da Petrobrás.  
CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente.  
DOE Departamento de Energia dos Estados Unidos.  
DQO Demanda Química de Oxigênio.  
DSA<sup>®</sup> Ânodo Dimensionalmente Estável (De Nora).

ETE	Estação de Tratamento de Esgotos.
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Performance
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura.
MQ <sub>R</sub> e MQ <sub>r</sub>	Médias quadráticas da regressão e dos resíduos
RFA	Reator de Fluxo Ascendente.
RFP	Reator de Fluxo Pistonado
RPD	Reator de Película Descendente.
rpm	Rotações por Minuto
STD	Sólidos Totais Dissolvidos.
TOG	Teor de Óleos e Graxas.



## **1 – INTRODUÇÃO**

Um dos maiores desafios da indústria é coexistir pacificamente com o meio ambiente em tempos de escassez de recursos naturais. A baixa disponibilidade de água como matéria-prima em processos produtivos e a crescente exigência da humanidade por um meio ambiente mais saudável têm impulsionado nas últimas décadas a implantação de reutilização de efluentes líquidos em todo o mundo.

A reutilização de efluentes implica em uma menor necessidade de captação dos recursos hídricos naturais, constituindo-se, portanto, em uma estratégia eficaz para a conservação dos mananciais, em seus aspectos qualitativos e quantitativos. Desta forma, aumenta a disponibilidade hídrica das regiões onde a água é escassa, além de contribuir para equacionar a disputa pelo uso de águas primárias, quando ela existe.

Outro aspecto importante é que, pela menor geração de efluentes líquidos, a reutilização constitui-se numa ferramenta útil para o controle da poluição e, conseqüentemente, preservação do meio ambiente. Assim, reduz os riscos com penalizações ambientais, melhora a imagem da indústria perante as comunidades, clientes e órgãos de controle ambiental, bem como favorece a obtenção de selos verdes e certificações ambientais (ISO – 14.000).

Além disso, o custo associado à geração de efluentes líquidos, seja por tratamento, perda de água tratada, multas ambientais, monitoramentos, manutenção das redes de coleta e instrumentos, são minimizados com a reutilização dos efluentes.

Como exemplo, temos a indústria do petróleo que no processo de extração e refino do petróleo, por exemplo, há um efluente rico em sulfeto, nitrogênio amoniacal, fenóis, óleos e graxas. Todos estes são compostos altamente tóxicos ao meio ambiente e necessitam de tratamento.

Pelo alto grau de impacto ambiental causado, faz-se necessário à utilização de técnicas que quantifiquem e qualifiquem a presença de hidrocarbonetos em águas contaminadas (residuárias) e também é de suma importância à pesquisa e desenvolvimento de processos para o tratamento desses resíduos. Atualmente, existe uma busca incessante por processos produtivos que impliquem em reduzidos danos ambientais, preferencialmente aqueles que ofereçam um baixo nível de resíduos indesejáveis. Entretanto, a eficiência dos processos

produtivos nem sempre alcança nível zero de produção de rejeitos, os quais devem ser adequadamente tratados, a partir de uma combinação ideal entre facilidade de operação, custos e baixos riscos potenciais ao meio ambiente.

Os processos eletroquímicos possuem um grande potencial no tratamento destes efluentes devido ao reduzido tempo de tratamento, pequena área de instalação quando comparada aos processos convencionais, além da possibilidade de serem associadas a outros processos no pré ou pós-tratamento de efluentes e não exigem, de maneira geral, insumos químicos. O processo de eletrólise utiliza a corrente contínua de uma fonte externa, que produz as reações responsáveis pela oxidação da matéria orgânica, não necessitando, portanto, de acrescentar outros insumos. A eletrólise tem sido utilizada de diversas maneiras, através de diferentes processos, na depuração da água de esgotos sanitários, na potabilização da água para consumo humano e no tratamento de efluentes industriais. O tratamento eletroquímico tem contribuído para a recuperação e/ou prevenção de problemas ambientais oriundos dos processos industriais. Através do tratamento de efluentes orgânicos e/ou inorgânicos, a eletroquímica aplicada, vem se firmando como uma tecnologia praticamente limpa (resíduo zero), de reduzido impacto ambiental.

O desenvolvimento e aperfeiçoamento dos métodos eletroquímicos manifestam-se como uma clara tendência da evolução da tecnologia para o tratamento de águas residuárias. A aplicação de processos eletroquímicos em proteção ambiental é uma escolha, portanto, óbvia. De acordo com o DOE (Departamento de Energia dos Estados Unidos), a oxidação eletroquímica aparenta ser de eficácia comprovada e já estar pronta para ser comercializada para a destruição de uma série de materiais orgânicos (Greenpeace, 1998).

## **2 - JUSTIFICATIVA**

As principais vantagens apresentadas pelo processo eletroquímico são: baixo custo de manutenção; reduzido tempo de tratamento; pequena área de instalação comparada aos processos convencionais (ETE, por exemplo); possibilidade de ser associada a outros processos no pré ou pós-tratamento de efluentes. Em resumo, pode-se dizer que o tratamento por via eletroquímica utiliza como único agente para redução dos materiais poluentes (orgânicos e inorgânicos), a eletricidade, caracterizando-a como uma tecnologia praticamente

limpa. A tecnologia eletroquímica tem se firmado por ser, via de regra, “amiga do meio ambiente”, tendo em vista a relativa disponibilidade de energia elétrica, ao baixo insumo energético (processos a frio), sistemas altamente reprodutíveis e facilmente controláveis (o controle cinético é regulado pela corrente elétrica aplicada), alta seletividade reacional (controlada pelo potencial elétrico de operação) além da facilidade de montagem com plantas relativamente compactas, etc.

A busca de processos de tratamentos de efluentes da indústria do petróleo e de seus derivados que apresente um baixo custo e grande eficiência despertou grandes interesses por parte dos pesquisadores. O desenvolvimento e aperfeiçoamento de técnicas atendendo às condições anteriormente citadas tornaram-se um desafio e motivou a realização do presente trabalho, tornando-se o tratamento eletroquímico como uma possível alternativa.

### **3 – OBJETIVOS**

#### **3.1 - Objetivo Geral:**

O presente trabalho tem como principal objetivo a aplicação da tecnologia eletroquímica na oxidação de poluentes advindos do processo de produção/refino da indústria de petróleo, a partir do estudo e desenvolvimento de dois reatores que possam funcionar com eficiência no processo de oxidação.

#### **3.2 - Objetivos Específicos:**

- Escolha do reator eletroquímico;
- Desenvolvimento e desempenho do reator eletroquímico;
- Estudo de transferência de massa;
- Estudo de ânodos dimensionalmente estáveis, DSA<sup>®</sup>;
- Estudo da incrustação eletródica;
- Caracterizar o efluente em estudo, como também os produtos formados no processo de oxidação;

- Tratamento de efluentes em escala de bancada;
- Avaliação e otimização de parâmetros operacionais do processo;
- Análise do consumo elétrico do processo.

***Capítulo I – Modelagem do reator eletroquímico***

---



## I.1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### I.1.1 - Reatores Eletroquímicos e Suas Aplicações.

A engenharia eletroquímica estuda os fenômenos de transporte de massa, energia e quantidade de movimento e ainda as reações eletroquímicas que ocorrem em um processo onde um reator eletroquímico é utilizado. O enfoque principal é o *design*, caracterização e operação de reatores eletroquímicos, assim como processos onde os mesmos serão utilizados. Os reatores eletroquímicos são usados em uma grande faixa de operações, desde determinações analíticas até à processo de tratamento ambiental (Walsh & Trinidad, 1998).

Sejam em nível de laboratório ou industrial os reatores eletroquímicos são os componentes chaves em processos eletroquímicos e uma atenção especial é dada ao *design* dos mesmos para que se venha a obter elevadas taxas de conversão dos reagentes em produtos bem como elevadas eficiências de corrente para a reação desejada. É visto nas diversas aplicações eletroquímicas que é possível trabalhar com uma grande faixa de variedades na configuração de reatores, causando assim uma extensão da tradicional configuração do tipo tanque com placas para o uso de designs mais sofisticados como, por exemplo, modernas células tipo filtro-prensa, células que operam com eletrodos porosos tridimensionais e células que operam com eletrodos rotantes (Walsh & Trinidad, 1998).

Tem-se observado diferente *design* de reatores eletroquímicos (Walsh & Trinidad, 1998), buscando otimizar o tempo de eletrólise e a relação da área do eletrodo com o coeficiente médio de transferência de massa, devido a estes critérios, os reatores eletroquímicos foram classificados de acordo com as seguintes propriedades:

- Promover o melhoramento da transferência de massa; aumentar a intensidade de corrente nos eletrodos ou promover turbulência no sistema, em reatores com eletrodos com grandes áreas superficiais em células de pequeno volume. Por exemplo, eco-cell (Figura I-1).

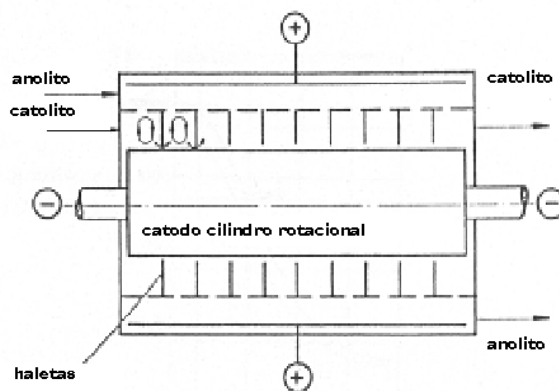


Figura I-1 Reator eco-cell

- Acomodar grandes eletrodos; uma célula de pequeno volume com cátodos de grande superfície. Como exemplo, swiss-roll (Figura I-2).

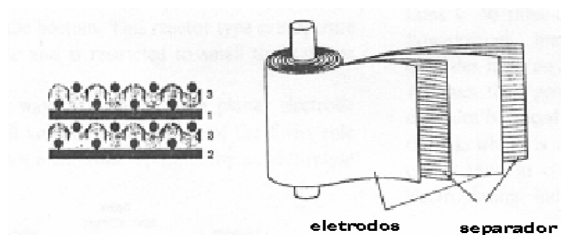


Figura I-2 - Reator swiss-roll.

- Promover o melhoramento da transferência de massa e aumentar a área específica do eletrodo; são reatores providos de eletrodos tridimensionais. Como exemplo, temos o reator de leito fluidizado, Figura I-3.

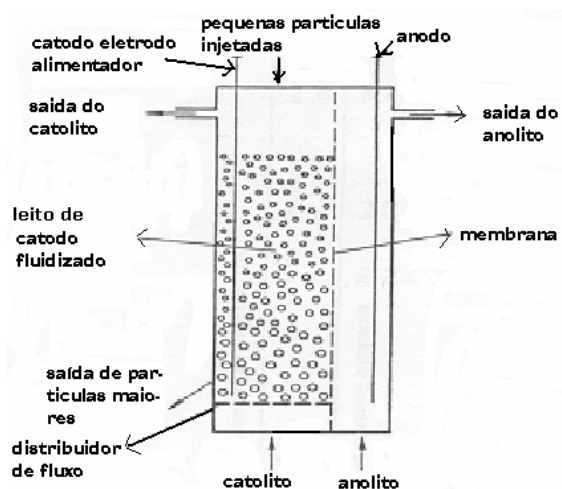


Figura I-3 - Reator de leito fluidizado.

É evidente que cada novo reator proposto na literatura apresenta vantagens e desvantagens. Suas qualidades podem estar ligadas as suas próprias concepções, no domínio de utilização ao qual eles serão destinados. Um critério de desempenho admitido, principalmente para o tratamento de soluções diluídas, é a produtividade específica  $P$  (ou volumétrica) por unidade de tempo (*space-time-yield*). Esta produtividade,  $P$ , se escreve da seguinte forma: para um reator pistão Equação I-1 e para um reator agitado Equação I-2.

$$P = \frac{Q_v M C_1}{V} \left\{ 1 - \exp \left[ - \frac{\bar{k}_d a_e V}{Q_v} \right] \right\} \quad (\text{I-1})$$

$$P = \frac{Q_v M C_1}{V} \left\{ 1 - \frac{1}{\frac{\bar{k}_d a_e V}{Q_v}} \right\} \quad (\text{I-2})$$

Onde  $Q_v$  = vazão volumétrica do eletrólito,  $M$  = massa molar do produto reagente,  $C_1$  = concentração da espécie reagente na entrada do reator,  $V$  = volume do reator,  $k_d$  = coeficiente médio de transferência de massa e  $a_e$  = superfície específica do eletrodo. Independente do reator considerado, os meios de se aumentar a produtividade específica são dois:

1. Aumentar a superfície específica - pode ser obtido expondo os eletrodos mais compactos possíveis (reator tipo filtro-prensa), utilizando eletrodo poroso ou eletrodos à superfície expandida;
2. Aumentando à razão  $k_d/Q_v$ . Em geral, um aumento da vazão se traduz por uma redução de  $k_d/Q_v$  para uma dada geometria de reator. Temos então interesse de trabalhar com vazões menores e com o objetivo de aumentar  $k_d$ . Isto pode ser obtido por diversos meios: (Coeuret, 1992)
  - Utilizando promotores de turbulência
  - Rotação de um eletrodo, etc.

A geometria de placas paralelas é o conjunto mais comum usado em reatores eletroquímicos industriais, particularmente no caso de reatores conhecidos como “filtro-prensa”. No laboratório esta geometria também é bastante usada para o estudo de corrosão, deposição de metais e eletro-síntese, quando o eletrodo de trabalho é uma placa plana.

Em reatores de placas paralelas podemos tornar semelhante ao comportamento do fluxo quando atravessa um canal retangular como mostra a Figura I-4.

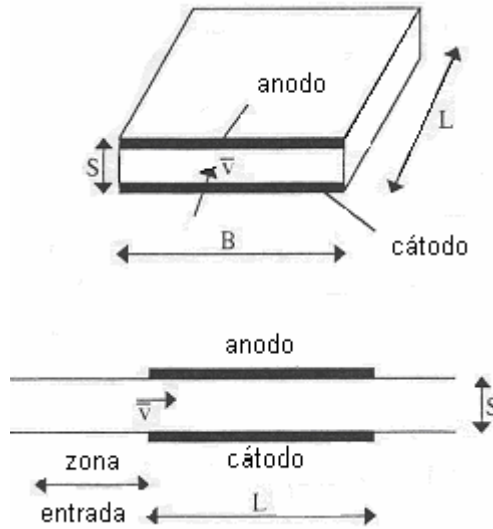


Figura I-4 – Reator de placas paralelas.

No caso, onde o fluxo está bem desenvolvido na seção do canal retangular, a correlação dos grupos adimensional é usualmente da seguinte forma:

$$\overline{Sh} = aRe^b Sc^c L_e^d \quad (I-3)$$

A velocidade característica usada no número de Reynolds é usualmente a velocidade média linear, definida pela razão da vazão volumétrica ( $Q_v$ ) pela seção transversal ao fluxo,  $A_x$ .

$$\overline{v} = \frac{Q_v}{A_x} = \frac{Q_v}{BS} \quad (I-4)$$

Onde: B é a largura do canal, e S a espessura do canal, ou seja, a distância entre os eletrodos.

O comprimento característico para Sh e Re é o diâmetro hidráulico,  $d_e$ , o qual é definido como a razão de 4 vezes a seção transversal ao fluxo pelo perímetro molhado.

$$d_e = \frac{4BS}{2B+2S} = \frac{2BS}{B+S} \quad (I-5)$$

O grupo adimensional  $Le$ , é a razão do diâmetro hidráulico pelo comprimento do eletrodo na direção do fluxo.

$$Le = \frac{d_e}{L} \quad (I-6)$$

Certos trabalhos, teóricos ou experimentais, foram encontrados na literatura e resumidos na Tabela I-1, sendo também apresentado as condições de trabalho, ambos os estudos foram realizados com placas paralelas:

Tabela I-1 – Equações da literatura relacionadas ao estudo de transferência de massa.

Autor	Equação	Condições
Pickett	$\bar{Sh} = 1,85 \text{Re}^{1/3} (Sc)^{1/3} Le^{1/3}$	$\frac{L}{d_c} \leq 35, B \gg S$
Rousar <i>et al.</i>	$\bar{Sh} = 1,85\gamma \text{Re}^{1/3} (Sc)^{1/3} Le^{1/3}$	$\gamma = \frac{S}{B} > 0,05$
Walsh (metal expandido)	$\bar{Sh} = 0,82 \text{Re}^{0,61} (Sc)^{1/3}$	-----
Walsh (placa plana)	$\bar{Sh} = 0,39 \text{Re}^{0,58} (Sc)^{1/3}$	$\frac{L}{d_c} = 13$
Walsh (Placa plana + prom.turbulência)	$\bar{Sh} = 0,82 \text{Re}^{0,4} (Sc)^{1/3}$	-----

Dentre os reatores encontrados na literatura podemos destacar dois deles: reator de fluxo ascendente e o reator de película descendente.

- **Reator de fluxo ascendente (RFA).** Este tipo de reator apresenta uma configuração transversal de fluxo ascendente (eletrólito), que escoo num canal entre eletrodos que estão dispostos paralelamente. As principais vantagens deste reator são: o escoamento é feito entre eletrodos e com isso otimiza-se a constante de célula; pode ser utilizado com mais de dois eletrodos posicionados paralelamente, diminuindo a área física do reator, Figura I-5.

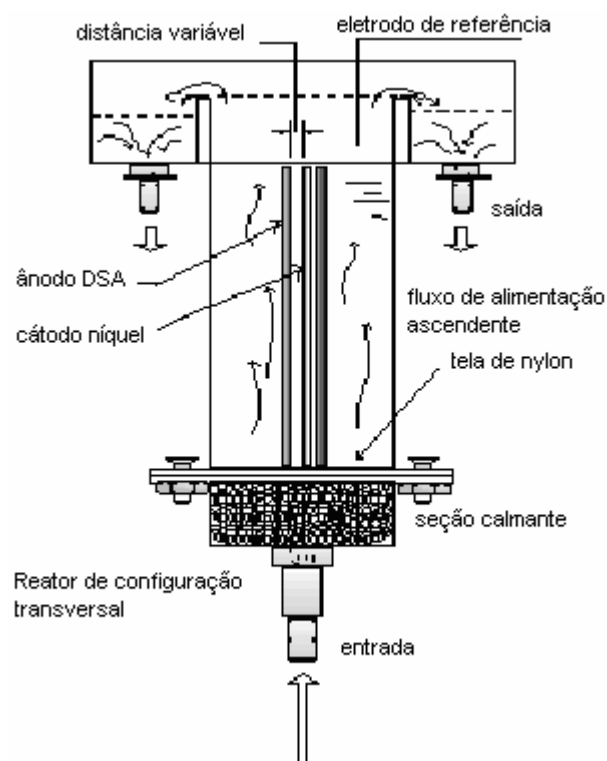


Figura I-5 – Reator de fluxo ascendente.

- **Reator de película descendente (RPD).** A principal vantagem deste tipo de reator está na sua simplicidade de tecnologia. Este reator foi utilizado por Legrand (1983), para a decarbonatação da água e trabalhou com eletrodos de metal expandido. Este reator tem várias aplicações tais como: oxidação anódica de poluentes orgânicos; recuperação eletrolítica de metais dissolvidos; tratamento eletrolítico de águas residuárias; eletrosíntese orgânica; dissolução eletrolítica de metais contidos nos minerais; tratamentos eletrolíticos sobre os líquidos (oxigenação, eletrocloração,

eletroflotação). Este reator tem outra característica, trabalha com eletrodos de metal expandido, que favorece uma maior área específica aumentando o coeficiente de transferência de massa e permite a passagem de gases, caso haja desprendimento no processo. Este reator é constituído de um plano inclinado de película descendente, a sua entrada é composta por um tanque (T<sub>1</sub>) que contem uma zona calmante e um segundo tanque na saída, como mostra o esquema da Figura I-6. O fato do canal de escoamento ser inclinado favorece o escoamento do eletrólito devido à gravidade, minimizando os custos operacionais de circulação do fluido.

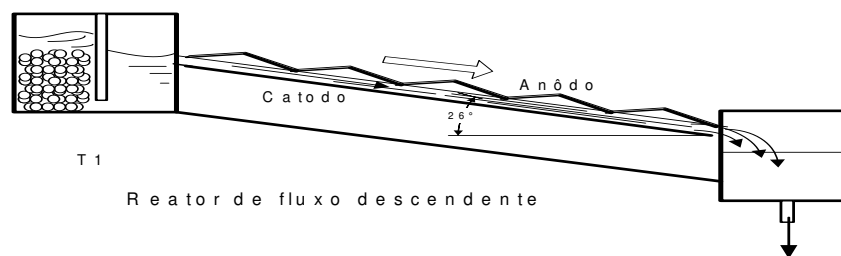


Figura I-6 - Reator de película descendente.

Sabemos que para melhorar a produtividade específica dos reatores eletroquímicos contínuos, temos que pesquisar situações experimentais no qual a intensidade de corrente é grande para uma baixa vazão volumétrica do eletrodo tratado. Em outras palavras, estas situações nos oferecem um coeficiente médio de transferência de massa elevado para um  $Q_v$  pequeno.

Objetivando estudar este tipo de relação  $\overline{K_d} / Q_v$  de cada um dos reatores escolhidos é necessário um estudo de transferência de massa.

A partir dos valores de  $\overline{k_d}$  obtidos experimentalmente através da corrente limite, pode-se fazer uma modelagem do reator eletroquímico estudado, através, por exemplo, da relação clássica do número médio de Sherwood para transferência de massa.

### I.1.2 - Transferência de Massa por Difusão/Convecção e Sua Relação com a Hidrodinâmica.

O processo eletroquímico, o qual ocorre num sistema com dois eletrodos e um meio eletrólito (condutor), é composto por três etapas: o transporte de íons do meio da solução eletrolítica para o eletrodo; reação eletroquímica no eletrodo, oxidação ou redução; e o transporte de íons da superfície do eletrodo para o meio da solução eletrolítica.

Considere o transporte de íons A em um meio isotérmico desde o seio de um eletrólito até a superfície de um eletrodo, em nosso caso um cátodo (para o estudo de transferência de massa), onde reagem segundo o esquema representado pela Figura I-7 para produzir o componente B.

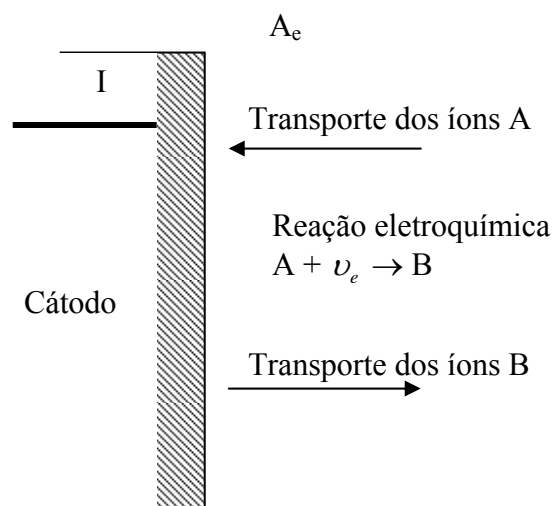


Figura I-7 – Reação de um íon A na superfície de um eletrodo de área  $A_e$

O produto da reação pode ser gasoso e neste caso as bolhas de gás se desprendem abandonando a solução. Das três etapas, aquela cuja velocidade é a menor, controlará o processo de transformação eletroquímica de A em B (Coeuret, 1992) assim deve-se considerar a priori como possível duas situações extremas; a limitação ou controle do processo pela transferência de matéria ou pela reação eletroquímica.

A reação no eletrodo é uma função do potencial elétrico aplicado nos eletrodos e a densidade de corrente gerada no processo (Coeuret, 1992).



É chamada de densidade de corrente limite de difusão  $\overline{|i_L|}$ , a corrente correspondente a quantidade de íons máxima que pode reagir, por segundo, por unidade de área, no cátodo; esta quantidade representa, de certa forma, a produtividade catódica.

O conhecimento da  $\overline{|i_L|} = |I_L|/A_e$  permite ao engenheiro eletroquímico saber:

- A superfície mínima do eletrodo  $(A_e)_{\min}$  necessária para uma dada produtividade.
- No caso de um reator eletroquímico já existente, com sua superfície  $(A_e)$  imposta, permite saber a produção máxima deste reator.

A densidade de corrente limite média  $\overline{|i_L|}$  está relacionada com o coeficiente médio de transferência de massa,  $\overline{k_d}$ , se a concentração da espécie A no seio da solução não varia, corresponde ao valor médio espacial de  $\overline{k_d}$ .

$$\overline{k_d} = \frac{I_L}{n \cdot F \cdot A_e \cdot C_{A\infty}} \quad (\text{I-7})$$

Onde:

$n$  = número de elétrons presente na reação;

$F$  = constante de Faraday = 96500 Coulomb/eq;

$I_L$  = intensidade de corrente limite, A;

$\overline{k_d}$  = coeficiente médio de transferência de massa, m/s;

$C_{A\infty}$  = concentração do eletrólito, mol/L;

$A_e$  = Área de transferência de massa reacional, m<sup>2</sup>.

A geometria e as condições hidrodinâmicas do sistema influem sobre os valores de  $\overline{k_d}$  e em conseqüência sobre os valores da densidade de corrente limite  $\overline{|i_L|}$ .

## I.2 – MATERIAIS E MÉTODOS

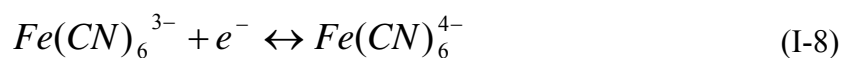
Foi realizado um estudo de transferência de massa, para avaliarmos o melhor desempenho dos reatores. Através desse estudo, podemos verificar duas situações limite do escoamento do fluido entre duas placas, o reator de fluxo ascendente (RFA) onde temos uma inclinação de  $90^\circ$  com o plano horizontal, e o reator de película descendente (RPD) onde temos como condição limite a inclinação de  $0^\circ$  com o plano horizontal.

### I.2.1 - Determinação do $\overline{k_d}$ usando o Método Voltamétrico.

Neste estudo foi utilizado o método de eletrorredução do ferricianeto de potássio em meio alcalino sob regime de controle difusional, para conhecermos o comportamento de transferência de massa relacionada às características hidrodinâmicas do reator.

Determina-se o  $\overline{k_d}$  a partir de uma reação eletroquímica conhecida e o eletrólito em movimento numa superfície sólida qualquer. O método voltamétrico é constituído por três eletrodos (eletrodo de trabalho, eletrodo auxiliar e um eletrodo de referência). As particularidades do método e suas condições de uso estão descritas abaixo (Coeuret, 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.
- A densidade de corrente no contra eletrodo 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 reação eletroquímica mais utilizada é a redução do íon ferricianeto de potássio, com uma solução eletrolítica: Ferricianeto de potássio  $[\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_3]$ - 0,005 N; Ferrocianeto de potássio  $[\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_4]$ -0,05 N; Hidróxido de sódio  $[\text{NaOH}]$ -1N, previamente desoxigenada pelo borbulhamento com gás nitrogênio e com temperatura constante de  $25^\circ\text{C}$ .



## I.2.2 - Reator de Fluxo Ascendente (RFA) - Montagem do Sistema

Este reator eletroquímico apresenta configuração transversal de fluxo ascendente com eletrodos dispostos paralelamente. Foi confeccionado em acrílico, e apresenta as seguintes dimensões: geometria retangular com 120 mm × 45 × 68 mm de dimensão; é acoplado a uma calha de 150 mm × 85 mm × 50 mm; possui uma seção calmante de 20 mm de altura preenchida com pérolas de vidro de 1,75 mm de diâmetro; uma tela de nylon acoplada a um distribuidor, neste distribuidor foram feitas aberturas com a mesma dimensão que a distância entre as placas de 2, 3 e 4 mm, onde estas tinham a finalidade de garantir a mesma velocidade em toda a área do reator e entre as placas para qualquer valor de vazão; o circuito hidráulico foi composto também de um rotâmetro modelo CONAUT com capacidade máxima de 600 l/h; uma bomba centrífuga modelo 56 de marca KHOLBACH de 0,5 CV que trabalha com motor de indução monofásica; e um termostato marca HAAKE que mantinha a temperatura da solução em 30°C.

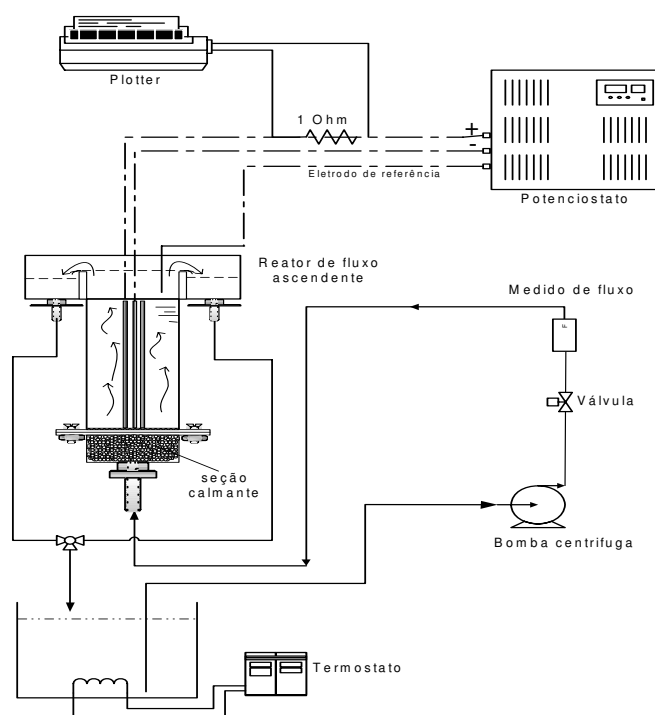


Figura I-8 – Esquema experimental do reator de fluxo ascendente (RFA).

O circuito elétrico utilizado neste trabalho experimental foi composto por um potenciostato/galvanostato da marca AMEL (modelo 555 B) que foi controlado pelo gerador de funções programável também da marca AMEL (modelo 568). A variação de intensidade de corrente elétrica em função do potencial aplicado, foi registrada através de um plotter-Instrumentos Científicos L. G. Ltda, com velocidade de varredura de 50 mV/s.

### I.2.2.1 - Eletrodos Utilizados

O ânodo de DSA<sup>®</sup> expandido foi disposto no compartimento do reator de duas maneiras, como mostra a Figura I-9. Ou seja, utilizamos duas disposições: a paralela, onde o escoamento do fluido era paralelo à abertura da placa e a perpendicular, onde o escoamento do fluido era perpendicular à abertura da placa. Trabalhamos com essas duas disposições para avaliarmos qual apresentava maior turbulência e conseqüentemente maior transferência de massa para uma mesma vazão volumétrica.

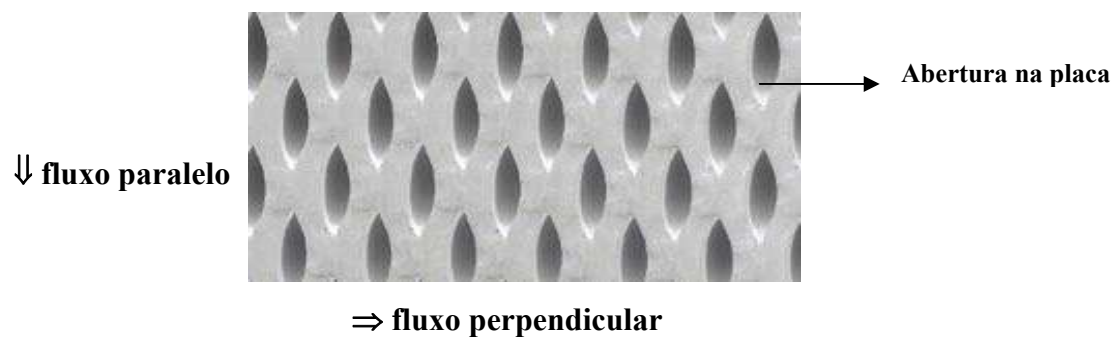


Figura I-9 – DSA<sup>®</sup> expandido e suas disposições empregadas com relação à direção do fluxo de alimentação.

As dimensões da placa utilizada como eletrodos, cátodo e ânodo (placa plana de níquel e de DSA<sup>®</sup> expandido (3664 - De Nora), apresentavam mesma área geométrica cujas dimensões foram:

$$L_a = 155 \text{ mm e } \ell_a = 40 \text{ mm}$$

Onde:  $L_a$  é o comprimento e  $\ell_a$  é a largura do eletrodo.

O cálculo da área geométrica para o eletrodo de DSA<sup>®</sup> expandido foi realizado através de um programa chamado Image Tool versão 3.0 (UTHSCSA). Primeiramente o eletrodo foi digitalizado para o computador, onde cada mm deste equivale a 7,976424 pxls e cada mm<sup>2</sup> equivale a 60,812 pxls<sup>2</sup>. Com isso, a área de cada orifício do eletrodo ( $A_0$ ) é igual 507 pxls<sup>2</sup> que corresponde a 8,337 mm<sup>2</sup>. A área de transferência inter-eletródica de uma placa é igual a 142,25 cm<sup>2</sup>.

Para o cálculo da área do cátodo (aço inox 316) utilizamos o mesmo procedimento que para o DSA<sup>®</sup>, e o procedimento utilizado na realização desses cálculos encontra-se no ANEXO III. Calculamos que 1 cm<sup>2</sup> da área geométrica do catodo é igual a 1,82 cm<sup>2</sup> de área efetiva. A área de transferência inter-eletródica de uma placa é igual a 112,84 cm<sup>2</sup>.

Como eletrodo de referência, utilizamos um fio de níquel, o qual foi colocado na parte superior do reator próximo aos eletrodos para monitorar o potencial do cátodo.

### **I.2.2.2 - Análise Dimensional**

Visando o estudo de mudança de escala do reator escolhido pela melhor produtividade, é necessário inicialmente o estudo em pequena escala (laboratório). Este estudo em pequena escala pode ser efetuado através dos seguintes passos:

- Análise dimensional;
- Número adimensional;
- Dados experimentais;
- Relações descritivas.

A partir da similitude e da correlação empírica encontrada, podemos aplicar a mudança de escala.

Através do procedimento de análise dimensional, o fenômeno da transferência de massa deve ser descrito como uma relação entre um conjunto de grupos adimensionais, sendo o número de grupos, inferior ao número de variáveis. Este procedimento permite avaliarmos

um modelo em escala de bancada, de maneira mais econômica no desempenho do processo, possibilitando algumas mudanças e correções no projeto a partir da mudança de escala (*scale-up*).

Para o reator RFA, analisando-o em relação ao processo natural de transferência de massa por convecção, tornam-se indispensáveis certos dados numa análise dimensional, como: vazão ( $Q_v$ ) e a distância entre os eletrodos ( $d_c$ ). Neste caso os parâmetros envolvidos são: velocidade média ( $v_m$ ), densidade do fluido ou eletrólito ( $\rho$ ), viscosidade dinâmica ( $\mu$ ), coeficiente médio de transferência de massa ( $\overline{K_d}$ ), coeficiente de difusão molecular ( $D_A$ ), comprimento do canal de escoamento ( $L$ ), comprimento característico ( $d_c$ ). Estes parâmetros calculados experimentalmente se encontram no ANEXO I.

A correlação empírica que representa o nosso sistema experimental é:

$$\overline{Sh} = f \left( Re^a Sc^b \left( \frac{d_c}{L} \right)^c \right) \quad (I-9)$$

### I.2.2.3 - Estudo de Transferência de Massa no Reator RFA.

A solução eletrolítica utilizada nesse estudo foi previamente recirculada por meio de uma bomba centrífuga até alcançar uma condição de equilíbrio hidrodinâmico a uma temperatura controlada de 25°C.

O estudo de transferência de massa foi realizado dentro de uma faixa de vazão volumétrica compreendida entre 100-600 l/h e a distância entre os eletrodos variou entre 2 - 4 mm. Aplicamos uma velocidade de varredura de 2 mV/s ao eletrodo de trabalho e desta forma determinamos as correntes limites a partir das tangentes de cada curva de intensidade em função do potencial aplicado (I x V). Através das medidas da intensidade de corrente elétrica (A) para cada valor de potencial elétrico (V), obteve-se uma curva que apresenta um intervalo de corrente constante (corrente limite), podendo assim, ser calculado o coeficiente médio de transferência de massa. O potencial catódico foi controlado potenciostaticamente utilizando um fio de níquel como eletrodo de referência, localizado próximo ao eletrodo de trabalho.

### I.2.2.4 - Planejamento Experimental

Utilizamos um planejamento fatorial do tipo  $2^2$  com realização de três experimentos no ponto central. Planejamento desse tipo é de grande utilidade em investigações preliminares, quando se deseja saber se as variáveis controláveis pelo sistema têm ou não influência sobre a resposta, mas foi ampliado ao longo dessa pesquisa. É um planejamento muito simples de executar e pode ser ampliado para formar um planejamento mais sofisticado, que é necessário quando se quer conhecer melhor a relação funcional existente entre a resposta e os fatores (Barros Neto *et al*, 1996). Havendo 2 variáveis controladas (variáveis de entrada), vazão volumétrica de alimentação ( $Q_v$ ) e distância entre os eletrodos ( $d$ ) e como variável dependente, ou seja a resposta, a intensidade de corrente limite. Os valores codificados e reais empregados no planejamento experimental estão representados na Tabela I-2.

Tabela I-2 - Matriz de planejamento:  $2^2$  (fatorial) + 3 (ponto central) = 7 experimentos.

Experimentos	$Q_v$ (L/h)	$d$ (mm)
1	-1 (100)	-1 (2)
2	+1 (600)	-1 (2)
3	-1 (100)	+1 (4)
4	+1 (600)	+1 (4)
5	0 (350)	0 (3)
6	0 (350)	0 (3)
7	0 (350)	0 (3)

A partir das variáveis de entrada e das variáveis de respostas obtidas experimentalmente, com o programa STATISTICA versão 5.0 podemos calcular os seguintes parâmetros:

- Coeficiente de correlação: mede a associação linear existente entre duas variáveis;
- % variância explicada: é o parâmetro que indica o ajuste do modelo aos resultados experimentais;

- O teste F é utilizado para investigar se o modelo explica uma quantidade significativa de variação nos valores experimentais e, quando o valor de  $F_{\text{calculado}}$  é quatro vezes maior que o valor de  $F_{\text{tabelado}}$ , o modelo empírico é considerado altamente preditivo;
- Erro puro: medida do erro aleatório afetando nossa resposta;
- Falta de ajuste: medida da falta de ajuste do modelo às respostas observadas.

### **I.2.3 - Reator de Película Descendente (RPD)**

#### **I.2.3.1 – Eletrodos Utilizados.**

No reator de película descendente, para o estudo experimental deste trabalho, utilizaram-se eletrodos de níquel e DSA<sup>®</sup> expandido.

Conforme já mencionado no item **I.2.2.1** deste trabalho, o ânodo de DSA<sup>®</sup> expandido foi disposto no compartimento do reator de duas maneiras, e neste trabalho, também, adotamos o mesmo procedimento.

As dimensões da placa utilizada como eletrodos, cátodo e ânodo (placa plana de níquel e de DSA<sup>®</sup> expandido (36% de RuO<sub>2</sub> e 64% de TiO<sub>2</sub> - De Nora), apresentavam mesma área geométrica cujas dimensões foram:

$$L_d = 252 \text{ mm e } l_d = 104 \text{ mm}$$

Onde:  $L_a$  é o comprimento e  $l_a$  é a largura do eletrodo.

Também, utilizamos como eletrodo de referência, um fio de níquel, o qual foi colocado na parte superior do reator próximo aos eletrodos para monitorar o potencial do cátodo.

#### **I.2.3.2 - Reator de Película Descendente (RPD) – Montagem do Sistema**

Este reator foi construído com placas de PVC possuindo no compartimento de alimentação uma zona calmante, composta de anéis de raching, para evitar uma entrada turbulenta do fluido entre as placas. O eletrodo inferior é constituído por uma placa plana de níquel e o superior pelo DSA<sup>®</sup> (3664 - De Nora) expandido, composto por óxido de rutênio e



óxido de titânio, a distância entre as placas foi de 1 mm. O canal de escoamento, bem como o posicionamento dos eletrodos está mostrado na Figura I-10.

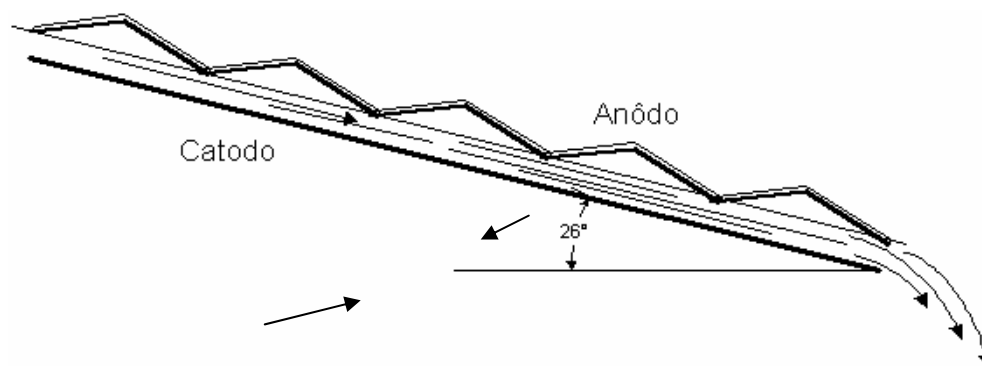
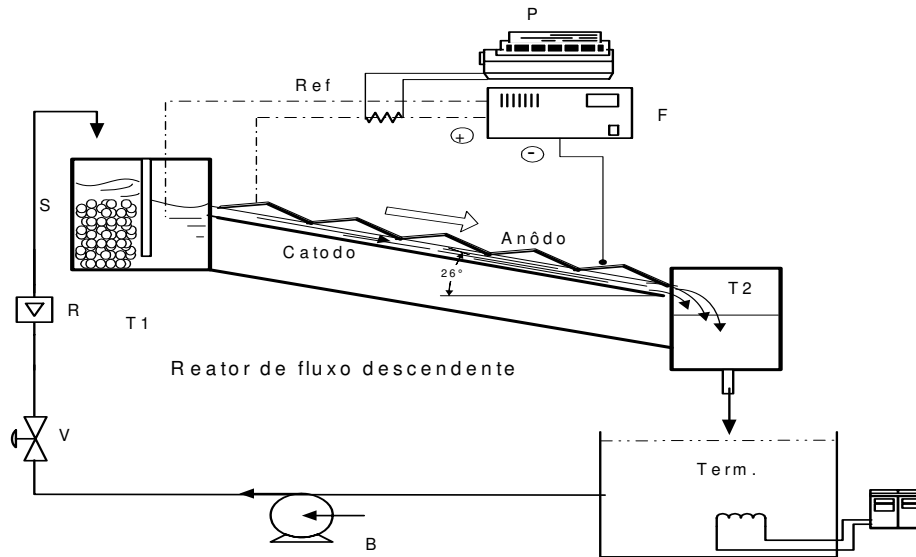


Figura I-10 - Canal de escoamento do RPD.

A Figura I-11 mostra o sistema experimental que foi constituído por: um tanque de resfriamento controlado termicamente para manter a temperatura em 25°C, onde o fluxo é bombeado (Kholbach motor de rotação monofásico) para o reator sendo seu fluxo controlado por um rotâmetro (0- 600l/h) (Conaut PI0266/00); O sistema elétrico é composto por um potenciostato/galvanostato da marca AMEL (modelo 555 B) o qual é monitorado por um gerador de funções programável, também da marca AMEL (modelo 568); O registro da variação de intensidade de corrente em função do potencial aplicado é feito por um plotter; O cátodo foi controlado potenciostaticamente por um fio de níquel utilizado como eletrodo de referência colocado na zona calmante do reator.



- T1 - Tanque de alimentação.
- T2 - Tanque de descarga.
- Term. Termostato
- A - Ânodo.
- C - Cátodo.
- B - Bomba centrífuga de recirculação.
- F - Potenciostato/Galvanostato.
- P - Plotter
- R - Rotâmetro.
- Re - Recirculação
- Ref - Eletrodo de referência
- S - seção calmante
- V - Válvula.

Figura I-11 - Esquema experimental do reator de película descendente (RPD).

### I.2.3.3 – Análise Dimensional

Para o reator RPD, analisando-o em relação ao processo natural de transferência de massa por convecção, tornam-se indispensáveis certos dados numa análise dimensional, como: aceleração da gravidade ( $g$ ), seno de  $\alpha$  (inclinação do reator com a horizontal), espessura média do filme eletrolítico ( $e_m$ ), largura do eletrodo ( $b$ ), tensão superficial ( $\sigma$ ), comprimento do canal ( $L$ ) e velocidade de escoamento ( $V$ ). Estes parâmetros calculados experimentalmente se encontram no ANEXO 1.

A correlação empírica que representa o nosso sistema experimental é:

$$\overline{Sh} = d Re^a Gr^b Sc^c \quad (I-9)$$

### I.2.3.4 - Estudo de Transferência de Massa

A solução eletrolítica foi previamente recirculada por meio de uma bomba centrífuga até alcançar uma condição de equilíbrio hidrodinâmico a uma temperatura controlada de 25°C.

O estudo de transferência de massa foi realizado dentro de uma faixa de vazão volumétrica compreendida entre 100-600 l/h. e a distância entre os eletrodos do RPD foi de 1 mm. Este estudo também foi realizado da mesma forma que para o RFA, conforme mostrado no item I.2.2.3 citado anteriormente.

### I.2.3.5 - Planejamento Experimental

Um planejamento experimental do tipo 2<sup>2</sup>, mais configuração estrela com a realização de três experimentos no ponto central, totalizando 11 experimentos foi utilizado para verificar a influência das variáveis de entrada; vazão volumétrica e inclinação do plano, sobre o comportamento hidrodinâmico e de transferência de massa do sistema. A matriz de planejamento para o nosso trabalho está representada na Tabela I.3.

Tabela I-3 - Matriz de planejamento: 2<sup>2</sup> fatorial + 3 (elementos ponto central) + 4 (configuração estrela).

Experimentos	Qv (l/h)	$\alpha$
1	-1 (200 l/h)	-1 (4°)
2	+1 (300 l/h)	-1 (4°)
3	-1 (200 l/h)	+1 (14°)
4	+1 (300 l/h)	+1 (14°)
5	0 (250 l/h)	0 (9°)
6	0 (250 l/h)	0 (9°)
7	0 (250 l/h)	0 (9°)
8	-1,41 (180 l/h)	0 (9°)
9	0 (250 l/h)	-1,41 (2°)
10	+1,41 (320 l/h)	0 (9°)
11	0 (250 l/h)	+1,41 (16°)

Visando uma abordagem em menor escala, realizamos um novo planejamento experimental do tipo  $2^2$  com a realização de três experimentos no ponto central, totalizando 7 experimentos que também foi utilizado para verificar a influência das variáveis de entrada; vazão volumétrica e inclinação do plano em um ranger bem menor (variação de  $\alpha$  entre 0 a  $4^\circ$ ), sobre a transferência de massa do reator. A matriz de planejamento para o nosso trabalho está representada na Tabela I-4.

Tabela I-4 - Matriz de planejamento:  $2^2$  fatorial + 3 (ponto central) = 7 experimentos.

<b>Exper.</b>	<b><math>Q_v</math> (l/h)</b>	<b><math>\alpha</math> (<math>^\circ</math>)</b>
1	-1 (300)	-1 (0)
2	+1 (600)	-1 (0)
3	-1 (300)	+1 (4)
4	+1 (300)	+1 (4)
5	0 (450)	0 (2)
6	0 (450)	0 (2)
7	0 (450)	0 (2)

### **I.3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **I.3.1 – Resultados Experimentais Referentes ao RFA.**

Neste capítulo serão apresentados detalhes dos experimentos realizados no RFA e alguns resultados obtidos como: intensidades de correntes limites e análise estatística dos resultados. Na Tabela I-5 estão mencionadas as propriedades da solução de ferri/ferrocianeto de potássio obtidas experimentalmente e a metodologia utilizada para essas determinações encontra-se no ANEXO 1.

**Tabela I-5** – Propriedades do eletrólito ferri/ferrocianeto de potássio a 25°C.

Viscosidade cinemática ( $\nu$ )	$0,9648 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
Condutividade	$10 \text{ Ohm}^{-1} \times \text{ m}^{-1}$
Coefficiente de difusão ( $D_A$ )	$7,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
Número de Schmidt (Sc)	1308,0

Seguindo as condições da matriz de planejamento os experimentos foram realizados de forma aleatória.

Obs: De acordo com a correlação empírica encontrada, Equação I-3, para fluidos newtonianos o expoente ( $b$ ) do número Schmidt é igual 0,33.

Na Tabela I-6 está apresentado os parâmetros operacionais do planejamento experimental, e os resultados das correntes limites obtidas experimentalmente para as duas disposições do DSA<sup>®</sup> estudadas.

Tabela I-6 – Resultados experimentais da intensidade de corrente limite.

Exper.	$Q_v$ (L/h)	$d$ (mm)	$I_L$ (perpendicular) (mA)	$I_L$ (paralela) (mA)
1	-1 (100)	-1 (2)	15,18	15,88
2	+1 (600)	-1 (2)	27,08	36,90
3	-1 (100)	+1 (4)	23,3	21,5
4	+1 (600)	+1 (4)	45,5	49,0
5	0 (350)	0 (3)	31,76	34,80
6	0 (350)	0 (3)	31,29	34,56
7	0 (350)	0 (3)	31,29	33,62

A Tabela I-7 mostra os resultados estatísticos obtidos para cada disposição dos eletrodos utilizados no reator de fluxo ascendente.

Tabela I-7 – Análise estatística utilizando o programa STATISTICA 5.0.

Análise Estatística	Placa de DSA <sup>®</sup> de disposição perpendicular	Placa de DSA <sup>®</sup> de disposição paralela
% de variância explicada	95,48	95,37
Coef. de correlação	97,71%	97,66%
Teste F calculado	21,11	20,62
Teste F tabelado c/ 95 % de confiança	9,28	9,28
$F_{\text{Calculado}}/F_{\text{Tabelado}}$	2,27	2,22
Erro puro	0,1473	0,7779
Falta de ajuste	23,2271	21,0801

Além destas análises o programa nos fornece a equação codificada para cada placa estudada, esta equação nos permite identificar a resposta do sistema para outros valores que não foram estudados neste experimento e que estejam entre a faixa de estudo. A Tabela I-8 mostra as equações codificadas de segunda ordem encontradas para as duas configurações do eletrodo de DSA<sup>®</sup>.

Tabela I-8 Equação geral do modelo estatístico:  $I_L = \beta_0 + \beta_1 Qv + \beta_2 D + \beta_3 QvD$ .

Placas	Equações codificadas
DSA <sup>®</sup> de disposição perpendicular	$I_L(\text{mA}) = \mathbf{29,343} + \mathbf{8,53Qv} + \mathbf{6,63D} + 2,573QvD$ (I-10)
DSA <sup>®</sup> de disposição paralela	$I_L(\text{mA}) = \mathbf{32,323} + \mathbf{12,13Qv} + \mathbf{4,43D} + 1,62QvD$ (I-11)

Obs: os parâmetros em negrito são os valores significativos das equações.

### I.3.1.1 - Resultados Obtidos com a Placa de DSA<sup>®</sup> de Disposição Perpendicular.

Na Figura I-12 estão representadas três curvas obtidas a partir da Equação I-10, obedecendo o domínio de trabalho. Como podemos ver, as três curvas experimentais apresentaram comportamentos semelhantes, quanto maior à distância entre os eletrodos maior o coeficiente médio de transferência de massa. Este fenômeno pode ser explicado talvez pela

formação da camada hidrodinâmica sobre as placas a uma distância entre elas de 2 mm, onde essas placas se sobrepõem, tornando a transferência de massa menor, enquanto que para a distância de 4 mm, as camadas são reduzidas provocando um aumento no  $\overline{K_d}$ . Observa-se também que o coeficiente do número de Re se encontra no regime laminar.

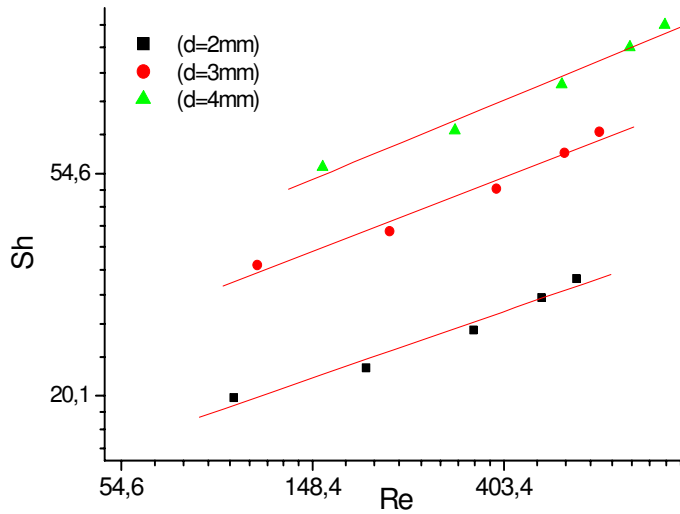


Figura I-12 - Relação do número de Sherwood em função do número de Reynolds para a placa de DSA<sup>®</sup> de disposição perpendicular.

Em busca da correlação empírica, pela Figura I-13, podemos determinar as constantes da correlação onde temos a curva linearizada da razão  $\overline{Sh}/Re^{0,33}$  em função de  $d_c/L$ .

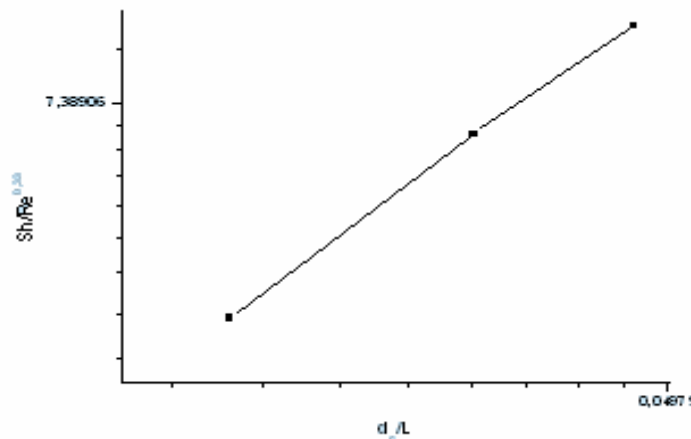


Figura I-13 - Relação do  $Sh/Re^{0,33}$  em função do parâmetro  $d_c/L$  para a placa de DSA<sup>®</sup> de disposição perpendicular.

A Figura I-14 nos mostra a correlação empírica dos resultados obtidos experimentalmente.

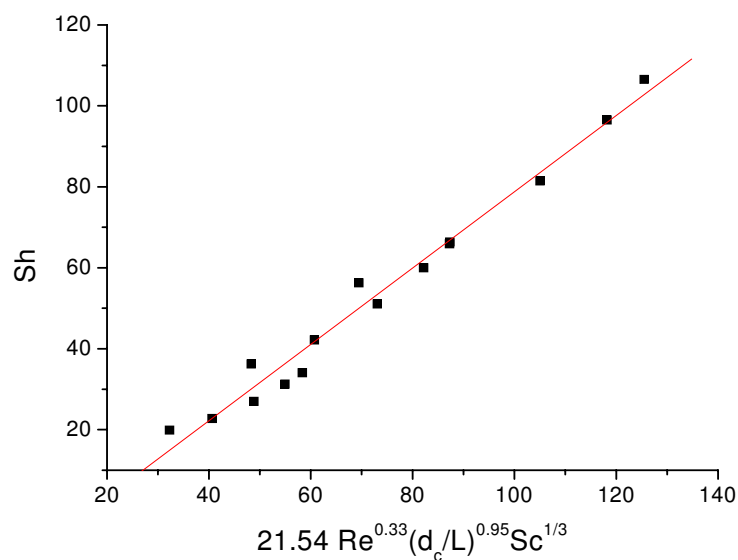


Figura I-14 - Correlação empírica para a placa de DSA<sup>®</sup> de disposição perpendicular.

A correlação empírica encontrada foi:

$$\overline{Sh} = 21,54 Re^{0,33} Sc^{0,33} \left( \frac{d_c}{L} \right)^{0,95} \quad (I-12)$$

### I.3.1.2 - Resultados Obtidos com a Placa de DSA<sup>®</sup> de Disposição Paralela.

Uma outra análise realizada foi com a placa de DSA<sup>®</sup> de disposição paralela, onde os resultados analisados estatisticamente utilizando a Equação I-10 sob domínio de trabalho, estão representados na Figura I-15.



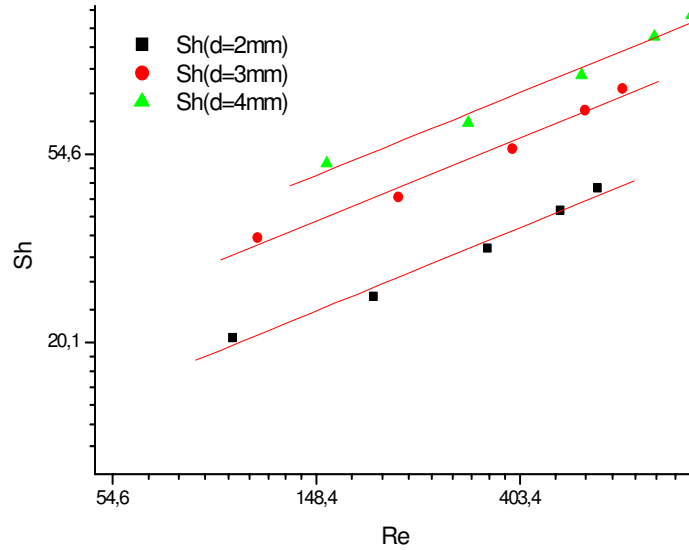


Figura I-15 - Relação do número de Sherwood em função do número de Reynolds para a placa de DSA® de disposição paralela.

Com os resultados obtidos a partir do ajuste linear, foi possível plotarmos o gráfico  $\frac{\overline{Sh}}{Re^{0,44}}$  em função do parâmetro  $d_c/L$ , e como podemos observar, quanto maior a distância entre os eletrodos maior o coeficiente médio de transferência de massa. A partir do ajuste linear encontramos o expoente do parâmetro  $d_c/L$  que foi igual a 1,15, como mostra a Figura I-16.

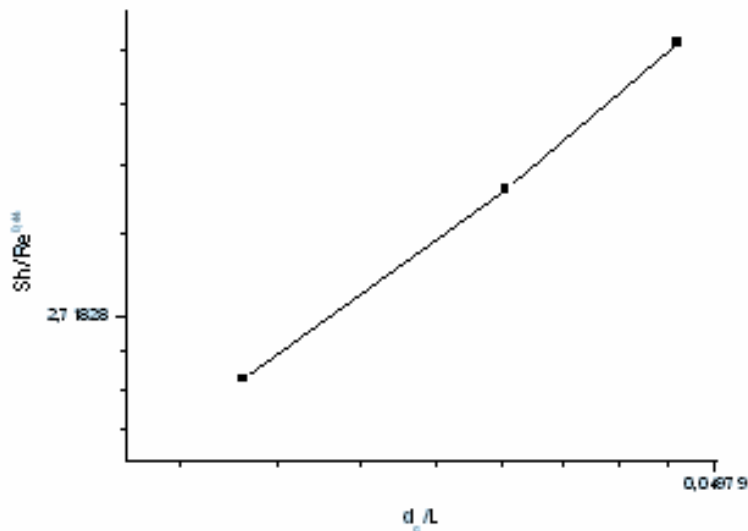


Figura I-16 – Relação do  $Sh/Re^{0,44}$  em função do parâmetro  $d_c/L$ .

A Figura I-17 representa a correlação empírica do estudo de transferência de massa para a placa DSA<sup>®</sup> de disposição paralela, onde foi possível encontrarmos o coeficiente multiplicativo da correlação (Equação I-11).

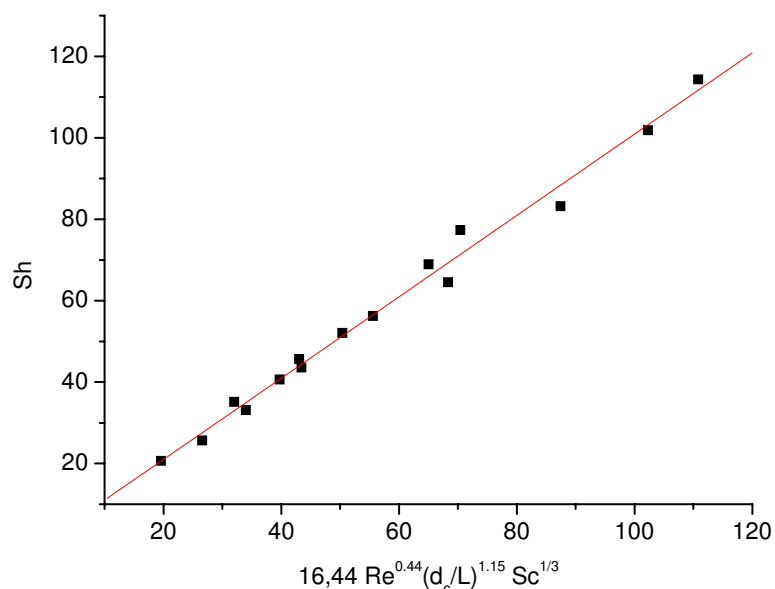


Figura I-17 - Correlação empírica para a placa de DSA<sup>®</sup> de disposição paralela.

A correlação empírica encontrada foi:

$$\overline{Sh} = 16,44 Re^{0,44} Sc^{0,33} \left( \frac{d_c}{L} \right)^{1,15} \quad (\text{I-13})$$

### I.3.1.3 - Comparação dos Resultados Experimentais com a Literatura.

As correlações encontradas, que representam o nosso sistema experimental, para o reator RFA são as Equações I-4 e I-5, citadas anteriormente.

A Figura I-16 nos mostra um conjunto de curvas incluindo as correlações encontradas no presente trabalho, que foram denominadas de correlações 1 e 2, comparadas a outras da literatura (Walsh, 1993), utilizando sistemas semelhantes. Como podemos observar as nossas

curvas experimentais apresentam um caráter semelhante aos da literatura, com boa margem de confiabilidade.

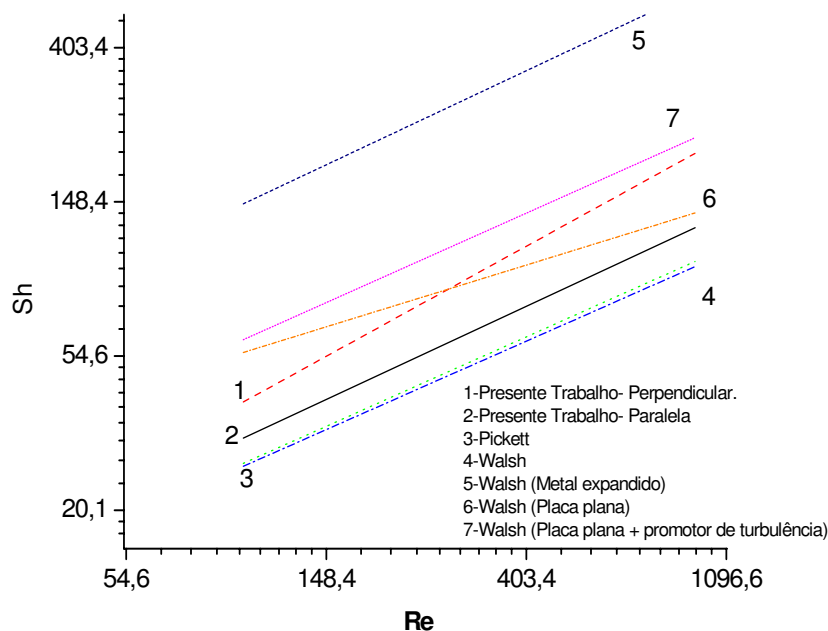


Figura I-18 - Comparação dos resultados experimentais (correlações 1, 2) com a literatura (Walsh, 1993), conforme Tabela I-1.

### I.3.2 - Resultados Experimentais Referentes ao RPD.

Os experimentos foram executados de acordo com as condições operacionais descritos no primeiro planejamento experimental referente à Tabela I.3. As intensidades de correntes limites obtidas como resposta para cada experimento analisado se encontra a seguir.

Tabela I-9 - Resultados experimentais da intensidade de corrente limite para as três placas estudadas.

Experimentos	Qv (l/h)	$\alpha$	I <sub>L</sub> paralela (A)	I <sub>L</sub> perpendicular (A)
1	-1 (200)	-1 (4°)	0,340	0,425
2	+1 (300)	-1 (4°)	0,3875	0,465
3	-1 (200)	+1 (14°)	0,415	0,4475

4	+1 (300)	+1 (14°)	0,5075	0,520
5	0 (250)	0 (9°)	0,4125	0,465
6	0 (250)	0 (9°)	0,415	0,465
7	0 (250)	0 (9°)	0,410	0,460
8	-1,41(180)	0 (9°)	0,360	0,405
9	0 (250)	-1,41 (2°)	0,350	0,435
10	+1,41(320)	0 (9°)	0,4305	0,505
11	0 (250)	+1,41 (16°)	0,470	0,5025

Foi realizada a análise estatística dos resultados obtidos para as duas placas estudadas de DSA<sup>®</sup> com disposição paralela e DSA<sup>®</sup> com disposição perpendicular. A análise estatística avalia quantitativamente a influência das variáveis importantes do sistema sobre a resposta de interesse. Esta análise é realizada através do programa STATISTICA 5.0 e sua resposta é dada na forma de coeficiente de correlação, falta de ajuste, % de variância explicada entre as respostas obtidas e os parâmetros variados, e se o modelo é ou não preditivo. As respostas da análise da variância (ANOVA) para as duas placas estudadas estão na Tabela I-10.

Tabela I-10 - Análise da variância (ANOVA) para a intensidade de corrente limite obtida no RFD.

<b>Análise Estatística</b>	<b>Placa de DSA<sup>®</sup> de disposição paralela</b>	<b>Placa de DSA<sup>®</sup> de disposição perpendicular</b>
% de variância explicada	98%	98,6%
Coef. de Correlação	99%	99,3%
Teste F Calculado	50,5	68,82
Teste F Tabelado c/ 95% de confiança	5,05	5,05
F <sub>Calculado</sub> /F <sub>Tabelado</sub>	10	13,63
Erro puro	0,000013	0,000017
Falta de ajuste	0,000472	0,000161

Através do programa STATISTICA 5.0 encontramos as equações codificadas para cada placa estudada, estas equações podem ser observadas na Tabela I-11. De posse dessas

equações podemos encontrar os valores das  $I_L$ , mesmo para valores que não foram analisados experimentalmente.

Tabela I-11 - Equação geral do modelo estatístico na forma:  $I_L = \beta_0 + \beta_1 Q_v + \beta_2 (Q_v)^2 + \beta_3 \alpha + \beta_4 (\alpha)^2 + \beta_5 (\alpha)(Q_v)$ .

Placas	Equações codificadas	
Paralela	$I_L = \mathbf{0,412} + \mathbf{0,0300}(Q_v) - 0,0061(Q_v)^2 + \mathbf{0,045}(\alpha) + 0,00126(\alpha)^2 + 0,0112(\alpha)(Q_v)$	(I-14)
Perpen - dicular	$I_L = \mathbf{0,463} + \mathbf{0,0318}(Q_v) - 0,0035(Q_v)^2 + \mathbf{0,0216}(\alpha) + 0,0033(\alpha)^2 + \mathbf{0,0081}(\alpha)(Q_v)$	(I-15)

OBS: os parâmetros em negrito são os valores significativos das equações.

Ao longo do desenvolvimento experimental nos deparamos com a dificuldade para encontrar a área específica de transferência de massa devido à espessura do filme eletrolítico não ser contínuo em toda a extensão do eletrodo. Isto mostrou que a tensão interfacial, do eletrólito, sofreu influência na direção como também das características da superfície de escoamento.

Existindo então uma dificuldade em determinar o número de Sherwood, uma vez que sem a área específica não é possível determinar o coeficiente médio de transferência de massa. Por isso os dados experimentais foram relacionados empiricamente na forma do produto do coeficiente médio de transferência de massa vezes área de transferência, que é diretamente proporcional à vazão volumétrica pela largura do eletrodo, como mostra a Equação I-16.

$$\overline{K_d A_e} = X \cdot (Q_v/L)^y \quad (I-16)$$

### I.3.2.1 - Resultados Obtidos com a Placa de DSA<sup>®</sup> com Disposição Perpendicular.

Na Figura I-19 são mostradas as curvas de variação do produto  $\overline{K_d A_e}$  em função da variação de  $Q_v/L$ . Como podemos ver as cinco variações analisadas apresentaram comportamento semelhante para as diferentes condições estudadas, ou seja, quanto maior a

vazão volumétrica, maior o coeficiente médio de transferência de massa, pois a intensidade de corrente limite aumenta rapidamente com a inclinação  $\alpha$ .

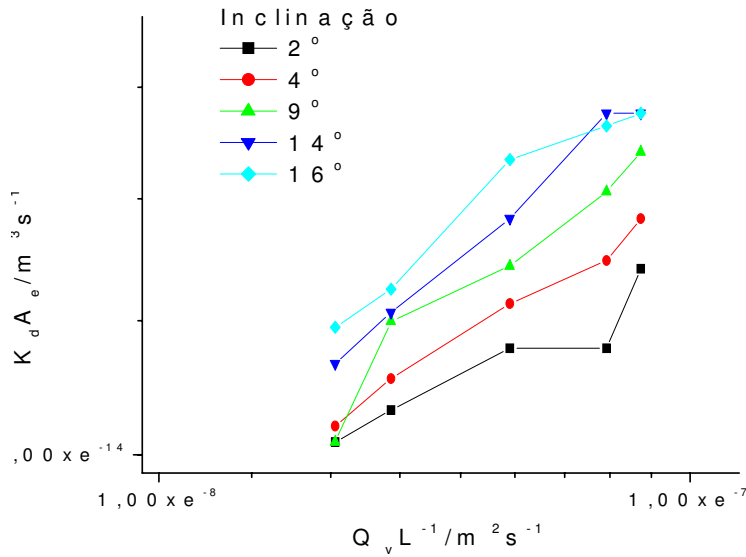


Figura I-19 - Variação do  $\overline{K_d A_e}$  em relação a  $Q_v L^{-1}$  para placa de DSA<sup>®</sup> com disposição perpendicular variando-se a inclinação.

Com os dados obtidos a partir da Figura I-19, analisamos cada curva separadamente a partir do ajuste linear e encontramos o expoente  $\gamma$  da correlação empírica (Equação I-16). Como os expoentes encontrados ( $\gamma$ ) apresentaram resultados semelhantes, os mesmos foram plotados em um único gráfico, que é mostrado na Figura I-20. Como podemos ver, o expoente do parâmetro  $Q_v/L$  é na ordem de 0,3 o que implica que o regime de escoamento é laminar. Ao encontrarmos a equação que representa esta reta obtivemos o coeficiente multiplicativo desta relação que é 0,63.

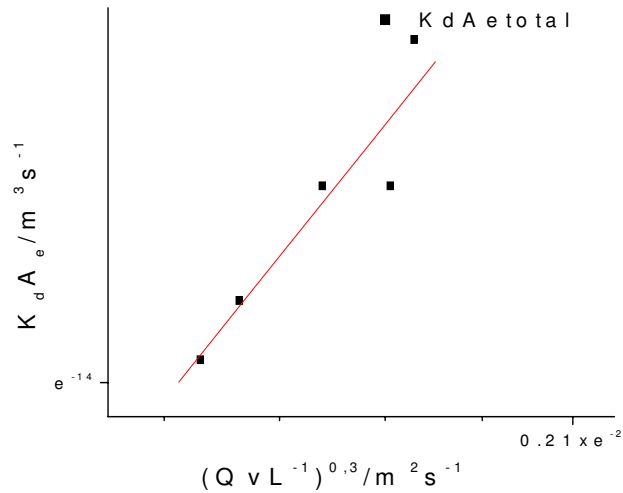


Figura I-20 - Variação do  $\overline{K_d A_e}$  em relação à  $(Q_v L^{-1})^{0,3}$  para placa DSA<sup>®</sup> com disposição perpendicular.  $\overline{K_d A_e} = 0,63 * (Q_v/L)^{0,3}$

### I.3.2.2 - Resultados Obtidos com a Placa de DSA<sup>®</sup> com Disposição Paralela.

Da mesma forma que foi analisada a Figura I-19, analisamos a Figura I-21, onde variamos a inclinação e a vazão. Como podemos observar apesar do eletrodo utilizado ser de DSA<sup>®</sup> com disposição paralela os resultados obtidos também foram semelhantes ao da placa de DSA<sup>®</sup> com disposição perpendicular. O que comprova que os eletrodos utilizados apesar das diferentes configurações apresentam bons resultados no estudo de transferência de massa.

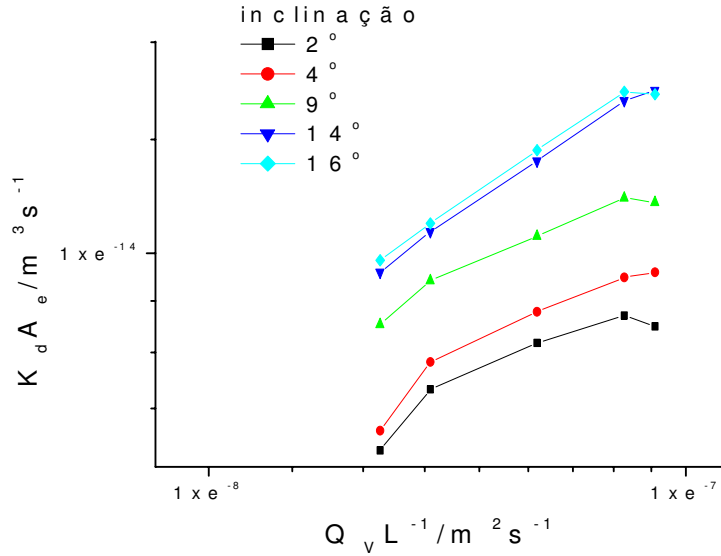


Figura I-21 - Variação do em relação a  $Q_v L^{-1}$  para placa de DSA<sup>®</sup> com disposição paralela variando-se a inclinação.

De posse dos dados obtidos a partir da Figura I-21, e analisando cada curva separadamente conseguimos obter o expoente do parâmetro  $Q_v L^{-1}$ , que é na ordem de 0,4. Esta expressão encontra-se representada na Figura I-22.

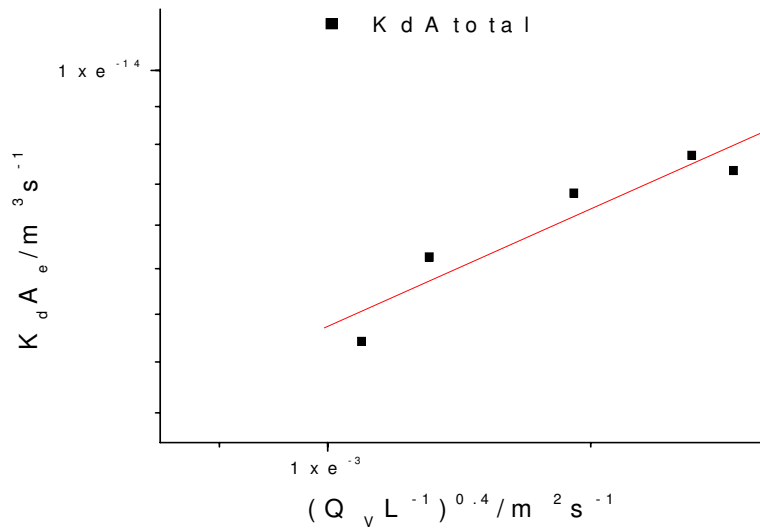


Figura I-22 - Variação do  $\overline{K_d A_e}$  em relação a  $(Q_v L^{-1})^{0.4}$  para placa de DSA<sup>®</sup> com disposição paralela.

$$\overline{K_d A_e} = 0,82 \cdot (Q_v/L)^{0,4}$$



### I.3.2.3 - Comparação dos Resultados Experimentais com a Literatura.

Foi feita uma comparação entre resultados experimentais deste trabalho com a placa de DSA<sup>®</sup> com disposição paralela e a literatura (Legrand, 1983), que também trabalhou com placa não plana expandida. A Figura I-23 mostra que há uma relação equivalente à literatura levando-se em consideração que estão em faixas de domínio de estudos diferentes.

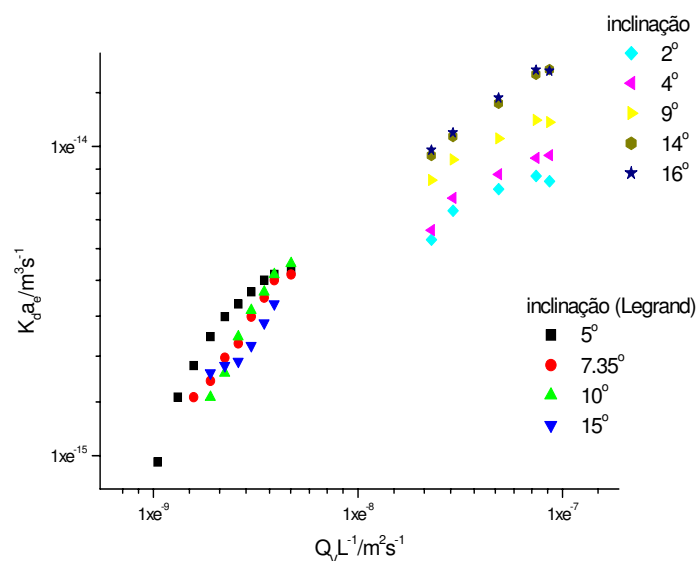


Figura I-23 - Comparação dos dados experimentais com os da literatura (placa de DSA<sup>®</sup> com disposição paralela).

### I.3.2.4 - Resultados Obtidos com o RPD, Levando-se em Consideração a Área Eletroliticamente Ativa do Eletrodo.

Para este estudo foi proposto um segundo planejamento experimental que encontra-se na Tabela I-4 do item materiais e métodos. Foram realizados experimentos com o RPD utilizando diferentes condições operacionais, trabalhamos com uma faixa de vazão de 300 a 600l/h e o ângulo de inclinação utilizado foi de 0 a 4°.

Na Tabela I-12 se encontra a matriz de planejamento e os resultados obtidos experimentalmente da intensidade de corrente limite para as duas placas analisadas, DSA<sup>®</sup> com disposição paralela e DSA<sup>®</sup> com disposição perpendicular.

Tabela I-12 - Matriz de planejamento:  $2^2$  (fatorial) + 3 (ponto central) = 7 experimentos.

Exper.	Qv (l/h)	$\alpha$ (°)	$I_L$ DSA <sup>®</sup> disposição paralela (mA)	$I_L$ DSA <sup>®</sup> disposição perpendicular (mA)
1	-1 (300)	-1 (0°)	271	330
2	+1 (600)	-1 (0°)	295	389
3	-1 (300)	+1 (4°)	325	345
4	+1 (600)	+1 (4°)	349	428
5	0 (450)	0 (2°)	320	389
6	0 (450)	0 (2°)	315	404
7	0 (450)	0 (2°)	315	413

Analisamos estatisticamente estes resultados experimentais para as duas condições dos eletrodos, como mostra a Tabela I-13.

Tabela I-13 - Análise da variância (ANOVA) para a corrente limite obtida no RPD.

Análise Estatística	Placa de DSA <sup>®</sup> disposição paralela	Placa de DSA <sup>®</sup> disposição perpendicular
%Variância explicada	97,4%	77,30%
Coefficiente de correlação	98,69%	87,92
F calculado	37,55	3,406
$F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$	4,046	0,367
Erro puro	0,000017	0,000294
Falta de ajuste	0,000076	0,001442

Os experimentos realizados no RPD com a placa de DSA<sup>®</sup> com disposição perpendicular não foram significativos, ou seja, os resultados obtidos experimentalmente foram analisados estatisticamente e a % de variância explicada foi inferior a 95% e, para os nossos estudos este valor não é significativo.

### I.3.2.5 - Resultados Obtidos com a Placa de DSA<sup>®</sup> de Configuração Paralela.

No planejamento experimental utilizamos vazões de 300, 450 e 600 l/h e para o ângulo de inclinação do canal de escoamento foram utilizados 0, 2 e 4°, mas para construirmos um gráfico mais completo 3 pontos não eram suficientes. Por isso utilizamos um dos recursos da análise estatística, que são as equações codificadas, que nos possibilita encontrar valores estimados para as correntes limites dentro dessa faixa operacional, a equação encontrada para a placa de DSA<sup>®</sup> de configuração paralela foi:

$$I_L = 0,3128 + 0,012Q_v + 0,027 \alpha \quad (I-16)$$

Sendo assim, plotamos o gráfico do número de Sherwood que está diretamente relacionado ao coeficiente médio de transferência de massa em função do número de Reynolds que relaciona as propriedades cinemáticas do sistema, com 5 inclinações e 7 vazões diferentes, como mostra a Figura I-24.

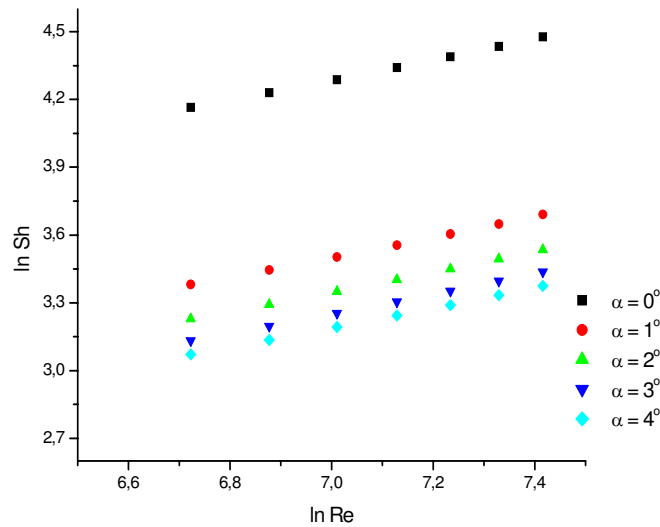


Figura I-24 - Placa de DSA<sup>®</sup> com disposição paralela ( $\overline{Sh} = Re^{0,44}$ )

As curvas experimentais de inclinação 1 a 4°, apresentaram comportamento semelhante, a curva de inclinação 0° se distanciou um pouco das demais. Sabemos que o número de Sherwood é diretamente proporcional à espessura do filme eletrolítico, por isso

para as 5 curvas analisadas o número de Sherwood foi maior para a curva de menor inclinação. A partir do ajuste linear encontramos o expoente do número de Reynolds, como mostrado na Figura I-24.

De acordo com a equação proposta pela análise dimensional (Equação I-9) o número de Grashof é um importante parâmetro para o estudo de transferência de massa, porque relaciona a geometria do sistema e a inclinação do canal de escoamento, sendo assim plotamos o gráfico  $\overline{Sh}/Re^{0,44}$  em função do número de Grashof, e com o ajuste linear encontramos o expoente do número de Grashof, como mostra a Figura I-25.

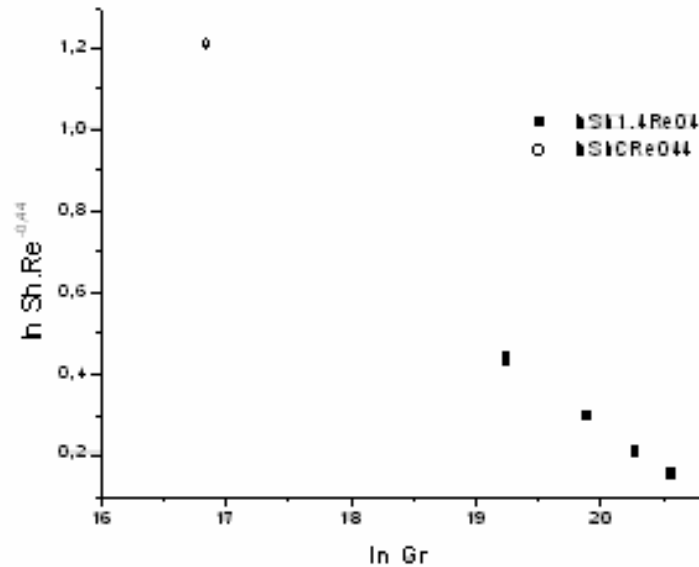


Figura I-25 - Relação do  $\overline{Sh}/Re^{0,44}$  em função do número de Grashof placa de DSA<sup>®</sup> com disposição paralela.

Com os resultados obtidos dos gráficos anteriores e analisando cada curva separadamente conseguimos observar que as curvas de inclinação 2° e 4° para as diferentes vazões analisadas foram as que apresentaram melhor ajuste linear, nos possibilitando encontrar os expoentes da correlação empírica, bem como o coeficiente angular da mesma, veja a Figura I-26.

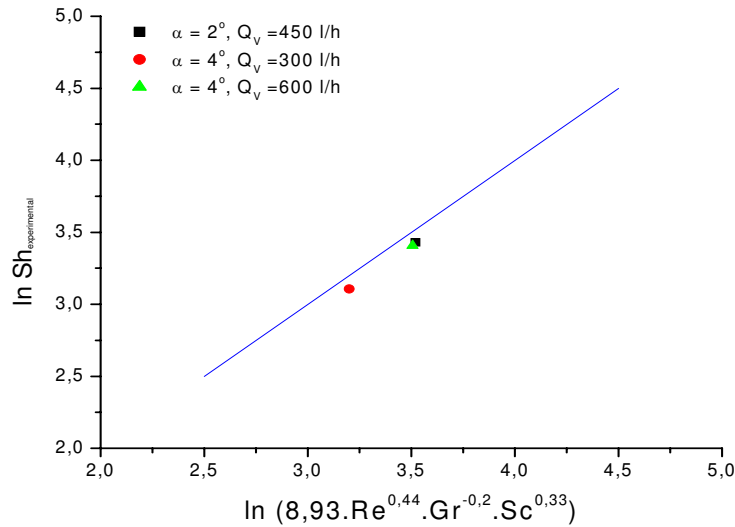


Figura I-26 - Comparação da correlação empírica para a placa de DSA<sup>®</sup> com disposição paralela encontrada com os dados experimentais.

Com o ajuste linear realizado para as três inclinações estudadas conseguimos encontrar o coeficiente multiplicativo da correlação, bem como os expoentes do número de Reynolds e do número de Grashof, como mostra a Equação 17.

$$\overline{Sh} = 8,93 \times Re^{0,44} \times Gr^{-0,2} \times Sc^{0,33} \quad (17)$$

## I.4 – CONCLUSÕES

- O RFA foi considerado de maior eficiência no estudo de transferência de massa, por apresentar o número médio de Sherwood mais significativo quando comparado com o encontrado para o RPD, uma vez que este número está diretamente relacionado com o  $K_d$ . Por apresentar maior eficiência, foi escolhido para os estudos de oxidação e incrustação que serão apresentados nos capítulos II e III deste trabalho;
- Os eletrodos dispostos paralelamente e perpendicularmente à direção do fluxo de alimentação apresentam diferenças significativas no número médio de Sherwood, ou seja, a placa de DSA<sup>®</sup> com disposição perpendicular apresentou um coeficiente

multiplicativo 23,68 % maior que o coeficiente multiplicativo para a placa de DSA<sup>®</sup> com disposição paralela;

- Estes resultados são importantes para o estudo de “*scale-up*” que poderá ser realizado posteriormente.

## **I.5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S. e BRUNS, R. E.; Planejamento e Otimização de Experimentos. Editora da Unicamp, São Paulo, 1996.

BENNET, C. O.; Fenômenos de Transportes, Editora McGraw-Hill, São Paulo, 1974.

Boletim Técnico da PETROBRÁS, Rio de Janeiro, 43 (2), p. 129-136, abril/junho de 2000.

CAVALCANTI, E. B., VILAR, E. O., LÍRIO, F. R. e SOUSA, F. B.; Modelização de um Reator Eletroquímico – Utilização do Filtro de Grafite com Eletrôdo de Trabalho. XI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, p. 303. Alagoas – Brasil - 5 a 9 de abril de 1993.

COEURET, F.; Introducción a la Ingeniería Electroquímica, Editorial Reverté, S.A.-. cap. 4, p. 77-81, Espanha, 1992.

LEGRAND, J.; Mise en Oeuvre dès Écoulements de Taylor – Courette Poiseuille et de Ruissellement Plan dans dès Réacturs Électrochimiques de Conception Nouvelle. Tese de Doutorado – U.E. R. École Nationale Supérieure de Chimie, France, 1983.

PICKETT, D. J.; Electrochemical Reator Design, 2nd Edn., Elsevier, Amsterdam, 1979.

ROUSAR, I.; MICKA, K. and KIMLA, A.; Electrochemical Engineering, v. 1 and 2, Elsevier, Amsterdam, 1986.

SCOTT, K.; *Electrochemical Reaction Engineering*. Academic Press, New York, 1992.

SHAMES, I. H.; *Mecânica dos fluidos*, Editora Edgard Blucher, São Paulo, 1973.

TRASATTI, S.; *Electroctalysis: understanding the success of DSA*. *Electrochimica Acta*, n. 45, p. 2377-2385, 2000.

WALSH, F. C.; *A First Course in Electrochemical Engineering*. The Electrochemical Consultancy, England, 1993.

WALSH, F. and TRINDAD, P.; *Expression for Electrochemical Reactors which operate under mass transport controlled reaction conditions, part I: Batch Reactor, PFR and CSTR*, *Int. J. Engng. Ed* n. 6, v. 14, p. 41-441, 1998.

WRAGG, A. A. and LEONTARITIS, A. A.; *Local Mass Transfer and Current Distribution in Baffled and Unbaffled Parallel Plate Electrochemical Reactors*, *Chemical Engineering Journal*, v. 66, Issue 1. 31 January 1997.

***Capítulo II* – Oxidação eletroquímica do nitrogênio  
amoniacoal, sulfeto e fenol a partir de um efluente sintético  
e real**

---



## **II.1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **II.1.1 - Contaminação por Efluentes Industriais.**

Diante das perspectivas de disponibilidade de água potável no terceiro milênio, cresce a preocupação da sociedade com a destinação final dos efluentes (lançamento no corpo hídrico receptor), especialmente o efluente industrial, que em inúmeros casos, pode ser muitas vezes mais pernicioso ao meio ambiente que o efluente doméstico.

Devido aos grandes desastres ambientais ocorridos nos últimos anos, a sociedade tem pressionado os industriais a gastarem parte do seu orçamento com programas ambientais. Um dos setores industriais mais criticados é do petróleo, cujos efluentes tendem a causar estragos enormes.

O número de indústrias cresceu consideravelmente nos últimos anos e os problemas com os resíduos industriais aumentaram proporcionalmente, principalmente com descargas de efluentes contendo diversos produtos químicos nos corpos receptores (rios e mares), gerando impactos ambientais significativos.

Atualmente, muitas empresas operam seus processos utilizando tratamentos convencionais primários e secundários para a remoção de cor, odor, sólidos suspensos e materiais flutuantes, porém estudos comprovam que o transporte das substâncias orgânicas e inorgânicas, através dos efluentes até os lançamentos nos corpos receptores, gera enfermidades patogênicas e poluição química. Essa é chamada de poluição insidiosa, causada pelo uso contínuo da água e que os tratamentos convencionais precisam ser complementados para a remoção desses contaminantes.

Com a fiscalização mais intensa dos órgãos ambientais e a preocupação da população mundial com a poluição da água, a demanda pelos estudos de tratabilidade aumentou consideravelmente, em busca de soluções corretivas para o enquadramento dos efluentes aos padrões legais e para estabelecimento de ações preventivas para a implantação de futuras estações de tratamento de efluentes.

O derrame voluntário ou involuntário de diferentes tipos de óleo no meio ambiente, é um assunto preocupante hoje em dia. Por exemplo, em janeiro do ano 2000 a empresa Petrobrás causou um vazamento de quase dois milhões de toneladas de óleo na baía da

Guanabara, matando peixes, aves e ameaçando todo o ecossistema da baía e das praias da zona sul do Rio de Janeiro. Seis meses depois, em julho, um novo vazamento ocorreu na REPAR (Refinaria Presidente Getúlio Vargas) no Paraná causando um desastre três vezes maior que o do Rio. Outro grave acidente aconteceu em março de 2001, com a plataforma P-36, causando um grande impacto ambiental. No primeiro semestre de 2002, um navio da Transpetro, subsidiária de transportes da Petrobrás, derramou óleo na baía de Ilha Grande na região de Angra dos Reis, litoral sul do Estado do Rio de Janeiro, e com isso mais um acidente no ambiente marinho.

Um dos problemas oriundos da utilização do petróleo como fonte de energia, além deste ser um recurso natural não renovável e limitado, é a reutilização ou reciclagem dos produtos resultantes da extração e da refinação, como também dos resíduos da utilização dos derivados do petróleo. Um dos resíduos mais importantes, devido à difícil remoção e oxidação por ser um alto contaminante/poluinte ambiental, são os compostos de hidrocarbonetos.

Nas refinarias de petróleo é comum encontrar água misturada com óleo. Antes do despejo final ou reutilização dessa água (reinjeção em poços petrolíferos), se faz necessário um tratamento adequado, pois apresentam substâncias bastante prejudiciais ao homem e ao meio ambiente, causando sérios problemas de poluição à vida aquática e terrestre.

Os derivados de petróleo (ou qualquer outro hidrocarboneto em geral) podem alterar significativamente as propriedades da água e produzir mudanças na cor, na turbidez (com a absorção concomitante da luz necessária durante os ciclos fotobiológicos) no cheiro, no gosto e mudanças na viscosidade, condutividade etc.

### **II.1.2 - Principais Íons Presentes nas Águas Subterrâneas.**

As águas subterrâneas caracterizam-se pela notável constância nos tipos de íons presentes em solução nas diversas bacias sedimentares do mundo. Destacaremos os que se encontram em maiores concentrações presentes na água (Gasperi, 1996), e que, geralmente, encontram-se presentes na água de produção da indústria de petróleo.

- **Cloreto (Cl<sup>-</sup>)** – O teor de cloreto tende a aumentar com a profundidade devido à estratificação gravitacional da água. As variações são decorrentes da dissolução de sais

solúveis, influência de águas meteóricas e da interconexão de aquíferos. Está presente em quantidade significativa na água do mar (19.600 mg/L) e em salmouras naturais podem chegar a valores tão altos quanto 220.000 mg/L;

- **Sulfato ( $\text{SO}_4^{-2}$ )** – As águas de formação, normalmente, só apresentam sulfatos, ou quando se confundem com a água doce dos aquíferos próximos à superfície ou em reservatórios sob tais aquíferos e com influência de águas meteóricas. Em qualquer outra situação, os sulfatos praticamente se ausentam nas águas, pois são muitas as oportunidades de ocorrência de redução dos mesmos, ou termoquimicamente, ou pelos próprios petróleos ou, ainda, pela ação das bactérias redutoras de sulfatos. O teor de sulfato pode variar em função da atividade bacteriana e da concentração dos íons de estrôncio e bário na água. Em meios redutores, com matéria orgânica, pode sofrer redução bacteriana a formas reduzidas de enxofre. Na presença de bário e estrôncio precipita rapidamente, já que são formados sais de baixa solubilidade. Pode estar associado à oxidação de sulfeto, que se tornam instáveis na presença de  $\text{O}_2$ , juntamente com os cloretos e nitratos, são ânions não hidrolisáveis (não reagem com a água), definindo a salinidade da água. Além dos sais de baixa solubilidade ( $\text{BaSO}_4$  e  $\text{SrSO}_4$ ), o sulfato pode formar sais de média ( $\text{CaSO}_4$ ) e alta solubilidade ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{MgSO}_4$ ). O teor de sulfato na água do mar é bastante elevado, chegando a 2.750 mg/L;
- **Bicarbonato e Carbonato ( $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{-2}$ )** – Esses ânions são, na maioria das vezes, provenientes do  $\text{CO}_2$  atmosférico, indicando a influência de água meteórica. Também podem ser provenientes dos carbonatos e de ácidos carboxílicos expulsos das rochas geradoras no início da geração de hidrocarbonetos. São ânions hidrolisáveis (reagem com a água) definindo a alcalinidade da água. Por este motivo, existe uma profunda relação entre o  $\text{CO}_2$  dissolvido,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{-2}$  e pH. O teor de  $\text{HCO}_3^-$  normalmente varia de 50 a 350 mg/L na água doce, podendo atingir valores mais altos como 3.000 mg/L. Na água do mar seu teor é baixo (aproximadamente 14 mg/L). O  $\text{CO}_3^{-2}$  normalmente está ausente na água, mas se o pH for maior que 8,3 pode chegar a 50 mg/L. O teor de  $\text{CO}_3^{-2}$  na água do mar é inferior a 1 mg/L;
- **Brometo ( $\text{Br}^-$ )** – É um íon que tem comportamento conservativo, uma vez que não forma mineral próprio, ficando sempre dissolvido no sistema ou em percentuais

ínfimos nos cloretos. A substituição do cloreto por brometo gera compostos muito solúveis (NaBr), por isto tende a enriquecer seu teor nos sais mais solúveis dos evaporitos. Halitas continentais possuem de 5 a 10 mg/L de bromo, enquanto nas halitas marinhas este teor varia entre 40 a 70 mg/L. Nas carnalitas, o teor de bromo pode chegar a 300 mg/L, e nas taquidritas, 400 mg/L. O brometo pode entrar em pequenas proporções na estrutura de outros minerais. Pode também se concentrar por evaporação da água do mar, ou mesmo no reservatório, por filtração em membranas de argila. Na água do mar seu teor é de aproximadamente 65 mg/L;

- **Sódio ( $\text{Na}^+$ )** – É o principal cátion presente na água. Devido ao pequeno raio iônico ( $0,95^\circ\text{A}$ ), tende a permanecer em solução, sendo menos absorvido pelos argilo-minerais que o K, Li, Ba e Mg. As fontes do íon sódio são das águas do mar, o intemperismo das rochas ou vulcanismos. A proporção de sódio tende a diminuir com a profundidade. Na água do mar seu teor é de aproximadamente 10.500 mg/L e as salmouras apresentam valores tão altos quanto 100.000 mg/L;
- **Potássio ( $\text{K}^+$ )** – Devido ao grande raio iônico ( $3,33^\circ\text{A}$ ) tende a ficar retido na estrutura dos minerais (K – feldspatos/argilo-minerais). O potássio forma um sal muito solúvel, sendo, portanto um íon difícil de precipitar. Na água do mar seu teor é de aproximadamente de 400 mg/L;
- **Cálcio ( $\text{Ca}^{++}$ )** – O cálcio tende a ligar-se com os carbonatos e bicarbonatos e precipitar  $\text{CaCO}_3$ . O processo de dissolução e precipitação pode ocorrer facilmente, alterando-se pressão de  $\text{CO}_2$  e pH. Normalmente, na água de formação seus teores variam entre 2.000 e 3.000 mg/L. A água do mar contém aproximadamente 400 mg/L de cálcio. Águas de calcários são ricas em cálcio e águas associadas a granitos e quartzitos são pobres (máximo 10 mg/L). O teor de cálcio tende a aumentar com a salinidade total, ocorrendo variações de acordo com a composição da formação. A razão de sólidos totais dissolvidos (STD)/ $\text{Ca}^{++}$  tende a diminuir com a profundidade;
- **Magnésio ( $\text{Mg}^{++}$ )** – Assim como cálcio, seu teor também aumenta com a salinidade, sendo influenciado pela composição da formação. Seu teor pode ser alto em águas de carbonatos magnesianos ou rochas que contenham minerais ferro-magnesianos e baixo em granitos e quartzitos (máximo de 5 mg/L). Em dolomitos e calcários o teor de

magnésio pode variar entre 2.000 a 3.000 mg/L. Na água do mar é de aproximadamente 1.300 mg/L. Independente de suas salinidades, o teor de cálcio na água de formação é sempre superior ao de magnésio e essa supremacia tende a se elevar com a profundidade.

- **Bário ( $Ba^{++}$ )** – Normalmente está associado a águas continentais. Na água do mar seu teor é próximo de 1 mg/L.

Segundo Pádua e Medina (2004), o nitrogênio pode ser encontrado na natureza como: nitrogênio albuminóide, nitrogênio amoniacal, nitrogênio total Kjeldahl que incluem frações de nitrogênio amoniacal e nitrogênio orgânico, nitrito e nitrato, os mesmos serão discutidos a seguir.

- **Nitrogênio albuminóide (N/ $NH_3$ )** - É aquele, (amônia orgânica/ $NH_3$ ), resultante de excretas, urina, fezes, etc. ou da morte dos seres vivos, ou mesmo ainda da presença de “aminoácidos”; - também é a fração formada pela adição de uma solução alcalina no que resultou da destilação do nitrogênio amoniacal, sendo indicador de poluição orgânica. Sua transformação em nitrogênio amoniacal/ $NH_3$ , e depois em amônia inorgânica/ $NH_4^+$ , indica o início da oxidação, que produzirá o nitrito/ $NO_2^-$  (nitrogênio nitroso) e, em seguida o nitrato/ $NO_3^-$  (nitrogênio nítrico). Também, a sua presença indica que a água teve contato recente com excretas. Um resultado de análise de água onde o nitrogênio albuminóide, (amônia orgânica/ $NH_3$ , sem ação de microrganismos), aparece em concentração maior que o nitrogênio amoniacal, indica presença de matéria orgânica ainda não degradada, ou seja, a forma de nitrogênio albuminóide ainda vai sofrer o processo de degradação por microrganismos como Clostridium, Bacillus, etc. Caso o resultado seja o contrário, isto é, o nitrogênio amoniacal, for maior que o nitrogênio albuminóide, admite-se que a matéria orgânica presente na água já se encontra em processo de decomposição por microrganismos desaminadoras, ou decompositoras de aminoácidos. A transformação do N-albuminóide para N-amoniacal é mais rápida quando a matéria orgânica provém de excretas de animais do que de

vegetais (folhas e galhos, por exemplo), apontando que a água teve contato recente com excretas.

- **Nitrogênio amoniacal (N/NH<sub>3</sub>)** - Antes de melhor caracterizar a variável em questão, convém explicar resumidamente, mais uma vez, o ciclo do nitrogênio na biosfera. O nitrogênio manifesta-se no ambiente de diversas formas, qual sejam:

Nitrogênio molecular (N<sub>2</sub>) livre na atmosfera; Nitrogênio orgânico dissolvido e em suspensão no corpo d'água (é o nitrogênio albuminóide resultante da degradação das proteínas por microrganismos secretores); Amônia livre (NH<sub>3</sub><sup>-</sup>), é um produto da atividade microbiana nos aminoácidos, por exemplo, ou oriundo de processos de tratamento da água residual por cloro; Amônia inorgânica (ionizada, amônio e íon amônio); Nitrito oxidado (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>); Nitrato oxidado (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

No meio aquático, as diversas formas de nitrogênio podem ser de origem natural (proteínas, clorofila e outros compostos biológicos) e/ou de origem das atividades humanas e animais (despejos domésticos e industriais, excrementos de animais e fertilizantes). Nos esgotos domésticos frescos, predominam o nitrogênio em forma orgânica/albuminóide, seguida da amônia livre/amoniacal. A importância do conhecimento da presença e quantificação do nitrogênio nas suas diversas formas na água refere-se ao consumo de oxigênio dissolvido necessário durante o processo de nitrificação, isto é, “a capacidade da conversão de nitrogênio amoniacal a nitrito e este a nitrato” e, principalmente, a proliferação de algas que tem no nitrogênio um elemento vital para seu crescimento. Se encontrarmos muito nitrogênio amoniacal na água, isso significa que existem matérias orgânicas em decomposição e que o ambiente é pobre em oxigênio. Torna-se importante registrar mais uma vez, que a amônia pode ocorrer na forma ainda “não ionizada/NH<sub>3</sub>” podendo ser tóxica aos peixes e, na forma “ionizada/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>”, também chamada de “amônia inorgânico ou amônio”. O nitrogênio amoniacal, amônia, pode ser considerado desde pouco tóxico até muito tóxico, dependendo do pH, temperatura e salinidade, variáveis que influenciam na capacidade de contenção da “fração tóxica” no meio. Resumindo, o nitrogênio amoniacal/NH<sub>3</sub>, é a forma intermediária, ainda não ionizada, entre o composto nitrogenado de origem natural, (proteínas, clorofila e outros compostos biológicos) e dos excretos animais e humanos, quando sob ação microbiana sofrem “degradação, decomposição e

hidrólise”, originando a amônia inorgânica/ $\text{NH}_4^+$ , ionizada. Então as frações encontradas na amostra analisada podem ser tóxicas e a não tóxica como matéria orgânica não ionizada livre/ $\text{NH}_3$  e ionizada/ $\text{NH}_4^+$ . Pode indicar poluição industrial. O nitrogênio albuminóide-amoniacal é importante para avaliar o nitrogênio disponível para as atividades biológicas. A forma livre de amônia/ $\text{NH}_3$  é tóxica, porém muito volátil. Sua conversão a nitrito e depois a nitrato consome oxigênio dissolvido, alterando as condições bioquímicas do sistema aquático.

- **Amônia inorgânica (íon amônio)/ $\text{NH}_4^+$**  - A amônia inorgânica/ $\text{NH}_4^+$  ou íon amônio é a primeira forma de composto nitrogenado não orgânico, formada com a água. O nitrogênio albuminóide/ $\text{NH}_3$ , na forma orgânica, ao chegar na água, é rapidamente transformado em nitrogênio amoniacal/ $\text{NH}_4^+$ , ou amônia inorgânica, passando depois para nitrogênio nitroso/ $\text{NO}_2^-$  e finalmente nitrogênio nítrico/ $\text{NO}_3^-$ . Essas duas últimas transformações só ocorrem em águas que contenham bastante oxigênio dissolvido. O aumento do pH na água (alcalinização) diminui gradativamente a concentração da amônia inorgânica, porém não caracterizando uma menor toxicidade na amostra ou sistema, visto que com isso, a presença ou retenção da amônia livre, se torna maior. Em pH 7,0 espera-se 99 % de amônia inorgânica/ $\text{NH}_4^+$  para 1 % da amônia livre, mas em pH 9,0 essa relação é de 64 % para a forma inorgânica e 36 % para a forma livre/orgânica e em pH 9,5 tem uma inversão nesses valores.
- **Nitrogênio Total Kjeldahl - TKN** - É basicamente a soma dos nitrogênio orgânico e amoniacal. Ambas as formas estão presentes em detritos de nitrogênio orgânico oriundos de atividades biológicas naturais. Representa o menor estado de oxidação do nitrogênio, podendo ser separado em fração orgânica e inorgânica. Na água pode representar o inverso da capacidade de degradação da matéria de origem orgânica, mais a fração inorgânica. O “nitrogênio total Kjeldahl” pode contribuir para a completa abundância de nutrientes na água e sua eutrofização. A concentração de nitrogênio total Kjeldahl-TKN, em rios que não são influenciados pelo excesso de insumos orgânicos variam de 0,5 até 1,0 mg/L. A análise de nitrogênio total Kjeldahl tem por objetivo a determinação do nitrogênio de origem orgânica (aminas e amidas) e inorgânicas provenientes de amônias. O método deixa de incluir nitrogênio nas formas

de azida, azo, hidrazona, nitrato, nitrito, nitrila, nitro, nitroso, oxima e semi-carbazona. É assim uma análise de grande valor quando da interpretação dos resultados obtidos. O nome “Kjeldahl” provém do tipo de balão usado no método de análise, (digestão e destilação), dessa forma de composto nitrogenado.

- **Nitrogênio nitroso - nitrito ( $N/NO_2^-$ )** - É a forma química do nitrogênio normalmente encontrado em quantidades diminutas nas águas superficiais, pois o nitrito é instável na presença do oxigênio, ocorrendo como uma forma intermediária. A presença de nitritos em água indica processos biológicos ativos influenciados por “poluição orgânica”. É encontrado na água como resultado da decomposição biológica, devido à ação de microrganismos sobre o nitrogênio amoniacal, ou também proveniente de aditivos oriundos de efluentes industriais, (anticorrosivos de instalações industriais). O nitrito/ $NO_2^-$  é uma forma transitória, sendo rapidamente oxidado à nitratos/ $NO_3^-$  Sua persistência indica despejo contínuo de matéria orgânica. Não se podem esperar concentrações acima de 0,2 mg/L nas águas naturais. O íon nitrito pode ser utilizado pelas plantas como uma fonte de nitrogênio. As bactérias quimiossintetizantes que atuam na oxidação da amônia, na forma de  $NH_4^+$ , são as Nitrosomonas, sendo indício da presença de esgotos ou outra fonte de matéria orgânica, originando então o nitrito, substância instável em águas que contenham oxigênio. Lembramos que a formação de húmus, ou decomposição de restos vegetais, leva igualmente à formação de nitrito/ $NO_2^-$ .
- **Nitrogênio nítrico - nitrato ( $N/NO_3^-$ )** - É a principal forma de nitrogênio encontrada nas águas. Representa a fase oxidada no ciclo do nitrogênio e normalmente encontrada em concentrações maiores nos estágios finais da oxidação biológica. Águas naturais, em geral, contêm nitratos em solução, já as que recebem esgotos, podem conter quantidades variáveis de outros compostos mais complexos, ou menos oxidados, tais como: compostos orgânicos quaternários, amônia e nitritos, denunciando, no caso, poluição recente. Concentrações de nitrato superior a 5 mg/L demonstra contínuas condições sanitárias inadequadas, pois a principal fonte de N-nitrato são dejetos humanos ou animais. Por outro lado, em concentração adequada, tal forma, estimula o desenvolvimento de plantas, sendo que organismos aquáticos, como



algas, florescem na presença deste. Resultados de análise com altas concentrações de nitratos indicam que a matéria orgânica que entrou em contato com a água encontrava-se totalmente decomposta. O nitrato ( $\text{NO}_3^-$  ou nitrogênio nítrico) é o último estágio da oxidação do nitrogênio. Esse fato não significa que a água esteja isenta de outros contaminantes. Do ponto de vista sanitário, alta concentração de nitrato pode orientar a ocorrência de metahemoglobinemia, uma alteração na hemoglobina com sintomas semelhantes à asfixia, principalmente nos peixes, então o valor máximo permissível de nitratos na amostra é de 10 mg/L. Nessa fase, onde ocorre a presença de nitrato na água ou sistema, resultante da ação de outras bactérias quimiossintetizantes, as Nitrobacter, incapazes de oxidar a amônia, na forma de  $\text{NH}_4^+$ , atuando apenas no nitrito/ $\text{NO}_2^-$ .

- **Enxofre** - É constituinte de muitos compostos essenciais da célula viva de plantas, animais e microrganismos. É encontrado no solo tanto na forma orgânica como mineral, e sofre a ação de microrganismos. O enxofre na água pode ser encontrado como:  $\text{S}^{2-}$ -enxofre molecular; S-íon sulfeto;  $\text{SO}_4^{2-}$ -íon sulfato;  $\text{SO}_3^{2-}$ -íon sulfito;  $\text{H}_2\text{S}$ - gás sulfídrico;  $\text{SO}_2$ -dióxido de enxofre;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -ácido sulfúrico e FeS- nas formas associado ao metal. O gás sulfídrico -  $\text{H}_2\text{S}$  só é formado na ausência de oxigênio, mas pode acontecer dentro de viveiros de criação intensiva onde a alimentação em excesso conduz a uma acumulação de detritos orgânico, anoxia severa e prolongada em sedimentos de fundo. Ele acontece como um subproduto de metabolismo anaeróbio de bactérias heterotróficas que podem usar sulfato e outras combinações de enxofre oxidadas como receptores de elétron terminais em fosforilação oxidativa. Em meio aquático aeróbio, o enxofre é mineralizado como sulfato (íon sulfato,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), sendo a forma mais comum de enxofre encontrada na água. Em águas doces, (baixa salinidade) as concentrações de sulfatos podem estar entre 1 a 5 mg/l e, quando na forma de  $\text{S}^{2-}$ - íon sulfeto, em até 10 mg/l. Mas em anaerobiose, ou seja, sem oxigênio, forma-se o sulfeto de hidrogênio ( $\text{HS}^-$ ) e o gás sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Só o  $\text{H}_2\text{S}$  ionizado é tóxico porque atravessa prontamente as membranas biológicas. O seu limite máximo deve ser em até 10 mg/l, mas o seguro, evitando-se ocorrências desagradáveis, sua concentração deve ser de até 5 mg/l. A dissociação de gás sulfídrico é influenciada fortemente através do pH e em menor extensão com temperatura e salinidade.

### **II. 1.3 – Fundamentos da Oxidação Química no Tratamento de Efluentes.**

Do ponto de vista químico, uma reação de oxidação/redução é aquela que envolve transferência de elétrons entre os reagentes. Para que ocorra, deve-se ter um elemento que perde elétrons (se oxida), enquanto um outro elemento ganha elétrons, ou seja, se reduz. Sob um ótica mais aplicada, a do tratamento de efluentes, a oxidação química é uma forma de transformar moléculas ambientalmente indesejáveis em outras moléculas menos tóxicas, para que estas possam ser assimiladas de modo mais harmonioso nos ciclos da natureza. A oxidação pode ser completa ou parcial. Algumas vezes, quando a oxidação se dá de modo incompleto, nem sempre se pode garantir que o subproduto (ou subprodutos) formado (s) será menos tóxico que o composto de partida. No entanto, a oxidação total (também chamada de mineralização) de um composto orgânico gera como produto final dióxido de carbono, água e íons inorgânicos caso haja algum heteroátomo na molécula. Assim, quando num tema ambiental se fala em oxidação, à meta almejada é sempre a mineralização, muito embora nem sempre isto seja factível.

Há uma tendência em associar oxidação com condições drásticas de temperatura e pressão, uma vez que a incineração é quase tida como o exemplo mais usual dessa classe de reação. No entanto, vamos ver que esta associação não é válida, e que há outros processos que ocorrem em condições mais brandas, como exemplos temos:

#### **a) Processos Biológicos Oxidativos**

Microrganismos são estruturas fascinantes sob o ponto de vista bioquímico, capazes de realizar uma série de reações químicas ainda não imitadas pelo homem moderno e sua tecnologia considerada evoluída. Tomemos a fotossíntese, por exemplo, um processo no qual a luz absorvida é convertida em energia química pela molécula de clorofila. De forma resumida temos:



Onde  $\{CH_2O\}$  representa a nova biomassa produzida neste processo, o qual requer bastante energia. A reação inversa (II-2), ou seja, a degradação da matéria orgânica (oxidação ou respiração) libera a mesma quantidade de energia, a qual sustenta a vida:



O tratamento biológico de efluentes é outro exemplo do uso de consórcios de microrganismos que realizam o excelente trabalho de oxidar e/ ou reduzir matéria orgânica a um custo baixíssimo e alta eficiência quando comparada a qualquer outro processo químico. A oxidação da matéria orgânica mediada biologicamente (Reação II-2) vem sendo explorada pelo homem desde primórdios da civilização, e hoje a humanidade dispõe de uma série de processos aeróbios de tratamento de efluentes que usam a combinação de receptor de elétrons barato e abundante, o oxigênio atmosférico, para oxidar moléculas orgânicas presentes nestas águas residuárias.

Muito embora a oxidação da matéria orgânica mediada por microrganismos seja a maneira mais barata e harmoniosa de diminuir o impacto destes compostos no ambiente, nem sempre o uso desta tecnologia é possível. Primeiro porque há inúmeras moléculas que não são biodegradáveis, ou seja, não são assimiladas biologicamente. Segundo, porque um efluente pode conter uma série de substâncias tóxicas aos microrganismos, ou seja, nenhum organismo vivo poderia desempenhar sua função oxidativa neste meio, e portanto, o processo biológico deve ser substituído por outro processo.

## **b) Oxidação Química**

Inúmeros oxidantes químicos são freqüentemente usados em tratamento de águas (como agentes de desinfecção e remoção de odor) e efluentes. Os mais comuns incluem:

- Peróxido de hidrogênio –  $H_2O_2$ ;
- Ozônio –  $O_3$ ;
- Cloro –  $Cl_2$ ;

- Dióxido de cloro –  $\text{ClO}_2$ ;
- Permanganato –  $\text{KMnO}_3$ ;
- Há também outros sistemas de oxidação que incluem processos físicos, tais como:
  - Destruição eletroquímica;
  - Destruição fotoquímica – UV e UV- $\text{TiO}_2$ ;
  - Oxidação com ar úmido;
  - Oxidação supercrítica com água.

#### **II.1.4 – Substância Orgânica Poluente – Fenol**

Trata-se de um sólido incolor, cristalino, com ponto de fusão de 41 °C e ponto de ebulição de 182 °C, sendo solúvel em etanol e parcialmente solúvel em água. Sua fórmula estrutural pode ser visualizada abaixo:

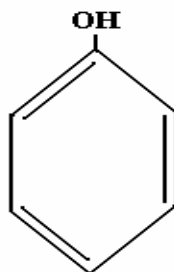


Figura II-1 - Fórmula estrutural do fenol.

Seu grau de ionização o confere característica de ácido, com isso é também conhecido como ácido fênico ou ácido carbólico. Reage com bases fortes formando o ânion fenolato ou fenóxido, muito solúvel em água. Embora sintetizado industrialmente, o fenol também é encontrado naturalmente no Líquido da Castanha do Caju (LCC), em dejetos de animais e outros materiais orgânicos.

É o mais simples membro da classe dos hidroxil-benzenos. Todos os derivados que possuem um grupo hidroxila (OH) ligado a um anel aromático são genericamente chamados de fenóis.

O fenol é facilmente absorvido através da mucosa, pele e excretado pela urina, principalmente, na forma conjugada. Provoca dispnéia e tosse. A absorção sistêmica provoca danos ao fígado, rins e sistema nervoso central. Provoca queimaduras intensas da boca e da garganta, dor abdominal acentuada, cianose, fraqueza muscular e coma. Podem ser observados tremores e contrações musculares. A morte pode advir por parada respiratória. Pode provocar desde um eritema até necrose e gangrena dos tecidos, dependendo do tempo de contato e da concentração das soluções. O maior perigo do fenol é a habilidade de penetrar rapidamente na pele, causando severas lesões que podem ser fatais. Pode provocar inchaço da conjuntiva; a córnea torna-se branca e muito dolorida, podendo ocorrer perda de visão.

A produção mundial de fenol gera a cada ano recursos na ordem de bilhões de dólares. A maior parte deste produto é destinada à fabricação de plásticos, entretanto é também usado na síntese de caprolactana, um precursor para o *nylon 6* e outras fibras sintéticas. O fenol também é importante na fabricação de baquelite (uma resina de fenol-formol), drogas, corantes, desinfetantes, inseticidas, herbicidas e explosivos. As manufaturas que usam o fenol como matéria prima, via de regra, o apresenta em seus efluentes. Por conta de sua ação biocida, o fenol inibe os processos biológicos de tratamento e, conseqüentemente, prejudica a eficiência de degradação.

O processo de eletrólise através de uma solução que contenha NaCl por ação da corrente elétrica, produz a liberação do cloro (Cl<sub>2</sub>), segundo a reação:



O cloro gerado pode oxidar o fenol a compostos menos tóxicos e possivelmente a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

No processo de oxidação do fenol podem ser formados vários produtos intermediários antes da combustão total, geralmente são identificados: hidroquinona, benzoquinona, catecol, ácido maleico, ácido acrílico, ácido fórmico, ácido acético e ácido oxálico.

Pesquisadores (Devlin e Harris (1984), citado em LUNA, 2000) verificaram que em presença de água, o oxigênio é capaz de provocar três diferentes tipos de reações de oxidação no fenol: o oxigênio pode substituir o anel aromático formando a hidroquinona, o catecol e as respectivas quinonas (para e orto). Ele também pode ser capaz de atacar as duplas ligações para formar compostos carbonílicos, e em oxidando álcoois e grupos carbonílicos formar

ácidos carboxílicos. Compostos intermediários aromáticos, fenóis diídricos e quinonas não foram observados sob condições de excesso de oxigênio. No entanto, sob condições próximas a razão estequiométrica (fenol/oxigênio = 1) e em excesso de fenol, estes intermediários foram detectados. O mecanismo mais detalhado de degradação do fenol pode ser observado na figura abaixo.

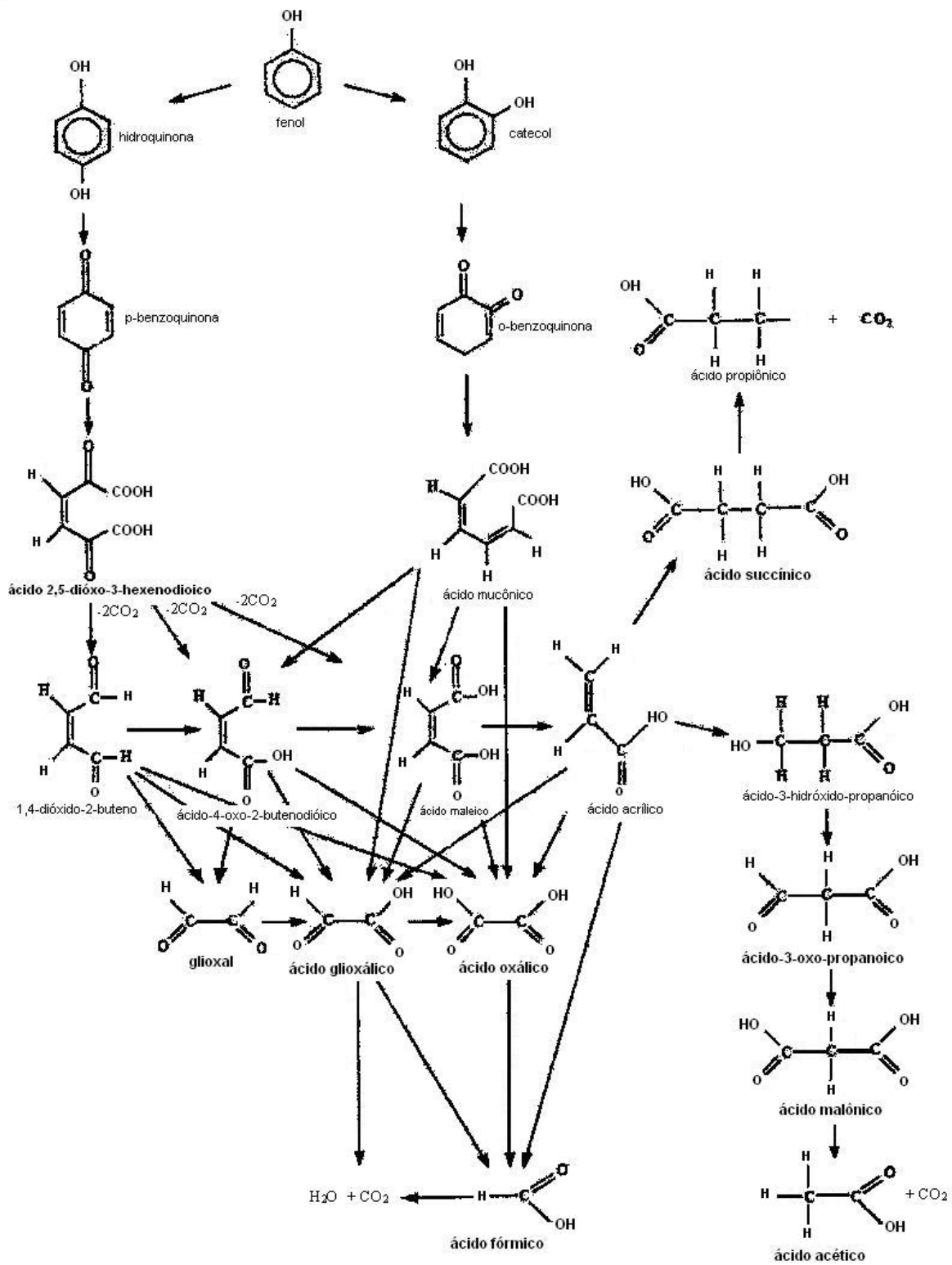
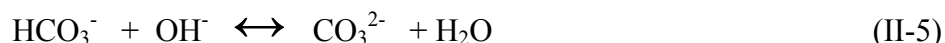


Figura II-2 – Esquema geral da oxidação do fenol (OTHA *et al*, 1980, citado em LUNA, 2000).

O método eletroquímico está baseado na redução eletroquímica do oxigênio dissolvido na água, utilizando a polarização de um eletrodo metálico com potencial suficientemente negativo (catódico), como mostra a Equação II-4.



A geração de íons hidroxila pode aumentar o pH nas proximidades do eletrodo para várias unidades de pH (Gabielli et al., 1996) e também pode favorecer a precipitação do carbonato de cálcio em fase cristalina de acordo com as duas etapas abaixo.



O cálcio tende a ligar-se com os carbonatos e bicarbonatos e precipitar a  $\text{CaCO}_3$ . Assim como o cálcio, o magnésio também pode precipitar e causar incrustação nos eletrodos.

Comninellis e Pulgarin (1991) analisaram o processo de oxidação eletroquímica do fenol a partir de eletrodos de platina. Durante a oxidação do fenol foi observado um produto polimérico de cor amarelo marrom na superfície do ânodo de platina. A formação deste filme depende das condições experimentais analisadas. A formação desse filme no eletrodo diminui a condutividade elétrica e conseqüentemente a eficiência do processo eletroquímico.

Os radicais hidroxilas adsorvidos na superfície do eletrodo reagem com a molécula orgânica (fenol ou aromáticos intermediários) ou podem subseqüentemente reagir dando  $\text{O}_2$  conforme a equação abaixo.



As substâncias orgânicas também podem ser adsorvidas na superfície do eletrodo onde ocorre a oxidação, dependendo do ânodo utilizado, gerando  $\text{CO}_2$ .





#### **II.1.4 - Água Produzida na Indústria de Petróleo.**

Na vida de um poço de petróleo, chega sempre o momento em que uma grande quantidade de água começa a ser produzida junto com óleo, seja pelas próprias condições do reservatório, ou como uma consequência da injeção de água no processo de recuperação secundária do poço. A quantidade desta água produzida junto com o petróleo varia tipicamente de 0,5 a 10 % em volume, mas, freqüentemente, alcança valores da ordem de 50 %. À medida que o poço chega ao fim da sua vida produtiva, a água produzida pode se aproximar dos 100 %.

##### **II.1.4.1 - Água Produzida: volumes, composição e problemas causados.**

A produção de óleo e gás é geralmente acompanhada pela produção de água. Essa água produzida consiste de água de formação, água injetada na formação e/ou, no caso de produção de gás, água condensada. Ela pode ainda conter fluidos residuais de outros processos, e produtos químicos usados durante a movimentação.

##### **a) Volumes**

A quantidade de água produzida associada aos hidrocarbonetos (óleo/gás) varia em função de uma série de fatores, tais como: características do reservatório (rocha) de onde os fluidos são produzidos; idade dos poços produtores (durante a fase produtiva a quantidade de água, que apresenta maior mobilidade que o óleo, vai aumentando à medida que o tempo passa), há casos de se produzir 98 % de água e o restante de óleo; métodos de recuperação utilizados (injeção de água, vapor, etc.). Como exemplo mais recente, temos o Pólo Industrial de Guamaré - RN que produz diariamente 80.000 m<sup>3</sup>/dia de emulsão de fluidos (óleo/água),

onde 60.000 m<sup>3</sup> são de água e 20.000 m<sup>3</sup> é de óleo. Estes dados foram obtidos após uma visita técnica ao Pólo Industrial no ano de 2002.

## **b) Composição**

As características físicas e químicas da água produzida estão relacionadas a estrutura e ao comportamento de cada molécula de água ali presente. É um solvente extremamente polar para compostos minerais e cristalinos, dissolvendo, pelo menos em pequena quantidade, muitas substâncias inorgânicas e também muitos compostos orgânicos.

Águas oriundas de formações produtoras de hidrocarbonetos (óleo e/ou gás) apresentam sais, microrganismos e gases dissolvidos, além de material em suspensão. A água obtida junto com o petróleo nos campos de produção é, na realidade, uma solução salina (salmoura) contendo partículas sólidas dispersas (sedimentos). Esta salmoura, em muitos aspectos semelhantes à água do mar, pode alcançar teor de sais, expresso em NaCl, da ordem de 300.000 mg/L (30 % em massa) e raramente a concentração de sais chega a valores inferiores a 15.000 mg/L. São muito comuns valores da ordem entre 20.000 e 130.000 mg/L. O teor de sais na água do mar se situa na faixa de 30.000 a 40.000 mg/L.

Os sais solúveis em água são: carbonatos, sulfatos e cloretos de sódio, potássio e magnésio. Eles são os responsáveis por problemas de corrosão (devido aos cloretos) e incrustação (devido aos sulfatos e carbonatos) durante o refino do petróleo. Entretanto, nem todo sal encontrado no óleo cru está necessariamente dissolvido em água. Partícula cristalina de sais encontradas em petróleo tanto leve quanto pesado só serão removidas da fase oleosa, se uma lavagem adequada for realizada. As partículas sólidas molháveis pela água são também conhecidas como sedimentos básicos, residuais ou de fundo porque na sua maioria aparecem no fundo do tubo utilizado no teste padrão para determinação de água e sedimentos por centrifugação (BS&W - sedimentos básicos de água). Estas partículas são constituídas por produtos de erosão, sólidos liberados da rocha durante a fase de produção e/ou partículas resultantes da interação entre a água injetada na fase de produção secundária, o óleo cru e a salmoura. Tipicamente, partículas, entre 20 e 200 µm, de areia, lodo, argila, outros silicatos, gipsita (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O), BaSO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e FeS podem estar presentes entre os contaminantes.

Todas estas partículas têm alta energia superficial, o que as tornam preferencialmente molháveis pela água. Esta é a razão porque estas são os contaminantes mais fáceis de serem removidos, desde que haja um bom contacto com água de diluição (no caso do processo de dessalgação). Valores da ordem de 0,01 a 1% (ou até maiores) de sedimentos podem ser encontrados, dependendo da fase de produção, da idade do campo da produção e da quantidade de salmoura contida no óleo cru.

Hansen e Davies (1994) determinaram a concentração típica de diferentes metais pesados dissolvidos nas águas produzidas nos campos de petróleo e gás do Mar do Norte como pode ser visto na Tabela II-1.

Tabela II-1 - Teor de metais pesados na água do mar e em águas produzidas no Mar do Norte.

Metal	Teor de metais pesados ( $\mu\text{g/L}$ )		
	Água produzida		Água do mar
	Típica	Faixa	Típica
Cádmio	50	0-100	0,02
Cromo	100	0-390	0,001
Cobre	800	1-1500	0,2
Chumbo	500	0-1500	0,03
Mercúrio	3	0-10	0,001
Níquel	900	0-1700	0,3
Prata	80	0-150	0,3
Zinco	1000	0-5000	0,6

Boletim técnico PETROBRÁS, Rio de Janeiro, 43 (2):129-136, abril/junho de 2000.

Na Tabela II-2, encontra-se o teor de diferentes compostos orgânicos presentes nas águas produzidas no Mar do Norte.

Tabela II-2 - Teor de compostos orgânicos presentes nas águas produzidas no Mar do Norte.

Constituintes	Campo de petróleo (mg/L)		Campo de gás (mg/L)	
	Típico	Faixa	Típico	Faixa
Alifáticos (< C5)	1	0-6	1	0-6
Alifáticos (> C5)	5	0-30	10	0-60
Aromáticos (BTX)	8	0-20	25	0-50
Naftalenos	1,5	0-4	1,5	0-4
Fenóis	5	1-11	5	0-22
Ácidos Graxos	300	30-800	--	--

Boletim técnico PETROBRÁS, Rio de Janeiro, 43 (2):129-136, abril/junho de 2000.

Além dos compostos naturais presentes nas águas produzidas, uma grande variedade de produtos químicos é adicionada durante o processo de produção. Os produtos químicos são, geralmente, chamados de aditivos e são empregados para resolver ou prevenir problemas operacionais. Cada sistema de produção é único na necessidade de utilização destes aditivos, gerando, desta forma, efluentes com diferentes características físico-químicas. Os principais aditivos adicionados durante o processo de produção de petróleo são: inibidores de incrustação, inibidores de deposição de parafinas/asfaltenos e antiespumantes.

Os aditivos empregados durante o processamento do gás são, em sua maioria, os inibidores de formação de hidratos, os redutores de umidade e os removedores de H<sub>2</sub>S. Na Tabela II-3, apresenta-se a concentração de alguns produtos químicos presentes nas águas produzidas no Mar do Norte.

Tabela II-3 – Teor de diferentes produtos químicos nas águas produzidas no Mar do Norte.

Produtos químicos	Campo de petróleo (mg/L)		Campo de gás (mg/L)	
	Típico	Faixa	Típico	Faixa
Inibidor de corrosão	4	2-10	4	2-10
Inibidor de incrustação	10	2-10	--	--

Desemulsificante	1	0-2	--	--
Polieletrólito	2	0-10	--	--
Metanol	--	--	2000	1000-15000
Glicol	--	--	1000	500-2000

Boletim técnico PETROBRÁS, Rio de Janeiro, 43 (2):129-136, abril/junho de 2000.

### **c) Problemas causados**

O impacto ambiental provocado pelo descarte da água produzida, é geralmente avaliado pela toxicidade dos constituintes e pela quantidade de compostos orgânicos e inorgânicos presentes. Os contaminantes presentes nas águas produzidas podem causar diferentes efeitos sobre o meio ambiente. Após o descarte, alguns destes contaminantes permanecem dissolvidos, ao passo que outros tendem a sair da solução ou se depositam. Acredita-se que os efeitos mais nocivos ao meio ambiente são aqueles relacionados aos compostos que permanecem solúveis após o descarte da água produzida.

Geralmente, a salinidade e o teor de óleo presente nas águas produzidas são os fatores determinantes para a escolha do(s) processo(s) de tratamento e do local de descarte do efluente tratado. Na indústria de petróleo, o termo óleo é normalmente empregado para descrever o material orgânico, em águas produzidas, pode incluir hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, fenóis e ácidos carboxílicos. O material orgânico está presente nas águas produzidas tanto na forma dispersa como na forma dissolvida.

Em 1993, o EPA (Environmental Protection Agency), dos EUA, estabeleceu novos limites, em termos de teor de óleo e graxas (TOG) livres, para o descarte de águas produzidas em ambiente *offshore*. Atualmente, estes limites são de 29 mg/L, como média mensal, e de 42 mg/L, como limite máximo diário permitido.

Em recente revisão na Convenção de Paris para a prevenção de poluição marinha por fontes baseadas em terra, reduziu-se o limite de TOG livre médio de 40 mg/L para 30 mg/L nos oceanos Ártico e Atlântico Nordeste (PARCOM - Paris Commission on Operational

Pollution). Todavia, no Mar do Norte o limite de TOG livre continua sendo de 40 mg/L como média mensal.

Dentre as substâncias indicadas pela PARCOM como de elevada toxicidade estão o mercúrio, o cádmio e seus compostos. Estes metais pesados estão presentes nas águas produzidas em quantidades detectáveis, e fazem parte da **lista negra**, segundo classificação da PARCOM. Existe também a chamada de **lista verde**, onde estão os compostos que necessitam de estrito enquadramento dentro dos limites estabelecidos para descarte, e incluem outros metais pesados, alguns radionuclídeos e os hidrocarbonetos presentes a níveis de mg/L.

A legislação ambiental brasileira, CONAMA/2005, determina que o TOG máximo para descarte de água produzida no mar, seja de 20 mg/L. Embora muito se observe em relação às restrições ao TOG, outros contaminantes também são preocupantes em relação à preservação do meio ambiente.

A presença de água associada ao petróleo provoca uma série de problemas nas etapas de produção, transporte e refino. Na produção e transporte os maiores inconvenientes estão ligados a: necessidade de superdimensionamento das instalações de coleta, armazenamento e transferência, incluindo bombas, linhas, tanques, etc; maior consumo de energia; segurança operacional, em virtude de sua composição (material em suspensão, microrganismos, sais e gases dissolvidos) a água pode, ao sofrer variações de temperatura e pressão, provocar problemas de corrosão e/ou incrustação, causando danos às tubulações, equipamentos e acessórios (válvulas, instrumentos, etc.), que podem redundar em acidentes humanos e/ou ambientais.

## **II. 1.5 - Poluentes Tóxicos Encontrados nos Efluentes Industriais.**

Recentemente, a necessidade do planejamento para uso racional de recursos hídricos e energéticos assim como discussão da norma ISO 14.000 levou a adoção de uma política governamental que pressiona legalmente empresas a adotarem medidas visando minimizar o descarte de rejeitos tóxicos. Paralelamente, o campo das ciências e tecnologia ambiental vem sofrendo um grande avanço, na medida em que há necessidade de desenvolvimento ou aperfeiçoamento de métodos e técnicas viáveis para o tratamento e gerenciamento de resíduos domésticos e/ou industriais.

A água produzida na indústria de petróleo, geralmente, apresenta uma alta salinidade o que favorece o processo de eletrólise, e possibilitando o uso de baixas correntes elétricas. Como exemplo, temos a Bacia de Campos-RJ, é rica, sobretudo, em quatro poluentes que precisam ser enquadrados nos limites estabelecidos pela legislação para descarte: óleos e graxas, sulfeto, amônia e fenóis (Queiroz, 1996).

Segundo Silva *et al.* (2001), o processo eletrolítico pode se constituir numa alternativa tecnicamente viável para tratamento de efluentes industriais, mesmo em alguns casos nos quais os tratamentos convencionais não são eficientes, como por exemplo, efluentes com presença de compostos recalcitrantes ou de substâncias tóxicas e/ou inibidoras dos processos biológicos.

Os óleos contidos em efluentes na forma de emulsão estão dispersos na fase aquosa através de bolhas microscópicas com aproximadamente 0,1 a 100 microns de diâmetro. Usualmente, os efluentes contendo essas emulsões têm sido tratados por processos químicos através de agentes poliméricos floculantes e/ou sais de metais como ferro e alumínio (Wiendl, 1998). No entanto, estes processos encarecem os custos operacionais. Uma alternativa é a utilização de processos eletroquímicos.

No caso de efluentes de refinarias, a maioria dos parâmetros a serem enquadrados de acordo com a legislação ambiental, é atendida pelos atuais sistemas de tratamento biológico. Em alguns casos desses efluentes, principalmente no caso de refinarias que recebem volumes consideráveis de água de produção, outros poluentes também precisam ser removidos, como óleos, sulfeto, fenol e N-amoniacal, para serem enquadrados nos limites estabelecidos pela legislação ambiental para descarte.

Encontrar soluções para o adequado tratamento dos efluentes é também um caminho para minimizar as perturbações operacionais que tais águas causam nos sistemas de tratamento já desenvolvidos. A Tabela II-4 - Apresenta valores médios de alguns poluentes encontrados no efluente da Bacia de Campos –RJ.

Tabela II-4 - Caracterização do efluente da Bacia de Campos – RJ.

<b>Impurezas</b>	<b>Concentração normal (mg/L)</b>	<b>Limite estabelecido pela legislação CONAMA/2005 (mg/L)</b>
Óleos e graxas	85	20
Sólidos suspensos	278,4	ND
DBO	664,5	ND
DQO	2067,5	ND
<b>N-amoniacal</b>	<b>100</b>	<b>5</b>
<b>Sulfeto e mercaptans</b>	<b>33,3</b>	<b>1</b>
<b>Fenóis</b>	<b>1,8</b>	<b>ND</b>
Cloretos	47.653	ND
pH	7	5 a 9
Cálcio	1640	ND
Magnésio	380	ND
Bário	ND	5
Ferro	0,56	15
Zinco	2,07	5
Sólidos dissolvidos totais	79	ND
Condutividade (mS/cm)	159	ND

Fonte: Queiroz *et. al*, 1996.

Dentre os problemas causados por tais águas destaca-se a existência de N-amoniacal, fenol e sulfeto. Esses poluentes em elevadas concentrações, requerem tratamento para descarte. O problema para remoção destes contaminantes vem aumentando nos tratamentos convencionais aplicados.



Em efluentes com baixa salinidade, o N-amoniacal, normalmente, é removido por tratamentos biológicos. No caso de efluentes com alta salinidade o tratamento biológico não apresenta bons resultados.

O sulfeto pode ser removido por processo biológico ou por aeração. Os mesmos têm suas limitações. As altas salinidades, e os grandes volumes normalmente envolvidos impedem a utilização desses processos.

Os tratamentos de efluentes aquosos industriais, baseados em processos biológicos de degradação, são os mais utilizados para a oxidação de poluentes orgânicos. Isso se deve a características como baixo custo e possibilidade de tratar grandes volumes. Entretanto, a capacidade de certos microrganismos para degradar alguns compostos orgânicos é limitada. Além disso, variações de pH, ou da concentração de poluentes podem inibir ou paralisar o metabolismo. Pequenas diferenças na estrutura de um composto poluente ou na composição do meio também podem atrapalhar o funcionamento de um sistema biológico estabelecido. Devido a esse conjunto de fatores, um consórcio de microrganismos pode não mais reconhecer certas substâncias e não degradá-las, ou transformá-las em produtos mais tóxicos. Compostos organoclorados, principalmente fenólicos, tendem a ser resistentes à degradação biológica. Neste sentido, a tecnologia eletroquímica pode ser uma forma eficiente e versátil de controle da poluição aquosa, modificando, degradando ou mineralizando compostos orgânicos.

### **II.1.6 - Contribuições da Eletroquímica.**

Uma das reações que ocorre em um efluente aquoso é a eletrólise da água, conforme se pode observar nas Equações II-10 e II-5. São geradas bolhas de gás hidrogênio no cátodo, que se aderem às partículas suspensas arrastando-as até a superfície da solução, tornando possível uma posterior remoção mecânica da espuma formada.



Os eletrodos utilizados podem ser de diferentes materiais (ferro, alumínio, grafite, cobre, aço-inoxidável, óxidos metálicos entre outros), sendo a eficácia do processo eletrolítico relacionada com a natureza do eletrodo empregado e com o controle de variáveis elétricas (Fry e Britton, 1986).

Basicamente, existem duas formas de eletrólise, a eletrólise direta e eletrólise indireta. Estas se encontram definidas a seguir:

Eletrólise direta: aplicável quando os poluentes são passíveis de sofrer redução ou oxidação no eletrodo. Em processos catódicos, tem sido utilizada para a redução de substâncias orgânicas (compostos orgânicos clorados, clorofenóis, bifenilas policloradas, etc.) e espécies inorgânicas tais como nitrato e nitrito, íons metálicos, oxicloretos  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ , etc. (Rocha-Filho, 1999).

Eletrólise indireta: empregada para gerar eletroquimicamente um reagente redox que atua como intermediário responsável pelo transporte de cargas entre um composto no efluente e o eletrodo. O processo pode ser reversível ou irreversível. No caso reversível, o reagente redox pode ser eletroquimicamente regenerado e reciclado no processo (geralmente um par Fe (II/III), Mn (II,III), Ag (I,II), etc.). Já no caso irreversível, ocorre a geração de espécies que atuam como fortes agentes oxidantes (cloro, hipoclorito, peróxido, ozônio, etc.) (Rocha-Filho, 1999, citado por Moraes, 2000).

Os resíduos industriais, especialmente os perigosos necessitam de tratamentos adequados. Os processos eletroquímicos possuem um grande potencial no tratamento dos efluentes provenientes dos campos de petróleo devido ao reduzido tempo de tratamento, pequena área de instalação quando comparada aos processos convencionais, além da possibilidade de serem associadas a outros processos no pré ou pós-tratamento de efluentes, e não exigem em geral insumos químicos (Comninellis e Pulgarin, 1991).

Estes processos eletroquímicos podem fornecer contribuições valiosas à proteção do meio ambiente com a execução do tratamento de efluentes e de processos integrados na produção para a minimização dos compostos desperdiçados e tóxicos. Como exemplos de tratamento de efluentes, podemos citar os reatores eletroquímicos para a remoção de metais pesados de águas residuárias, a destruição anódica de poluentes orgânicos e as novas técnicas eletroquímicas de redução para a purificação de gases em condutos (Jüttner *et al.*, 2000).

O desenvolvimento e aperfeiçoamento dos métodos eletroquímicos manifestam-se como uma clara tendência da evolução da tecnologia para o tratamento de águas residuárias.

É lamentável que as técnicas eletroquímicas ainda não sejam reconhecidas pelos regulamentos ambientais internacionais. Apesar de tudo, a eletroquímica oferece uma série de benefícios, onde as principais vantagens em relação aos tratamentos convencionais são:

- Compatibilidade com o meio ambiente. O principal reagente usado na eletroquímica é a corrente elétrica (elétron), que é por si próprio um reagente limpo.
- Eficiência termodinâmica. Os processos eletroquímicos possuem em geral grandes eficiências termodinâmicas já que seus requerimentos energéticos são em muitos casos menores que os outros processos.
- Custo. Dentre os redutores que se utilizam, geralmente, os elétrons apresentam o menor custo por unidade de carga. Também, os reatores requerem normalmente poucas (ou nenhuma) partes em movimento, tornando-se desse modo mecanicamente simples e sua manutenção é relativamente mais fácil.
- Versatilidade. Os reatores eletroquímicos podem ser usados para realizar oxidações, reduções, tratar líquidos contaminados, gases (previamente dissolvidos) e solos. Servem também para produzir substâncias desinfetantes (como cloro, dióxido de cloro, ozônio, peróxido de hidrogênio).
- Facilidade de automação. As principais variáveis manipuladas nos reatores eletroquímicos são a corrente e a voltagem, as quais são ideais para a automação e o controle dos processos.
- Condições amigáveis. Diferentemente de outras técnicas para a remediação ambiental (como por exemplo, a incineração, a oxidação úmida, a destruição a condições supercríticas), as condições requeridas nos reatores eletroquímicos são geralmente pertos às ambientais, com a conseqüente economia energética e simplicidade do “design” e construção.
- Seletividade. A combinação adequada das condições experimentais e de material de eletrodo, membranas, potencial e corrente podem produzir processos sumamente seletivos, onde se evita o desperdício de energia e a produção de sub-produtos que

além de indesejáveis introduzem requerimentos adicionais de etapas de separação caras e demoradas.

Obviamente, existe uma série de desafios para otimizar o uso de processos eletroquímicos nos casos anteriores. Por exemplo:

- Na maioria dos casos, os materiais eletródicos podem sofrer corrosão, formar complexos; oxidar, desgastar ou desativar durante sua operação.
- Dado que a maior parte das reações se realiza em meios aquosos, as reações de redução e oxidação da água são geralmente difíceis de evitar, originando uma perda de eficiência energética.
- Os gases produzidos pela decomposição eletrolítica da água (hidrogênio e oxigênio) podem formar misturas explosivas, o que é necessário evitar.
- Os materiais mais seletivos e resistentes costumam envolver metais nobres o que aumenta o custo.
- A própria eletricidade tem um custo que não é desprezível.
- Os custos de investimento inicial podem ser grandes.

### **II. 1.7 - Aplicações do Processo Eletroquímico.**

O processo eletroquímico para o tratamento de efluentes foi desenvolvido no século dezenove, sendo a Inglaterra, no ano de 1888, a primeira patente requerida por Leeds. No Brasil, o processo foi iniciado em 1985, por Wiendl, com a implantação de uma estação de tratamento de esgoto no município de Iracemápolis, SP.

Em 1991, Delgadillo aplicou o processo eletrolítico no efluente de uma refinaria e verificou sua eficácia com relação à redução da DQO e na remoção de óleos e graxas, utilizando eletrodos de ferro e de alumínio (Botari e Brito, 2001).

Atualmente, diversos pesquisadores no mundo inteiro têm desenvolvido o tratamento eletrolítico para diversos tipos de efluentes, incluindo um projeto para o uso nos Sistemas Controlados de Suporte da Vida da NASA, em 1992 (Botari e Brito, 2001).

Buso *et al.* (1997) estudaram os efeitos da coluna de disco rotante a partir do coeficiente de transferência de massa em um reator eletroquímico equipado com os eletrodos de aço inoxidável de placa expandida. Eles também apresentaram os resultados das investigações experimentais realizadas em uma planta piloto usando os elétrodos do aço inoxidável e em uma solução aquosa do iodeto de potássio na presença de um excesso do eletrólito suporte, sulfato de sódio. O coeficiente de transferência de massa foi determinado a partir do procedimento polarográfico e do valor da corrente limite, correlacionado com as variáveis de vibração.

Silva *et al.* (2001) desenvolveram um estudo experimental utilizando o processo eletrolítico na remoção de matéria orgânica e de corantes de efluentes industriais. Os resultados obtidos através de reatores em batelada, indicaram que o processo eletrolítico, nas condições operacionais estudadas, é uma alternativa tecnicamente viável para a remoção de matéria orgânica do efluente de uma indústria de laticínios e de soluções sintéticas de corantes têxteis sulfurosos. A remoção da matéria orgânica obtida variou entre 60 e 80%, em termos de DQO, para os dois tipos de material de eletrodo (alumínio e aço carbono). A remoção de corantes ficou acima de 96% utilizando os mesmos eletrodos.

Szpyrkowicz *et al.* (2001) desenvolveram um reator eletroquímico sem divisão com o ânodo de placa Ti/Pt-Ir paralelo ao cátodo de aço inoxidável a fim de tratar águas residuárias de um curtume em densidades constantes de corrente e em diferentes taxas de agitação. Os poluentes foram eliminados pela eletro-oxidação anódica direta e/ou pela eletro-oxidação indireta.

Szpyrkowicz *et al.* (2001) realizaram um estudo de oxidação de poluentes, advindos de uma fábrica têxtil, por via eletroquímica. Esta análise baseou-se no estudo da eletro-oxidação dos sulfetos e amônia, presentes neste efluente. Este estudo foi realizado em um reator sem divisão, usando oito materiais diferentes para o ânodo sob as várias circunstâncias hidrodinâmicas. Os autores analisaram efluentes reais de curtume e também simularam um efluente sintético. A carga orgânica poluidora foi analisada através da demanda química de

oxigênio (DQO) e do carbono orgânico total (COT). Foi observado uma oxidação de aproximadamente 100 % para o sulfeto e amônia com uma densidade de corrente de 4 A/dm<sup>2</sup> em 40 minutos de eletrólise.

Queiroz *et al.* (1998) realizaram um estudo em escala piloto reproduzindo resultados obtidos a nível de bancada e, comprovaram a viabilidade técnica e econômica da utilização do processo eletrolítico para a oxidação do N-amoniacal, sulfeto, mercaptans e fenóis de efluentes salinos da indústria do petróleo, de forma a enquadrar estes poluentes nos limites para descarte estabelecidos pela legislação. Conseguiram, também, uma significativa redução do teor de óleos e graxas presentes no efluente a ser descartado através da flotação.

Queiroz *et al.* (1994) utilizaram um reator eletrolítico vertical em escala piloto e em escala de bancada para o tratamento de efluentes das indústrias do petróleo. Os resultados obtidos demonstram a possibilidade da utilização do processo eletrolítico para reduzir significativamente o teor de óleo na água de formação, e oxidar os sulfeto, fenóis e N-amoniacal. Analisou-se, também, o custo operacional para o tratamento deste efluente que foi de 3,3 kwh/m<sup>3</sup>, com tempo de residência inferior a 60 minutos, para a relação área de placas/volume tratado e densidade de corrente utilizada.

Wen e Yen (citado por Queiroz *et al.*, 1996) apresentam o processo eletrolítico para tratamento de efluentes da indústria de óleo de xisto contendo substâncias aromáticas e nitrogênio amoniacal. Neste caso, os autores recuperaram amônia sob forma de gás a fim de utilizá-la como matéria prima na fabricação de uréia.

Comninellis, 1994, propôs a utilização combinada dos processos eletrolítico e biológico. Para tornar biodegradáveis substâncias tóxicas propôs a utilização do processo eletrolítico antes do processo biológico com a finalidade de completar a oxidação da matéria orgânica residual.

Szpyrkowicz *et al.* (1995) aplicaram o tratamento eletroquímico em efluentes de curtume usando eletrodos de titânio recobertos com platina e eletrodos de titânio/platina/irídio na proporção de 60:40 e obtiveram uma eliminação satisfatória do íon amônio para ambos os tipos de eletrodos, com redução da DQO promovida no ânodo de titânio/platina, usando densidades de corrente variando de 1,0 a 6,0 A/dm<sup>2</sup>. Foi observado que a redução do íon amônio era diretamente proporcional à concentração inicial utilizada e também a densidade de

corrente em presença de outros poluentes. Os eletrodos de titânio/platina/irídio foram mais eficazes na oxidação da amônia mesmo na presença de altas concentrações de substâncias orgânicas. Uma concentração inicial de 125 mg/L de amônia foi removido em 22 minutos utilizando uma densidade de corrente de 3,0 A/dm<sup>2</sup>, o que mostrou a viabilidade deste tipo de eletrodo. Os autores citaram também, como sugestão, a utilização no caso de larga escala de eletrodos de titânio/platina, devido ao seu menor custo e maior resistência aos efeitos dos outros poluentes contidos no efluente.

A água produzida na indústria de petróleo, geralmente, apresenta uma alta salinidade o que favorece o processo de eletrólise, e possibilitando o uso de baixas correntes elétricas. Segundo Silva *et al.* (2001), o processo eletrolítico pode se constituir numa alternativa tecnicamente viável para tratamento de efluentes industriais, mesmo em alguns casos nos quais os tratamentos convencionais não são eficientes, como por exemplo, efluentes com presença de compostos recalcitrantes ou de substâncias tóxicas e/ou inibidoras dos processos biológicos.

Moraes (2000) desenvolveu um trabalho de pesquisa aplicando o processo eletrolítico em efluentes de refinaria de petróleo utilizando eletrodos de Ti/TiRuO<sub>2</sub> e eletrodos de ferro fundido. O processo eletrolítico permitiu que substâncias poluentes fossem transformadas em subprodutos mais biodegradáveis, como ácidos alifáticos, nitratos e substâncias inertes como o gás nitrogênio; portanto, menos prejudiciais ao meio ambiente.

Em termos de descontaminação ambiental, a filosofia “solução para a poluição é a diluição” apresenta uma tendência negativa e mesma aquela onde os rejeitos, são mínimos, é objeto de modificação para prevenir a poluição e promover reciclagem em sistemas fechados. A tecnologia de controle da poluição envolveria recuperação, reciclagem e reemprego das substâncias antes delas se tornarem poluidoras. Caso isso não seja possível, ou seja, pouco prático, alternativas tecnológicas devem ser pensadas de tal modo a remover, concentrar, fixar ou reduzir essas substâncias até taxas adequadamente baixas.

Sucre e Watkinson (1981) citado em Delgadillo (1981), fizeram estudos da oxidação anódica do fenol em colunas de leito fixo usando como ânodo dióxido de chumbo, operadas em batelada e contínuo. Mediram a oxidação do fenol e a remoção dos produtos oxidados como carbono orgânico total (TOC). Reportam que a oxidação do fenol é favorecida em

valores de pH ácidos, mas a remoção dos produtos oxidados é melhor em valores de pH alcalinos. Concluíram que a oxidação do fenol e a remoção do TOC é favorecido quando se diminui a vazão, quando se aumenta a densidade de corrente e também se aumenta a superfície específica do ânodo. Sugeriram com base nos experimentos feitos em batelada e baseados no modelo de transferência de massa, que o processo de oxidação do fenol é controlado no princípio pela reação eletroquímica, mas ao cair a concentração de fenol no eletrólito o processo é controlado pela transferência de massa. Dos experimentos em contínuo concluíram que a resistência a reação eletroquímica é mais importante quando se aumenta a vazão e/ou concentração de fenol na entrada do reator.

Comninellis e Pulgarin (1991) estudaram o mecanismo de oxidação anódica do fenol utilizando como material anódico a platina. Concluíram que a partir de reações intermediárias e do balanço de massa do carbono as reações de oxidação ocorrem por dois caminhos paralelos: oxidação química com formação de  $\text{OH}^-$  e combustão direta do fenol, e/ou gerando subprodutos intermediários aromáticos que podem ser oxidados a  $\text{CO}_2$ .

Comninellis e Pulgarin (1991) monitoraram o processo de oxidação eletroquímica do fenol por medidas de carbono orgânico total (COT) e demanda química de oxigênio (DQO) no tratamento de efluentes contendo concentrações elevadas de compostos orgânicos. A oxidação do fenol e o aparecimento de outros produtos também foram monitorados por HPLC (Cromatografia Líquida de Alta Performance). Foi observado que o pH da solução influencia fortemente na natureza dos subprodutos formados: em meio alcalino não foi detectado hidroquinona e nem benzoquinona; em meio ácido as condições são bem diferentes, ou seja, são os principais produtos intermediários formados. Vale salientar que em meio ácido o dióxido de carbono formado durante a oxidação do fenol (ou produto intermediário) escapa do eletrólito, contrário do meio alcalino onde reage formando  $\text{CO}_3^{2-}$  e/ou  $\text{HCO}_3^-$ . Os pesquisadores observaram duas vantagens em relação a oxidação ocorrida em experimentos realizados com eletrodos de platina – houve uma menor formação de compostos aromáticos intermediários e uma maior oxidação dos ácidos alifáticos. Baseados nos resultados obtidos, também propuseram um modelo para explicar o mecanismo da oxidação eletroquímica ocorrida.

Comninellis e Nerini (1995) estudaram a oxidação eletroquímica do fenol em águas residuárias contendo NaCl e utilizaram eletrodos de  $\text{Ti/SnO}_2$  e  $\text{Ti/IrO}_2$ . Nas condições experimentais testadas, observaram que a presença de NaCl catalisou a oxidação do fenol



apenas no ânodo de Ti/IrO<sub>2</sub>. Esta ação catalisadora foi atribuída à participação de ClO<sup>-</sup> eletrogerado na oxidação de orgânicos (no caso, fenol e seus produtos da oxidação). Foram formados ácidos alifáticos clorados que foram oxidados para compostos clorados voláteis, CHCl<sub>3</sub> (clorofórmio) principalmente, e escaparam na forma de gás durante a eletrólise. Não foi detectada a formação de fenóis clorados.

Comninellis e Pulgarin (1991) analisaram o processo de oxidação eletroquímica do fenol a partir de eletrodos de platina. Durante a oxidação do fenol foi observado um produto polimérico de cor amarelo marrom na superfície do ânodo de platina. A formação deste filme depende das condições experimentais analisadas, ou seja, em meio alcalino (pH >9), baixa densidade de corrente (<30mA/cm<sup>2</sup>), alta temperatura (≥50°C) e alta concentração de fenol (50 mmol/dm<sup>3</sup>) há favorecimento da formação do filme. A formação desse filme no eletrodo diminui a condutividade elétrica e conseqüentemente a eficiência do processo eletroquímico.

Boudenne *et al.* (1996) estudaram a mineralização de uma solução aquosa de fenol utilizando um reator eletroquímico com eletrodos de titânio e platina numa solução de negro de fumo (“Carbon Black”), que empregada como catalisador. Com uma concentração inicial de fenol em 1 mmol/L e 4 g/L de negro de fumo eletrolisada a uma corrente de 10 A, obtiveram uma eficiência na remoção de 100 % de fenol num tempo de 15 minutos de tratamento. Foi observada a presença de oxigênio O<sub>2</sub> (gerado pela oxidação da água) e CO<sub>2</sub> produzido pela oxidação do fenol e do negro de fumo. Devido as propriedades de condutividade do negro de fumo houve aceleração da degradação e alta absorção de orgânicos. Uma vez que foi maior a velocidade de degradação do fenol no tratamento eletrolítico em relação a degradação biológica, os autores sugeriram uma aplicação a nível industrial para o processo.

Lin *et al.* (1998), aplicaram o tratamento eletrolítico em efluentes salinos levando-se em consideração: efeitos de pH, concentração de fenol, salinidade do efluente, densidade de corrente, temperatura e concentração do peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). A eficiência do processo foi analisada a partir da DQO (Demanda Química de Oxigênio). Foi observado que adicionando peróxido de hidrogênio, em pequenas concentrações, há um aumento oxidativo do meio, e com isso uma maior eficiência de remoção para o composto orgânico fenol. Também foi observado que em pH ácido (pH = 3) e salinidade de 200 mg/L, a remoção do fenol deu-se pela oxidação direta na superfície do eletrodo (ânodo). Os experimentos que

foram realizados com uma salinidade mais elevada (400 mg/L), a remoção do fenol deu-se por oxidação indireta pela geração do ácido hipoclorito. Concluiu-se também, que o tratamento eletrolítico apresenta uma maior eficiência de remoção do composto orgânico fenol em comparação ao tratamento biológico.

Segundo Saracco *et al.* (2000), a oxidação eletroquímica de poluentes orgânicos é um processo bastante promissor para as substâncias recalcitrantes à degradação biológica. Analisaram a oxidação anódica do ácido cumárico de efluente de indústria utilizando Pt –Ti como eletrodos. Foi estudado a partir de uma planta piloto o efeito da densidade de corrente, o pH, a temperatura e a concentração inicial do ácido cumárico sobre a taxa de oxidação. Além da oxidação direta na superfície do eletrodo, a maioria da oxidação com peróxido de hidrogênio gerado foi observada, sendo um ponto importante na degradação do ácido cumárico a produtos não aromáticos mais biodegradáveis.

Moraes (2000) aplicou o processo eletrolítico no tratamento de efluentes de refinarias de petróleo utilizando eletrodos de Ti/TiRuO<sub>2</sub> e eletrodos de ferro fundido. No caso de eletrodos de Ti/TiRuO<sub>2</sub>, para baixas concentrações iniciais de fenol (aproximadamente 3,00 mg/L), a maior redução da concentração foi de 91,63 %, obtida em 5 minutos de eletrólise a 0,50 A de corrente aplicada. Neste caso, o consumo de energia elétrica foi de 7,33 kWh/m<sup>3</sup>. Para a concentração inicial de fenol de aproximadamente 90 mg/L, foi considerada que a otimização do tratamento utilizando este tipo de eletrodo foi obtida com uma corrente de 0,25 A em 12 minutos, pois chegou-se a uma redução de 92,88% na concentração de fenol, com um consumo de energia de 19,7 kWh/m<sup>3</sup>.

Moraes (2000), também utilizou o mesmo processo eletrolítico no tratamento de efluentes de refinarias de petróleo utilizando eletrodos de Ti/TiRuO<sub>2</sub> e eletrodos de ferro fundido para a remoção de amônia. A otimização do tratamento eletrolítico utilizando eletrodos de Ti/TiRuO<sub>2</sub> foi obtida com 0,50 A em 6 minutos de eletrólise, pois houve uma redução da concentração de amônia de aproximadamente 95 %, o que representa um expressivo resultado. O consumo de energia elétrica nestas condições foi de 21,0 kWh/m<sup>3</sup>. Concluiu-se que a maior parte da reação de oxidação da amônia ocorre rapidamente, no primeiro minuto de tratamento, já que se tem o maior valor da taxa de redução neste tempo. Considerando que o consumo de energia elétrica foi baixo para os referidos valores, conclui-se que o tratamento eletrolítico pode ser viável para o tratamento desse tipo de efluente.

Silva e Assis (2004) realizaram um estudo da avaliação da técnica eletroquímica na remoção de compostos orgânicos em águas residuárias, em escala laboratorial. O método utilizado consistiu em provocar a migração de espécies polares ou ionizadas em direção ao eletrodo de carga oposta. Fenol e o herbicida atrazina foram os contaminantes avaliados. Os ensaios foram realizados em função do tempo de aplicação de carga, acompanhada a evolução do pH entre os eletrodos e as concentrações relativas avaliadas por medidas de absorvância na região do ultravioleta. Os melhores resultados foram conseguidos para operação acima de 30 minutos, indicando migração proporcional a 60 % para o fenol e próxima a 30 % para a atrazina. A larga diferença entre os valores obtidos indica que o processo é seletivo sendo necessário a aplicação de tensões distintas para a migração satisfatória de contaminantes distintos.

Raykumar e Palanivelu (2004) analisaram a eficiência da tecnologia eletroquímica no tratamento de efluentes de uma refinaria de óleo e de uma indústria farmacêutica, tendo como objetivo oxidar substâncias poluentes como compostos fenólicos e resina fenol-formaldeído. Os experimentos foram realizados em um reator em escala de bancada, os eletrodos utilizados foram de Ti/TiO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> e grafite, trabalharam com densidade de corrente constante de 5,4 A/dm<sup>2</sup>. A eficiência do processo foi analisada a partir do parâmetro DQO (Demanda Química de Oxigênio) e concentrações de TOC (Carbono Orgânico Total). Dos efluentes analisados o que apresentou maior eficiência de remoção em termos de DQO, foi o efluente da indústria farmacêutica. No efluente de refinaria de óleo, contendo a resina fenol-formaldeído, foi necessário a adição de cloreto (favorece o processo de eletrólise possibilitando o uso de baixas correntes elétricas) com o intuito de diminuir o consumo energético e aumentar a eficiência do processo. Os resultados do estudo revelaram que este método pode ser aplicado em efluentes que contem altas concentrações de poluentes orgânicos.

Fidelis *et al.* (2001) realizou um estudo da eletrooxidação do fenol a partir de eletrodos óxidos Ti/Ru<sub>0,3</sub>Sn<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub> e Ti/Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub>. Os pesquisadores chegaram as seguintes conclusões:

- A eletrooxidação de substratos orgânicos promove a formação de um filme insolúvel na superfície do eletrodo, bloqueando sua atividade catalítica. Concluiu-se que havia necessidade de investigação de um procedimento eletroquímico de remoção do filme e conseqüente reativação da camada ativa. Este procedimento consiste na aplicação de

cronopotenciometria na região da RDO (Reação de Desprendimento de Oxigênio). Para o eletrodo  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ , 25 minutos em  $50 \text{ mA/cm}^2$  e para o eletrodo  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ , 20 minutos em  $40 \text{ mA/cm}^2$ . O que indica uma aparente vantagem em se usar eletrodo  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$  ao invés  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$  para o processo de oxidação eletroquímica do fenol;

- O processo de oxidação eletroquímica do fenol é controlado por difusão até aproximadamente  $8 \text{ mmol/dm}^3$ , acima desta concentração observou-se um platô que foi associado ao bloqueio da superfície eletródica por intermédio e/ou produtos de oxidação formados após transferência eletrodica.

## **II. 1.8 - Reação de Oxidação de Impurezas Presentes em Efluentes.**

O cloro presente no meio aquoso a pH maior que 3 e concentrações menores ou iguais a  $1000 \text{ mg/L}$  se transforma quase instantaneamente em hipoclorito. Este é bastante instável à luz solar e forte oxidante que promoverá reações de oxidação das impurezas presentes.

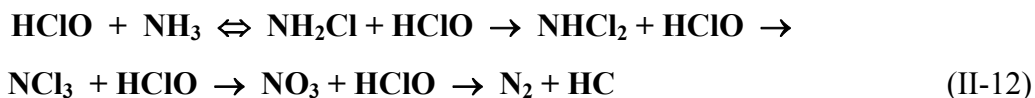
Observa-se que, na forma de  $\text{Cl}_2$ , um átomo de cloro assume o estado de oxidação +1 e outro -1. Já, no ácido hipocloroso, cada átomo de cloro está no estado de oxidação +1. Por isso, na prática, o poder oxidante de molécula de  $\text{Cl}_2$  é semelhante à de uma molécula de ácido hipocloroso, ou hipoclorito de sódio (Queiroz *et al.*, 1996).

### **II. 1.8.1 - Reações Químicas que Ocorrem no Processo de Oxidação.**

Como mencionado no item II.1.4 deste capítulo o N-amoniacal, sulfeto e fenol têm grande contribuição na taxa de poluição de efluentes da indústria de petróleo, a seguir mencionaremos as possíveis reações que podem ocorrer com esses poluentes.

Os produtos finais das reações de oxidação do N-amoniacal pelo cloro são gases nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) e nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ). Antes que estas formas finais de nitrogênio inorgânico sejam geradas, ocorrem umas séries de reações.

Em meio aquoso, as reações do cloro com N-amoniacal são quase instantâneas e podem assim ser representadas:



A quantidade de  $\text{NH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{NHCl}_2$  e  $\text{NCl}_3$  depende da relação  $\text{Cl}_2/\text{N}$ -amoniacal e do pH da solução. Este conjunto de reações é reversível e a predominância de cada um depende das condições do meio.

A monocloramina ( $\text{NH}_2\text{Cl}$ ) forma-se numa relação mássica de  $\text{Cl}_2/\text{N}$ -amoniacal de até 5/1 em pH acima de 7,5 sua geração é favorecida, sendo praticamente instantânea em pH 8,3. A monocloramina é estável, parece não ser afetada pela luz solar, e cerca de 100 vezes menos tóxica que o  $\text{HClO}$ , em função de sua menor reatividade, exceto a pH inferior a 2, quando predomina a forma ácida. Seu odor não é ofensivo.

A dicloramina ( $\text{NHCl}_2$ ) ocorre numa relação mássica de  $\text{Cl}_2/\text{N}$ -amoniacal de 10/1 sendo facilitada em pH na faixa de 5 a 7,5. Em pH na faixa de 7 a 8, pode ocorrer até 90% de conversão. A dicloramina é instável e mais agressiva que a monocloramina. Quando a concentração inicial de N-amoniacal for superior a 1 mg/L em pH favorável, a reação é mais rápida.

A tricloramina ( $\text{NCl}_3$ ) ocorre numa relação mássica de  $\text{Cl}_2/\text{N}$ -amoniacal de 15 a 20/1, sendo facilitada em pH menor que 5. A pHs maiores, até 9, pode formar-se diante de uma relação mássica de  $\text{Cl}_2/\text{N}$ -amoniacal maior que 25/1. A tricloramina tem odor desagradável e é irritante para os olhos.

Em concentrações altas de cloro (ou ácido hipocloroso), as espécies combinadas com o cloro desaparecem, em um conjunto complexo e bastante rápido de reações, com simultânea formação de compostos inorgânicos de nitrogênio e eventual surgimento de cloro livre. As cloraminas possivelmente são oxidadas a formas intermediárias que podem incluir hidroxilaminas ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ), óxido nitroso ( $\text{NO}$ ) e nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) antes das formas finais ( $\text{N}_2$  gasoso e nitrato –  $\text{NO}_3^-$ ). Vale salientar que o nitrato ( $\text{NO}_3^-$  ou nitrogênio nítrico) é o último estágio da oxidação do nitrogênio.

O produto final da reação de oxidação do ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) pelo cloro poderá ser a geração de enxofre elementar ou ácido sulfúrico, dependendo das condições de reação, sendo assim representadas:

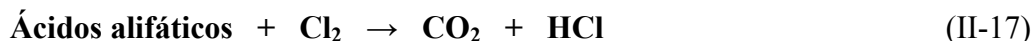


Esta reação ocorre numa relação  $\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{S}$  até 4/1.



Esta reação ocorre numa relação  $\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{S}$  até 8,8/1.

Alguns pesquisadores apontam para a formação intermediária de clorofenóis seguida da oxidação completa da matéria orgânica a  $\text{CO}_2$ , através da cloração. Divergem, no entanto, quanto aos mecanismos de oxidação de fenóis pelo cloro, apresentando inclusive dúvidas quanto à velocidade de tais reações (Queiroz, 1996).



Na relação mássica de cloro/fenol de 6 a 10/1 é esperado que ocorra total oxidação do fenol. Na medida em que sobe a temperatura da reação, sobe também a velocidade de oxidação. Uma vez que outras matérias orgânicas presentes no meio também consomem cloro, alguns autores recomendam um excesso de até 100 mg/L de cloro para garantir completa oxidação do fenol, a fim de evitar odores de fenol residual (Queiroz, 1996).

No conjunto de reações do cloro ou ácido hipocloroso, oxidando as diferentes impurezas presentes no efluente, sempre há geração final de ácido clorídrico. O ácido clorídrico formado, por sua vez, deveria ser totalmente neutralizado pela soda, formada no momento da geração do  $\text{Cl}_2$ , através da eletrólise. A presença de outros cátions, no entanto, pode neutralizar parte da soda gerada, levando a alteração no pH. Este fato explica a constatação prática da queda do pH do meio contendo impurezas durante a eletrólise, ao contrário do que ocorre num processo de geração de cloro em uma solução de cloreto de sódio puro, quando o pH sobe (neste caso ocorre desprendimento do  $\text{H}_2$  acumulando-se  $\text{OH}^-$  no meio).

Do conjunto de reações, mais prováveis de ocorrer, a partir da eletrólise de efluentes com alta salinidade contendo poluentes, utilizando apenas energia elétrica como insumo, consegue-se transformar as impurezas presentes no efluente contendo cloretos, em formas menos agressivas, com a geração de gases como subprodutos.

### **II.1.9 - Um processo de Separação de Substâncias**

A técnica de HPLC será utilizada nesta pesquisa na caracterização do fenol, por isso será interessante entendermos um pouco mais dessa análise.

O botânico russo Michail Semenovich Tswett é normalmente tido como descobridor da cromatografia no início do séc. XX. Usou uma coluna de carbonato de cálcio para separar pigmentos de folhas arrastando-os com um solvente e separando-os numa série de bandas coloridas. Criou assim o termo cromatografia (do grego kroma+graphia, *o registo da cor*). Depois de Tswett, muitos cientistas fizeram substanciais contribuições para o avanço da teoria e da prática da cromatografia e estima-se que atualmente cerca de 60% das análises feitas no mundo envolvem a cromatografia (<http://jacintocastanho.planetaclix.pt/cromatografia.htm>).

A cromatografia é um método de análise química muito eficiente. Este método utiliza diversas técnicas que tem como objetivo principal a separação de substâncias de uma mistura, com fins analíticos ou preparativos, muito utilizado em laboratórios industriais, de pesquisa e de ensino. Todas as técnicas cromatográficas utilizam uma fase estacionária e uma fase móvel. A fase estacionária é formada de um material escolhido para reter de forma diferenciada os componentes da amostra que se deseja separar. A fase móvel é o material que se desloca pela fase estacionária, arrastando os componentes da amostra. Após transitar pela fase estacionária, por um percurso de distância adequadamente escolhida, os componentes da amostra se separam e são assinalados pelo sistema detector na seqüência: do primeiro componente menos retido, ao último componente mais retido pela fase estacionária.

A informação obtida de um ensaio cromatográfico é dada num cromatograma, isto é, um registo da concentração ou da massa dos componentes da amostra em função do tempo ou do volume de fase móvel. A informação obtida de um cromatograma inclui uma indicação da complexidade da amostra com base no número de picos ou manchas, informação qualitativa com base na posição na determinação da posição dos picos ou manchas, informação

quantitativa com base no valor do integral da variação da concentração do componente em função do tempo (área do pico ou intensidade da mancha) e ainda uma indicação do estado de conservação do sistema cromatográfico. A cromatografia pode ser associada a outras técnicas analíticas, assumindo especial relevo a espectrometria de massa, com vantagens acrescidas em termos de identificação e sensibilidade.

## **II. 1.10 - Planejamento e Otimização de Experimentos.**

É importante o estudo das variáveis em um processo, as quais podem ser conseguidas através de um método de planejamento experimental capaz de ser executado ordenadamente com um número de ensaios reduzidos. Esta metodologia mostra ainda a verificação dos efeitos individuais e de todas as interações possíveis das variáveis e suas respostas, a definição das variáveis mais importantes para o processo, à observação dos erros experimentais e de regressão, bem como a modelagem empírica dos resultados em função das variáveis escolhidas, através de programas estatísticos de regressão, mostra as melhores faixas de operação de processos.

### **II. 1.10.1 - Metodologia de Superfície de Resposta.**

A metodologia de superfície de resposta, empregada desde a década de 1950, é uma técnica baseada no emprego de planejamentos fatoriais e que até hoje tem sido largamente utilizada com bastante sucesso na modelagem de diversos processos industriais (Box *et al.*, 1978, citado em Carros Neto *et al.*, 1996).

De acordo com Barros Neto *et al.* (1996) a metodologia de superfície de resposta é composta de duas etapas diversificadas: a modelagem e o deslocamento. Ambas são repetidas tantas vezes quantas forem necessárias, até que se atinja uma região ótima (máxima ou mínima) da superfície estudada. A primeira geralmente é conseguida ajustando-se modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais obtidos a partir de planejamentos experimentais. A segunda ocorre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é o caminho onde a resposta varia de forma mais pronunciada.



O método do planejamento experimental é baseado na seleção de dois níveis (nível +1 e nível -1) para cada variável de entrada (variável independente) e na execução de experimentos para todas as possíveis combinações. Se  $n$  fatores (variáveis controladas pelo experimentador) estão envolvidos no estudo de um sistema, o planejamento necessita de  $2^n$  ensaios diferentes, que é o número mínimo para obtenção de um planejamento fatorial completo.

Outros ensaios podem ser adicionados quando são realizadas algumas repetições para o cálculo do erro experimental. A partir daí, pode-se considerar terminado o método de planejamento fatorial. Com os resultados conseguidos, podem-se calcular os efeitos simples e de interação das variáveis sobre as respostas, determinando quais os efeitos mais significativos e comparando-os com o valor do efeito e o erro experimental estimado, obtenção de um modelo de primeira ordem para correlacionarem variáveis e respostas. Quando o modelo de primeira ordem não for eficiente, pode-se completar o planejamento realizando ensaios nos pontos axiais para um modelo de segunda ordem.

Para verificação dos modelos empíricos através de regressão de primeira ou segunda ordem, Box *et al.* (1978) citado em Barros Neto *et al.* (1996) afirmam que é necessária uma análise estatística, utilizando dois parâmetros muito importantes: coeficiente de correlação da regressão e o valor estimado para o teste  $F$ .

O coeficiente de correlação ( $R^2$ ) é um parâmetro estatístico que relaciona a variância dos pontos experimentais em relação ao modelo proposto com a variância da própria população de pontos experimentais. Se a correlação entre os valores previstos pelo modelo e os valores experimentais for igual a unidade diz-se que esta é perfeita, e, caso contrário, quando este valor for nulo não existe correlação nenhuma entre eles. Pode-se afirmar que, quanto mais próximo este valor estiver de um, melhor será o ajuste do modelo com os pontos experimentais.

A base do teste  $F$  consiste em verificar se existe relação entre as variáveis e a resposta. Quando não existe correlação entre a resposta e a variável, pode-se demonstrar que a razão entre as médias quadráticas da regressão e dos resíduos ( $MQ_R/MQ_r$ ) segue uma distribuição  $F$  (hipótese nula). Neste caso, a variação nos valores dos resultados foi devida exclusivamente a fatores aleatórios. A hipótese nula pode ser testada usando o valor efetivamente calculado para  $MQ_R/MQ_r$  e para isto basta compará-lo com o valor de  $F$  tabelado. Se as variações nas

respostas experimentais apresentarem alta probabilidade de pertencerem a essa distribuição, não há motivos para se questionar a hipótese nula.

Então, pode-se dizer que a equação de regressão não é significativa. Se a razão  $MQ_R/MQ_r$  for maior que o valor de  $F$  tabelado, pode-se dizer que a equação é estatisticamente significativa e os dados experimentais são representados pelo modelo proposto. A análise dos resíduos é de importância fundamental ao se avaliar a qualidade do ajuste de um modelo. Uma vez que este deixe resíduos consideráveis pode se dizer que é um modelo ruim. O bom desempenho começa pela análise dos desvios das observações em relação a média global (Barros Neto *et al.*, 1996).

É possível verificar a relevância estatística dos fatores experimentais no valor das respostas, através da realização do teste  $F$ , isto é, comparando-se o valor estimado para  $F$ , a partir dos dados experimentais, com o valor tabelado para uma distribuição de referência. Porém, às vezes, uma regressão pode ser significativa do ponto de vista do teste  $F$  e não ser útil para realizar previsões por se tratar de uma pequena variação de fatores analisados. Por esta razão Box e Wetz (1993) citado em Barros Neto *et al.* (1996) sugerem que o valor da razão  $MQ_R/MQ_r$  deve ser no mínimo quatro a cinco vezes maior que o valor de  $F$  tabelado.

## **II. 2 – MATERIAIS E MÉTODO**

Esse estudo é referente a oxidação de poluentes da indústria de petróleo, em especial efluentes de água de produção.

Em função do conteúdo expressado durante o curso que foi realizado aqui na UFCG/2002 sobre “Impactos Ambientais de Processos Eletrolíticos ao Tratamento de Efluentes”, ministrado pelo engenheiro da Petrobrás Mozart Schmitt de Queiroz reorientamos o meu trabalho de tese. O mesmo também é pesquisador do CENPES/Petrobrás na linha de pesquisa de eletroquímica e relatou algumas dificuldades encontradas nas pesquisas desenvolvidas sob sua colaboração, e sugeriu que investigássemos o poluente fenol, nitrogênio amoniacal e sulfeto a partir da oxidação eletroquímica. Estes poluentes são normalmente encontrados em efluentes da indústria de petróleo e dificilmente podem ser degradados por tratamentos biológicos.

### **II.2.1 - Eletrodos Utilizados**

No reator de fluxo ascendente, RFA, para o estudo experimental deste trabalho, utilizou-se eletrodos de aço inoxidável e DSA<sup>®</sup> (36 % de óxido de rutênio e 64 % de óxido de titânio - De Nora) expandido.

A dimensão da placa utilizada como eletrodo, aço inoxidável e de DSA<sup>®</sup> expandido, apresentavam mesmo tamanho cujas dimensões foram:

$$L_a = 15,5 \text{ cm}; \ell_a = 4,0 \text{ cm e } d = 0,015 \text{ cm}$$

Onde:

$L_a$  é o comprimento,  $\ell_a$  é a largura do eletrodo e  $d$  o diâmetro.

Visando um maior rendimento, o reator sofreu algumas modificações. O estudo experimental foi realizado com cinco pares eletrodos dispostos paralelamente conforme mostrado na Figura II-3, sendo a área total de eletrólise do ânodo de DSA<sup>®</sup> igual a 853,5 cm<sup>2</sup> e a área do cátodo de aço inox 316 igual a 711,25 cm<sup>2</sup>.

Como eletrodo de referência, utilizamos um eletrodo de calomelano, o qual foi colocado na parte superior do reator próximo aos eletrodos.

Um dos problemas, também, abordado durante o curso de “Impactos Ambientais de Processos Eletrolíticos ao Tratamento de Efluentes” é a incrustação eletródica, que provoca a diminuição da corrente devido ao revestimento progressivo do eletrodo pelos cristais dos sais presentes na água a ser analisada.

Com o intuito de investigarmos a diminuição da incrustação catódica sem a necessidade de interrompermos o processo eletrolítico, foi investigado o procedimento de eletrólise controlada. A mesma foi monitorada a partir de um equipamento construído para esta finalidade e denominado de temporizador. Este procedimento foi aplicado durante toda a pesquisa de oxidação de poluentes e abordado em maior enfoque no Capítulo III deste trabalho.

## II.2.2 - Reator de Fluxo Ascendente Utilizado na Oxidação de Poluentes.

Em função dos resultados obtidos experimentalmente na primeira etapa deste trabalho, através do estudo de transferência de massa, chegamos à conclusão que o reator RFA era o mais indicado para o estudo da oxidação de poluentes da água de produção da indústria de petróleo. O RFA operava com uma única célula, agora está constituída por 5 pares de eletrodos incluindo eletrodos expandidos de DSA<sup>®</sup> e aço-inoxidável, como mostra a Figura II-3. A distância entre as placas que foi escolhida por apresentar melhor desempenho fluidodinâmico foi a de 4 mm e a configuração do ânodo de DSA<sup>®</sup> expandido foi escolhida a perpendicular. O volume do reator é de aproximadamente 500 ml.

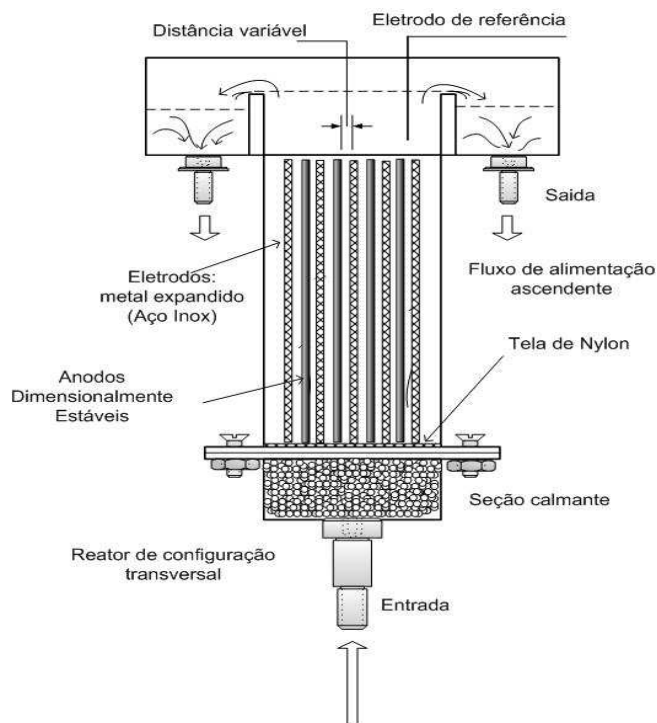


Figura II-3 – Esquema do Reator de fluxo ascendente operando com 5 pares de eletrodos.

## II. 2.3 - Preparação do Efluente Sintético.

Devido ao fato dos efluentes da indústria de petróleo variarem amplamente em composição de substâncias que o compõem, simulou-se um efluente com base em análises de

compostos presentes nos efluentes geralmente encontrados. O efluente sintético foi preparado a partir de resultados de análises experimentais realizadas no efluente da Unidade de Processamento de Fluidos da Petrobrás localizada em Guamaré (RN) no ano de 2002. Com base nesses dados experimentais preparamos um efluente sintético contendo substâncias poluentes orgânicas e inorgânicas, apresentando a seguinte composição:

- $\text{Ca}^{2+}$  – 130 mg/L;
- $\text{Mg}^{2+}$  – 20 mg/L;
- $\text{NH}_4^+$  – 100 mg/L;
- $\text{S}^{2-}$  – 30 mg/L;
- NaCl – (3.000, 9.000 e 15.000 mg/L);
- Como representante da substância orgânica presente no efluente sintético foi utilizado o fenol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ) com concentração de 10 mg/L, por ser um poluente comumente encontrado em efluentes da indústria do petróleo. Segundo Queiroz (1996), a concentração de fenol em água de produção da indústria de petróleo é de aproximadamente 4 mg/L, trabalharemos em condições mais extremas para testarmos a eficiência do processo.

Antes de darmos início ao processo eletrolítico era coletada uma amostra contendo, aproximadamente, 250 ml da solução preparada (amostra 1) a qual seria caracterizada através de análises físico-químicas e cromatografia líquida (HPLC) com o objetivo de sabermos a concentração inicial das substâncias presentes na solução. Após 2 horas de eletrólise, ou seja, no final do processo eletrolítico, coletávamos novamente 250 ml da solução (amostra 2) e realizávamos, novamente, às análises físico-químicas para sabermos a concentração final do nosso efluente sintético.

As análises realizadas neste processo e a metodologia utilizada estão descritas a seguir:

- Análise de cloreto – Método Argentométrico, APHA, 1995;
- Análise de sulfeto - Método Iodométrico, APHA, 1995 e Método espectrofotométrico DR 2000;

- Análise de nitrogênio amoniacal – Método Macro Kejeldahl, APHA, 1995;
- Análise de pH - Medidor de pH (precisão de 0,01 unidades de pH).
- Para o acompanhamento da concentração residual da substância orgânica fenol durante o processo eletroquímico, foi utilizado o cromatógrafo do tipo HPLC, cedido gentilmente pela Universidade Federal de Pernambuco. E para o acompanhamento da redução da carga orgânica contida na fase líquida analisaremos através da Demanda Química de Oxigênio (DQO), pelo método da refluxação fechada de dicromato de potássio (APHA, 1995), e será realizada no Laboratório Saneamento da Área de Engenharia Sanitária e Ambiental (AES/A) do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Campina Grande. O cromatógrafo utilizado na análise de fenol é da marca CG, composto por uma bomba alternativa, um detector do tipo UV e uma coluna RP-18 da WATERS de 30 cm de comprimento. Como fase móvel foi utilizada uma mistura de acetonitrila, ácido fosfórico (grau HPLC da MERCK) e o hidróxido de sódio (VETEC). As concentrações foram determinadas a partir das curvas de calibração previamente construídas com o produto comercial. As análises cromatográficas de fenol foram realizadas nas seguintes condições:

Vazão da fase móvel = 1 ml/min;

Comprimento de onda = 254 nm.

Para cada ensaio experimental realizado o reator era lavado com água de torneira e com uma solução de ácido clorídrico de concentração 5% e em seguida enxaguado com água destilada, com o objetivo de remover sais incrustantes e impurezas, que possivelmente contaminariam os futuros experimentos.

#### **II.2.4 - Planejamento Experimental**

O método de planejamento experimental por análise de superfície teve como princípio a técnica de planejamento fatorial, cujo objetivo básico foi de relacionar empiricamente as variáveis dependentes (resposta), com as variáveis independentes (variáveis de entrada), em

nosso caso, vazão volumétrica (l/h), potencial aplicado (V), salinidade do efluente (mg/L) e intervalo de eletrólise (min).

A Tabela II-5 corresponde ao planejamento experimental referente a fase inicial da pesquisa, e é do tipo fatorial  $2^4$ , com três repetições no ponto central.

Tabela II-5 – Matriz de planejamento:  $2^4$ (fatorial) + 3(ponto central) = 19 experimentos.

<b>Exp.</b>	<b>Q<sub>v</sub> (l/h)</b>	<b>Potencial (V)</b>	<b>Salinidade (mg/L)</b>	<b>Intervalo de eletrólise (min)</b>
1	-1(100)	-1(2)	-1(3.000)	-1(10)
2	+1(600)	-1(2)	-1(3.000)	-1 (10)
3	- 1(100)	+1(4)	-1(3.000)	-1(10)
4	+1(600)	+1(4)	-1(3.000)	-1(10)
5	-1(100)	-1(2)	+1(15.000)	-1(10)
6	+1(600)	-1(2)	+1(15.000)	-1(10)
7	-1(100)	+1(4)	+1(15.000)	-1(10)
8	+1(600)	+1(4)	+1(15.000)	-1(10)
9	-1(100)	-1(2)	-1(3.000)	+1(60)
10	+ 600	-1(2)	-1(3.000)	+1(60)
11	-1(100)	+1(4)	-1(3.000)	+1(60)
12	+1(600)	+1(4)	-1(3.000)	+1(60)
13	-1(100)	-1(2)	+1(15.000)	+1(60)
14	+1(600)	-1(2)	+1(15.000)	+1(60)
15	-1(100)	+1(4)	+1(15.000)	+1(60)
16	+1(600)	+1(4)	+1(15.000)	+1(60)
17	0(350)	0(3)	0(9.000)	0(35)
18	0(350)	0(3)	0(9.000)	0(35)
19	0(350)	0(3)	0(9.000)	0(35)

A Tabela II-6 corresponde ao segundo planejamento experimental onde iremos trabalhar com a substância fenol. Como a salinidade não contribuiu significativamente na taxa de remoção dos poluentes inorgânicos, sulfeto e nitrogênio amoniacal, trabalharemos nos próximos experimentos com salinidade constante de 5.000 mg/L onde daremos uma atenção especial a substância orgânica fenol. Esta decisão tem como base resultados obtidos experimentalmente, que podem ser observados na Tabela II-8 em resultados e discussão, e esta salinidade de 5.000 mg/L para o nosso processo são suficientes para a geração de hipoclorito e oxidação das substâncias poluentes presentes no efluente em estudo.

Os experimentos seguintes foram realizados com vazão máxima de 380 l/h, porque o sistema hidráulico sofreu alguns ajustes, e a máxima vazão conseguida foi esta.

Tabela II-6 – Matriz de planejamento:  $2^2$ (fatorial) + 3(ponto central) + configuração estrela = 11 experimentos.

<b>Experimentos</b>	<b>Potencial (V)</b>	<b>Q<sub>v</sub> (l/h)</b>
1	-1 (2)	-1 (200)
2	-1 (2)	+1 (380)
3	+ (4)	-1 (200)
4	+ (4)	+1 (380)
5	0 (3)	0 (290)
6	0 (3)	0 (290)
7	0 (3)	0 (290)
8	0 (3)	-1,41(166)
9	0 (3)	+1,41 (404)
10	-1,41(1,6)	0 (290)
11	+1,41 (4,4)	0 (290)

### **II.2.5 - Cálculo do Consumo Energético e Percentual de Remoção das Substâncias Poluentes.**

Com a corrente elétrica obtida experimentalmente, foi possível calcularmos o consumo energético em kWh/m<sup>3</sup> para cada experimento realizado, através da seguinte equação:



$$W = (V \times I \times T)/V_t \quad (\text{II-18})$$

Onde: W é o consumo energético, V é o potencial aplicado (V), I é a intensidade de corrente elétrica (A),  $V_t$  é o volume de efluente tratado ( $\text{m}^3$ ) e T é o tempo total de eletrólise (h).

Para o cálculo do percentual de remoção, foi utilizada a seguinte equação:

$$\% \text{ de Remoção} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (\text{II-19})$$

Onde:  $C_i$  = concentração inicial de sulfeto ou N-amoniacal ou fenol.

$C_f$  = concentração final de sulfeto ou N-amoniacal ou fenol.

### **II.3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Esta etapa da pesquisa corresponde à oxidação de poluentes, sulfeto e nitrogênio amoniacal, ambos contribuem na taxa de poluição de efluentes da indústria de petróleo. Estes experimentos foram realizados com o reator fluxo ascendente.

Inicialmente foram realizados dois experimentos sem eletrólise para sabermos qual o percentual de remoção de sulfeto devido a recirculação do fluido no sistema. Em outras palavras, estes testes foram realizados apenas para que pudéssemos ter uma idéia da influência fluidodinâmica sobre a remoção por aeração do sulfeto durante o tempo total de eletrólise estabelecido, 2 horas. Podemos observar que esta remoção foi da ordem de 15 % para a vazão de 600 l/h e 8,5 % para a vazão de 100 l/h. Estes dados estão relatados na Tabela II-7, como observado, com o aumento da vazão há um aumento significativo no percentual de remoção do sulfeto, e esta remoção foi possível porque o sulfeto precipitou-se na forma de sulfeto de cálcio.

Tabela II-7 – Efeito da aeração na remoção do sulfeto.

Exp.	Concentração de S <sup>2-</sup> (mg/L)	%Remoção S <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	CaCO <sub>3</sub> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	Qv (L/h)	pH
1	27 22,734	15,8	131,25	19,70	276	54,07	383,4	2.213,9	600	11
2	22,02 20,15	8,5	128,125	22,57	276	54,07	376,2	2.265,8	100	11

• Amostra inicial - Efluente antes da eletrólise; • Amostra final - Efluente após a eletrólise.

Nos ensaios experimentais a temperatura do sistema era mantida constante, 30° C, controlada por um termostato. O tempo de eletrolise controlada variou de 10, 35 e 60 minutos com paradas de 57 segundos, menor tempo conseguido com o temporizador. Os experimentos foram processados durante 120 minutos. O potencial elétrico variou de 2 - 4 V e a salinidade do efluente sintético foi variada de 3.000 - 15.000 mg/L.

Os resultados do percentual de remoção do sulfeto, do N-amoniacal e do consumo energético, estão mostrados na Tabela II-8 e estão relacionados com o planejamento experimental da Tabela II-5 mostrada anteriormente.

Observamos que os experimentos realizados com potencial de 4 V e salinidade de 15.000 mg/L, no geral deveriam apresentar mesmo valor de corrente elétrica e não foi o que aconteceu. Possivelmente, houve incrustação nos eletrodos, impedindo a passagem de corrente elétrica e consequentemente diminuindo a eficiência do processo.

Tabela II-8 – Matriz de planejamento, percentual de remoção e consumo energético de acordo com a corrente elétrica obtida experimentalmente.

Exp.	Qv (l/h)	Potencial (V)	Salinidade (mg/L)	Intervalo de eletrólise (min)	S <sup>2-</sup> (%)	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (%)	I (A)	W (kWh/m <sup>3</sup> )
1	-1(100)	-1(2)	-1(3.000)	-1(10)	56,00	13,80	0,18	0,072
2	+1(600)	-1(2)	-1(3.000)	-1 (10)	88,86	9,08	0,20	0,080
3	-1(100)	+1(4)	-1(3.000)	-1(10)	87,00	14,30	1,84	1,47
4	+1(600)	+1(4)	-1(3.000)	-1(10)	95,00	20,00	1,90	1,52
5	-1(100)	-1(2)	+1(15.000)	-1(10)	43,75	18,74	0,23	0,092

6	+1(600)	-1(2)	+1(15.000)	-1(10)	95,00	17,00	0,23	0,092
7	-1(100)	+1(4)	+1(15.000)	-1(10)	66,70	42,10	2,07	1,65
8	+1(600)	+1(4)	+1(15.000)	-1(10)	100,00	47,50	2,40	1,92
<b>9</b>	-1(100)	-1(2)	-1(3.000)	+1(60)	<b>50,00</b>	<b>18,30</b>	0,29	0,116
<b>10</b>	+ 600	-1(2)	-1(3.000)	+1(60)	<b>94,30</b>	<b>25,00</b>	0,35	0,140
<b>11</b>	-1(100)	+1(4)	-1(3.000)	+1(60)	<b>99,98</b>	<b>100</b>	6,70	5,36
<b>12</b>	+1(600)	+1(4)	-1(3.000)	+1(60)	<b>79,30</b>	<b>84,20</b>	7,30	5,84
<b>13</b>	-1(100)	-1(2)	+1(15.000)	+1(60)	<b>79,00</b>	<b>22,60</b>	0,28	0,112
<b>14</b>	+1(600)	-1(2)	+1(15.000)	+1(60)	<b>96,55</b>	<b>23,07</b>	0,30	0,120
<b>15</b>	-1(100)	+1(4)	+1(15.000)	+1(60)	<b>99,44</b>	<b>100,00</b>	9,50	7,60
<b>16</b>	+1(600)	+1(4)	+1(15.000)	+1(60)	<b>99,93</b>	<b>100,00</b>	10,10	8,08
17	0(350)	0(3)	0(9.000)	0(35)	33,36	18,00	0,74	0,44
18	0(350)	0(3)	0(9.000)	0(35)	40,10	19,60	0,80	0,48
19	0(350)	0(3)	0(9.000)	0(35)	37,80	20,50	0,84	0,50

Na tabela acima estão destacados os experimentos que não foram realizados com o temporizador, equipamento utilizado para monitorar o procedimento de eletrólise controlada.

Os resultados obtidos experimentalmente foram analisados estatisticamente, como mostra a Tabela II-9, para o percentual de remoção de sulfeto e percentual de remoção do N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Podemos observar, através da % de variância explicada, que o modelo linear utilizado se ajusta bem aos resultados experimentais. O coeficiente de correlação (R), para percentual de remoção de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e percentual de remoção de sulfeto foi maior que 0,85, comprovando o ajuste dos dados. Através do teste F podemos afirmar que o modelo proposto para a variável resposta percentual de remoção de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> é altamente preditivo. Para o % de remoção de sulfeto o modelo é apenas preditivo.

Tabela II-9 – Análise estatística dos resultados.

<b>Análise Estatística</b>	<b>% de remoção do N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	<b>% de remoção do S<sup>2-</sup></b>
% de variância explicada	93	76
Coefficiente de correlação (R)	0,96	0,87
Teste F calculado	62	12,15
Teste F tabelado c/ 95 % de confiança	3,29	3,29
F <sub>Calculado</sub> /F <sub>Tabelado</sub>	19	3,7
Erro puro	1,6033	54,60
Falta de ajuste	0,8333	0,41055

### **II.3.1 - Resultados Experimentais da Remoção do N-amoniacal Presente no Efluente Sintético.**

O estudo dos principais efeitos lineares de interação sobre a eficiência de remoção do sistema foi realizado por meio da metodologia de superfícies de respostas. Através das superfícies de respostas, fez-se uma busca por inspeção para encontrar o ponto de melhor eficiência de remoção de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

A Figura II-4 mostra resultados obtidos experimentalmente por meio da metodologia de superfícies de respostas para o percentual de remoção do nitrogênio amoniacal. Podemos observar, que o maior potencial (4 V) e o maior intervalo de eletrólise (60 min.) contribuem com uma maior remoção de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, ou seja, aproximadamente 100 %.

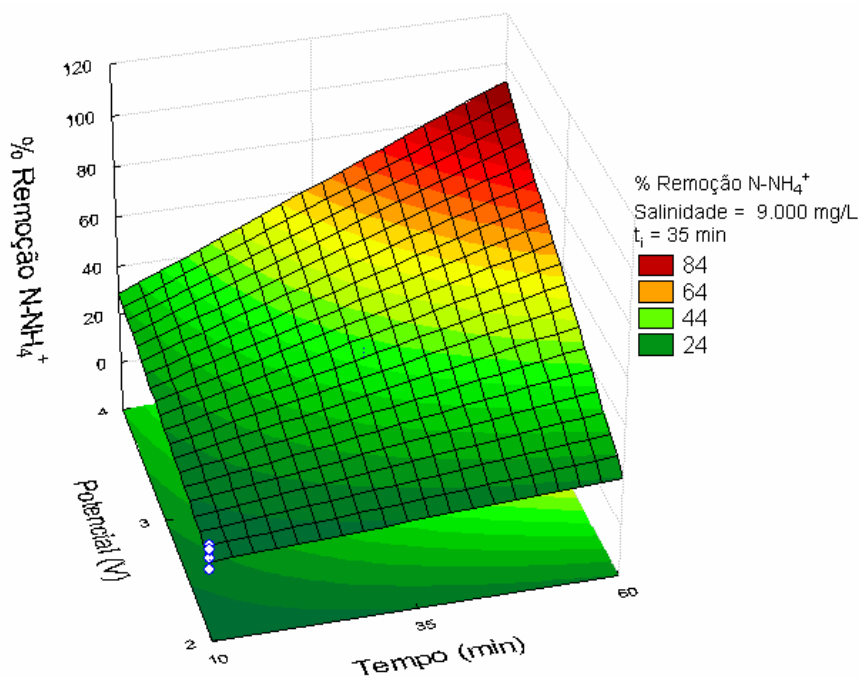


Figura II-4 - Percentual de remoção do  $\text{N-NH}_4^+$  (Potencial elétrico (V) x Tempo de eletrolise (min)).

A Figura II-5 mostra a eficiência do processo eletroquímico na remoção do nitrogênio amoniacal. Como podemos observar a vazão não tem influência significativa na remoção do N-amoniacoal, indicando que o processo oxidativo é regido pelo aspecto cinético, e não por controle difusional, ou seja, quanto maior o potencial maior a oxidação do  $\text{N-NH}_4^+$  a  $\text{N}_2$  e  $\text{NO}_3^-$ . Queiroz *et al.* (1996), também observou a influência da oxidação do  $\text{N-NH}_4^+$  com o potencial elétrico aplicado e constatou que o potencial elétrico contribui significativamente com a eficiência do processo oxidativo.

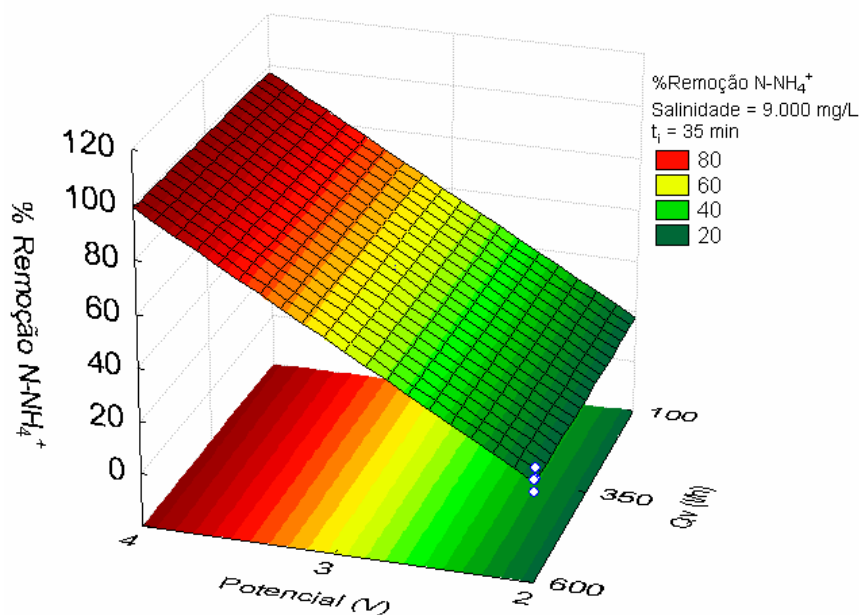


Figura II-5 – Percentual de remoção do N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (Potencial x Vazão).

A partir da análise estatística dos resultados, foi possível estabelecer um modelo matemático de ajuste linear (Equação II-14) para o percentual de remoção do N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, onde Qv é a vazão, V é o potencial elétrico, S é a salinidade e t<sub>i</sub> é o intervalo de eletrólise, apresentando como resposta uma função Y (percentual de remoção de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), cujos valores dos coeficientes foram obtidos por um programa matemático. O modelo matemático utilizado para representar os resultados do percentual de remoção do N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> se ajusta bem aos resultados experimentais, apresentando um coeficiente de correlação (R) de 0,92. Os valores em negrito nesta equação apresentaram uma maior contribuição para o modelo.

$$\% \text{ de Remoção (N-NH}_4^+) = 37,58 - 0,25Q_v + 22,5V + 5,4S + 18,16t_i - 0,33Q_vV + 0,75 Q_vS - 0,83Q_vt_i + 3,5VS + 14,35Vt_i - 3,12St_i. \quad (\text{II-20})$$

### II.3.2 - Resultados Experimentais da Remoção do Sulfeto Presente no Efluente Sintético.

Como podemos observar a taxa de conversão ou eficiência de remoção do sulfeto, levando-se em consideração o tempo de eletrólise (min) em função do potencial aplicado (V),

ou seja, para o potencial de 4 volts e intervalo de eletrólise de 60 minutos a eficiência de remoção foi maior que 90 %.

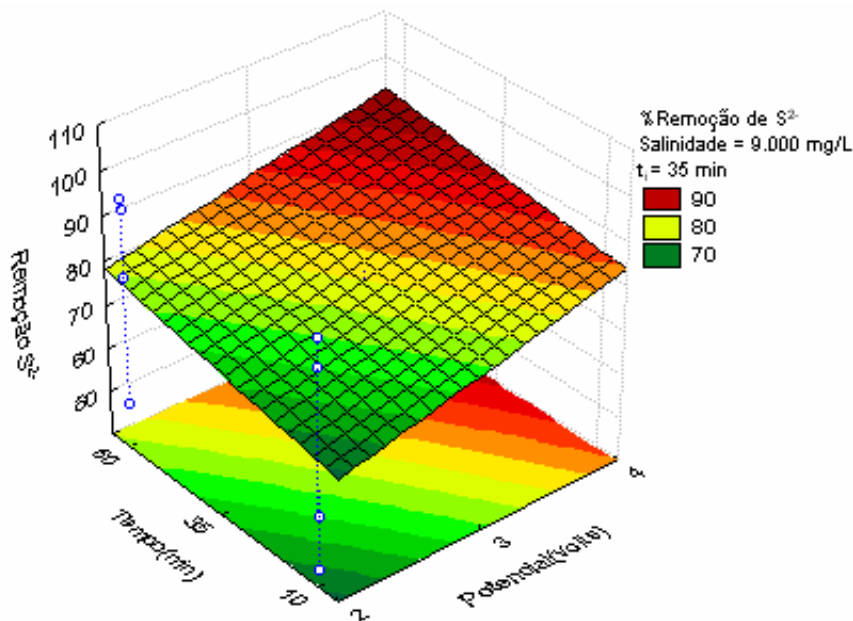


Figura II-6 - Percentual de remoção do sulfeto (intervalo de eletrólise (min) x Potencial elétrico (V)).

Com os resultados obtidos experimentalmente podemos observar a eficiência de remoção do sulfeto com o potencial aplicado e a vazão, ou seja, com o potencial de 4 V e vazão de 600 l/h o percentual de remoção foi maior que 90 %, como mostra a Figura II-7. Levando-se em consideração a vazão, como era de se esperar, apresenta uma contribuição significativa na remoção do sulfeto, ou seja, a aeração do meio contribui com a oxidação indireta do sulfeto com geração de gases ( $Cl_2$ ,  $O_2$  e  $N_2$ ) aumentando a eficiência do processo.

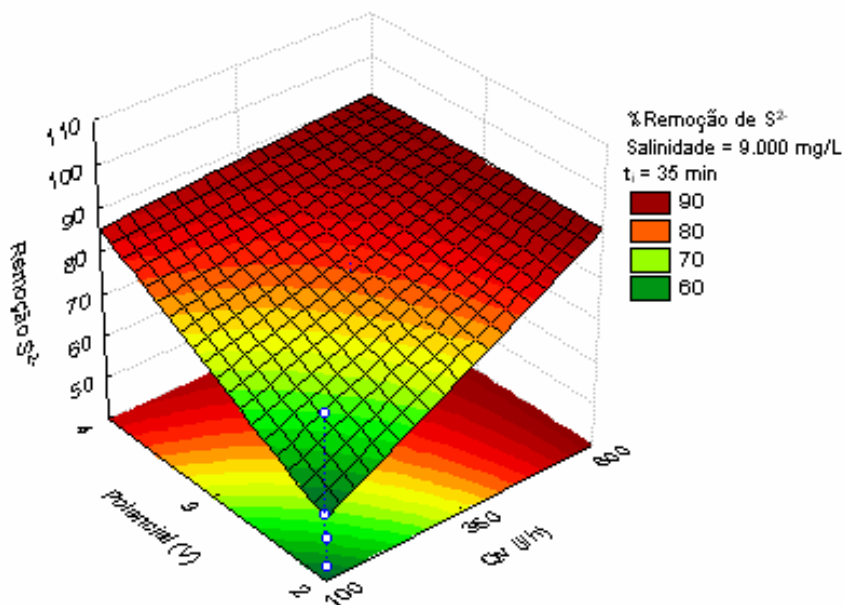


Figura II-7 – Percentual de remoção do sulfeto (Potencial elétrico (V) x Vazão (l/h)).

Observamos, também, que a salinidade teve uma contribuição significativa para a eficiência de remoção do sulfeto, mesmo porque há uma maior geração de hipoclorito e conseqüentemente uma maior oxidação.

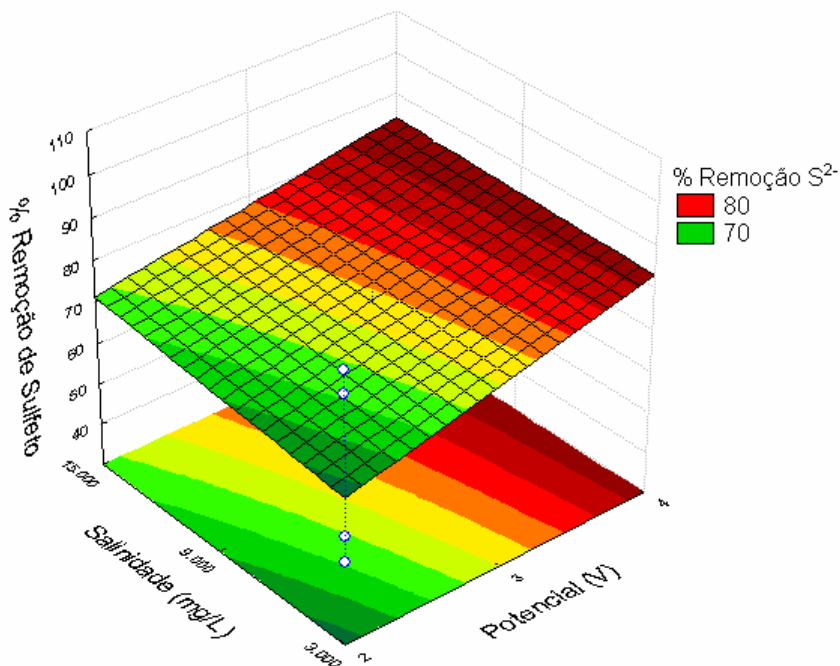


Figura II-8 – Percentual de remoção de sulfeto levando-se em consideração a salinidade.



Através de análises estatísticas dos resultados, foi possível estabelecer um modelo matemático (Equação II-15) para o percentual de remoção do sulfeto, onde  $Q_v$  é a vazão,  $V$  é o potencial elétrico,  $S$  é a salinidade e  $t_i$  é o intervalo de eletrólise, cujos valores dos coeficientes foram obtidos pelo programa STATISTICA 5.0. A análise estatística dos resultados também nos fornece o coeficiente de correlação ( $R$ ), que foi 0,87 comprovando que o modelo matemático utilizado para representar os resultados do % de remoção do sulfeto apresenta significância estatística de acordo com o ajuste linear. O valor em negrito nesta equação foi o parâmetro que apresentou maior contribuição para o modelo matemático.

$$\% \text{ de Remoção de } S^{2-} = \mathbf{80,57} + \mathbf{10,44}Q_v + 7,7V + 1,87S + 4,13t_i - 7,8Q_vV + 2,38 Q_vS - 5,23Q_vt_i - 1,27Vs - 0,39Vt_i + 4,54St_i \quad (\text{II-21})$$

### **II.3.3 - Resultados Experimentais da Remoção do Fenol, Sulfeto e N-amoniacal Presentes no Efluente Sintético.**

Os resultados do percentual de remoção do sulfeto, N-amoniacal, fenol e do consumo energético obtidos experimentalmente, estão mostrados na tabela abaixo e estão relacionados com o planejamento experimental da Tabela II-6 mostrada anteriormente.

A Tabela II-10 mostra o percentual de remoção e o consumo energético de acordo com as variáveis respostas do planejamento experimental. Podemos observar que os experimentos realizados com potencial de oxidação mais elevado (3 e 4 V), em geral, apresentaram uma maior remoção. Vale salientar que os experimentos de número 5, 6 e 7 representam o ponto central do planejamento experimental, ou seja, eles servem como ensaios de referência que atestam a reprodutibilidade dos experimentos. O experimento de número 11 comparado aos do ponto central, apesar de ter apresentado um maior percentual de remoção dos contaminantes foi aquele que também apresentou um maior consumo energético. Observamos também, que os experimentos realizados na presença do fenol, comparados aos realizados sem fenol, para o sulfeto e N-amoniacal, no geral, apresentaram menor percentual de remoção. Essa queda na eficiência do processo, possivelmente, é atribuída a polimerização do fenol na superfície do ânodo, bloqueando a passagem da corrente elétrica e conseqüentemente diminuindo a oxidação.

Tabela II-10 – Percentual de remoção e consumo energético de acordo com a corrente elétrica obtida experimentalmente.

Exp.	%Remoção S <sup>-2</sup>	%Remoção N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	%Remoção Fenol (DQO)	W (kWh/m <sup>3</sup> )
1	14,3	5	12,5	0,08
2	46	11,6	15	0,08
3	53,5	19,2	15	1,92
4	80	25	56	2
5	72	20	47	0,84
6	69	22,5	45	0,78
7	70,5	20,8	50	0,96
8	42	13	48	0,96
9	58	15	43	1,08
10	46	23	13	0,22
11	75	25,86	77	3,17

Os resultados experimentais foram analisados estatisticamente, como mostra a Tabela II-11, para o percentual de remoção de sulfeto, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e fenol, já para o consumo energético este será analisado no item II.3.3.1 junto com a análise de HPLC. Com exceção dos valores estatísticos obtidos para o sulfeto, a relação,  $F_{\text{Calculado}}/F_{\text{Tabelado}}$ , e o baixo coeficiente de correlação (R) aplicada para o percentual de remoção do N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e fenol, indica que o modelo estatístico não é satisfatoriamente aplicado nestes dois casos, devido provavelmente aos seguintes motivos: primeiro, a volatilidade destes componentes, o que deve ter influenciado nas análises; segundo, para o caso do fenol, a análise de DQO não foi apropriada, no entanto, como iremos constatar mais adiante (item II.3.3.1), sua análise por HPLC trouxe resultados

muito mais significativos. Desta forma os resultados que apresentaram uma melhor concordância com o modelo quadrático, estão relacionados apenas à remoção do sulfeto. Não apresentaremos aqui o modelo estatístico para o percentual de remoção fenol. No entanto mostraremos a superfície de resposta e o modelo matemático para N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, por entendermos que os resultados mostraram uma tendência significativa no ajuste do modelo.

Tabela II-11 – Análise estatística dos resultados.

Análise Estatística	% Remoção S <sup>2-</sup>	% Remoção	% Remoção
		N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Fenol
% de variância explicada	94	84,7	83
Coefficiente de correlação (R)	0,89	0,72	0,68
Teste F calculado	8,64	2,54	2,13
Teste F tabelado c/ 95 % de confiança	5,05	5,05	5,05
F <sub>Calculado</sub> /F <sub>Tabelado</sub>	1,71	0,5	0,42
Erro puro	2,25	1,63	6,333
Falta de ajuste	0,792	0,436	0,36218

A Figura II-9 corresponde à superfície de resposta do percentual de remoção do N-amoniacoal, onde observamos que a vazão de 200 e 404 l/h não apresentaram influência significativa sobre a remoção do N-amoniacoal, e que a vazão de 290 l/h (ponto central) teve a maior contribuição na remoção, indicando que o processo oxidativo é regido pelo aspecto cinético (maior potencial).

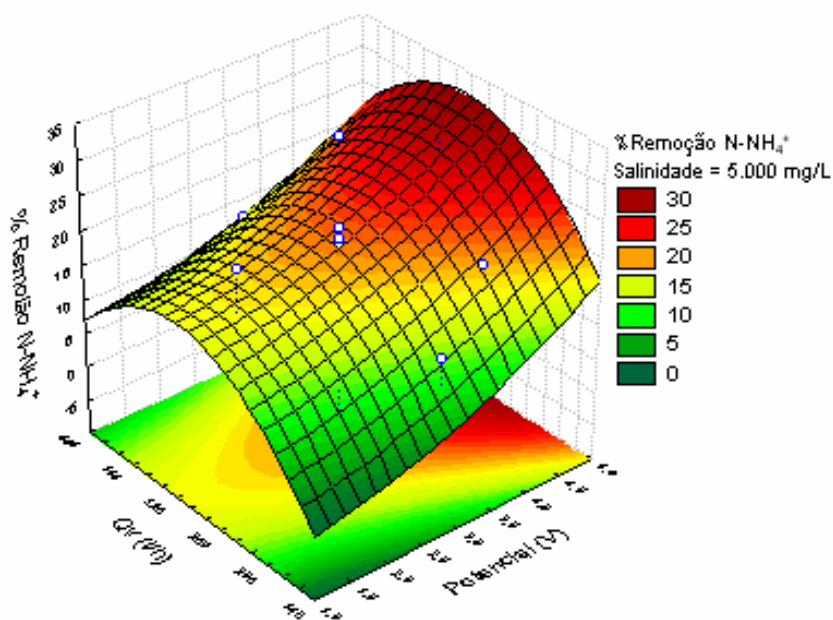


Figura II-9 - Percentual de remoção do  $\text{N-NH}_4^+$  (Potencial elétrico (V) x Vazão (l/h)).

O modelo matemático obtido a partir do programa STATISTICA 5.0, para o percentual de remoção do N-amoniacal está representado pela Equação II-16, ajustado de acordo com método dos mínimos quadrados.

$$\% \text{ de remoção do } \text{N-NH}_4^+ = 21,10 + 2,055V + 0,661V^2 + 3,803Qv - 4,553Qv^2 - 0,20VQv \quad (\text{II-22})$$

Na Figura II-10 podemos observar que a eficiência de remoção do sulfeto com o potencial aplicado de 4,4 V e vazão de 404 l/h, foi maior que 70 %. Neste caso o processo é beneficiado com o aumento da convecção (aumento de transferência de massa). Levando-se em consideração o alto potencial, esperávamos que a eficiência de remoção atingisse próximo a 100%. Acreditamos que com o aumento da produção dos gases  $\text{Cl}_2$  e  $\text{H}_2$  gerados eletroquimicamente provoquem uma redução na eficiência do processo, devido ao aumento da resistividade do meio e encobrimento da superfície eletroativa.

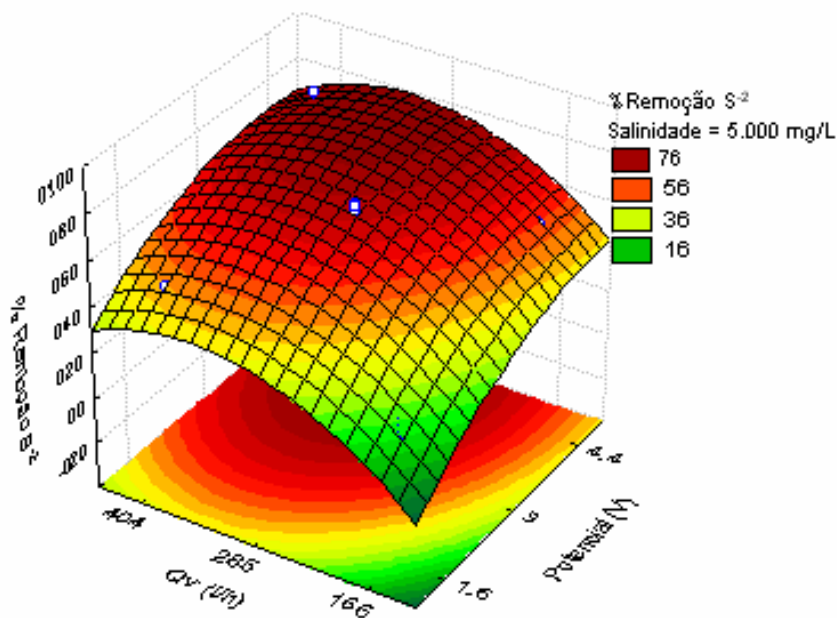


Figura II-10 - Percentual de remoção do sulfeto (Potencial elétrico (V) x Vazão (l/h)).

O modelo matemático utilizado para representar os resultados do percentual de remoção do sulfeto se ajusta bem aos resultados experimentais, comprovando que a vazão e o potencial apresentam uma contribuição significativa no processo de remoção.

$$\% \text{ de remoção do } S^{2-} = 70,50 + 12,40V - 6,7V^2 + 12Qv - 11,95Qv^2 - 1,3VQv \quad (\text{II-23})$$

### II.3.3.1 - Resultados Experimentais da Remoção do Fenol Presente no Efluente Sintético por HPLC.

A Tabela II-12 corresponde ao terceiro planejamento experimental onde analisamos a concentração do fenol no efluente sintético por HPLC. Este planejamento foi exclusivo para a análise de fenol por cromatografia líquida e só foram analisadas as variáveis, vazão volumétrica e potencial elétrico. Como variáveis respostas, tivemos o percentual de remoção de fenol e o consumo energético, podendo ser observados na tabela abaixo.

Observamos que os experimentos 3, 4 e 8 realizados com potencial de oxidação mais elevado (4 e 4,4 V), apresentaram uma maior remoção. Vale salientar que os experimentos de

número 5, 6 e 7 representam o ponto central do planejamento experimental, ou seja, eles servem como ensaios de referência que atestam a reprodutibilidade dos experimentos.

Tabela II-12 - Matriz de planejamento com configuração estrela, percentual de remoção de fenol e consumo energético de acordo com a corrente elétrica obtida experimentalmente.

<b>Exp.</b>	<b>Q<sub>v</sub> (l/h)</b>	<b>Potencial (V)</b>	<b>%Remoção do Fenol (HPLC)</b>	<b>W (kWh/m<sup>3</sup>)</b>	<b>I (A)</b>
1	220	2	32,75	0,08	0,2
2	380	2	14,78	0,08	0,2
3	380	4	88,88	2	2,5
4	200	4	94	1,9	2,4
5	290	3	19,84	0,84	1,4
6	290	3	20,9	0,84	1,4
7	290	3	24,17	0,96	1,6
<b>8</b>	<b>290</b>	<b>4,4</b>	<b>100</b>	<b>3,17</b>	<b>3,6</b>
9	166	3	16,55	0,96	1,6
10	404	3	30,5	1,08	1,8
11	290	1,6	0,64	0,08	0,2

Os resultados experimentais foram analisados estatisticamente e estão representados na tabela abaixo. O percentual de variância explicada comprova que o modelo quadrático utilizado se ajusta bem aos resultados experimentais. O coeficiente de correlação (R) obtido para as variáveis respostas, percentual de remoção de fenol e consumo energético, foi superior a 0,9, comprovando o ajuste dos dados ao modelo quadrático utilizado na análise estatística. Através da relação,  $F_{\text{Calculado}}/F_{\text{Tabelado}}$ , aplicado para a variáveis resposta consumo energético, evidencia que o modelo estatístico é altamente preditivo. Para a variável resposta percentual de remoção de fenol, o teste F utilizado explica uma quantidade significativa de variação nos valores experimentais, comprovando que o modelo empírico é significativo e preditivo.

Tabela II-13 – Análise estatística dos resultados.

Análise Estatística	% Remoção de Fenol	W (kWh/m <sup>3</sup> )
% de variância explicada	95,6	98,6
Coefficiente de correlação (R)	0,91	0,97
Teste F calculado	10,66	35,275
Teste F tabelado c/ 95 % de confiança	5,05	5,05
$F_{\text{Calculado}}/F_{\text{Tabelado}}$	2,11	7
Erro puro	5,094233	0,0048
Falta de ajuste	0,82849	0,94487

As equações mostradas a seguir, fornecidas pela análise estatística dos resultados, representam as variáveis respostas do nosso sistema experimental. Estas equações codificadas permitem identificar respostas do sistema para outros dados que não foram variados neste experimento e que estejam dentro do limite de variação estudado. Os parâmetros em negrito nas equações apresentaram maior influência sobre as variáveis respostas.

$$\% \text{ Remoção Fenol} = 20,37 + \mathbf{34,48V} - 0,42Qv + 20,14V^2 + 6,75Qv^2 + 3,21QvV \quad (\text{II-24})$$

$$W = 0,56106 + 0,000034Qv - 0,000001Qv^2 - 0,840566V + \mathbf{0,295625V^2} + 0,000278QvV \quad (\text{II-25})$$

Os principais efeitos das variáveis estudadas também foram analisados pela técnica estatística de superfície de resposta. Pode-se observar na Figura II-11 que o processo de oxidação do fenol é fortemente influenciado pelo aspecto eletrocinético e não pela contribuição convectiva (transferência de massa).

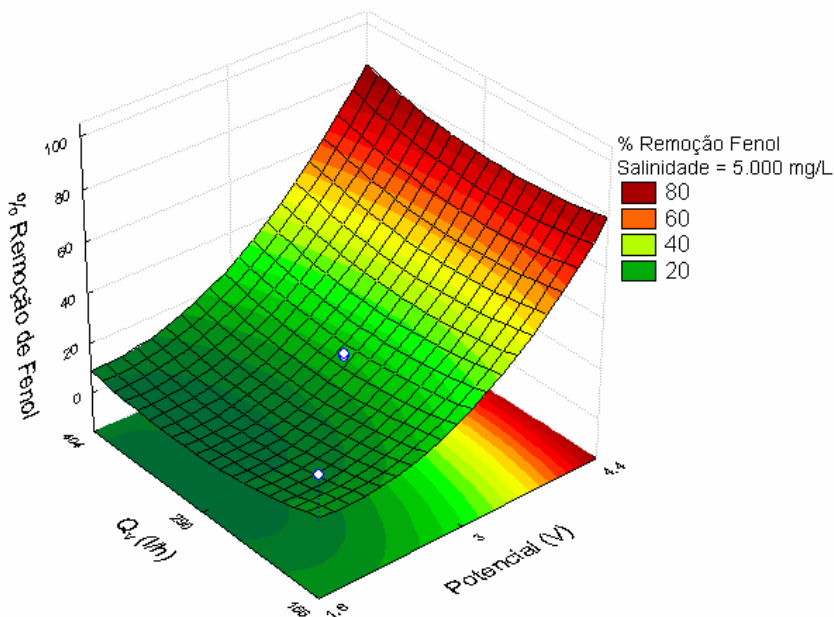


Figura II-11 - Percentual de remoção do fenol (Potencial elétrico (V) x Vazão (l/h)).

Na Figura II-12 é vista a superfície de resposta do consumo energético em função do potencial e da vazão volumétrica, respectivamente. É evidente que o potencial elétrico é o parâmetro de maior contribuição na avaliação do consumo energético.

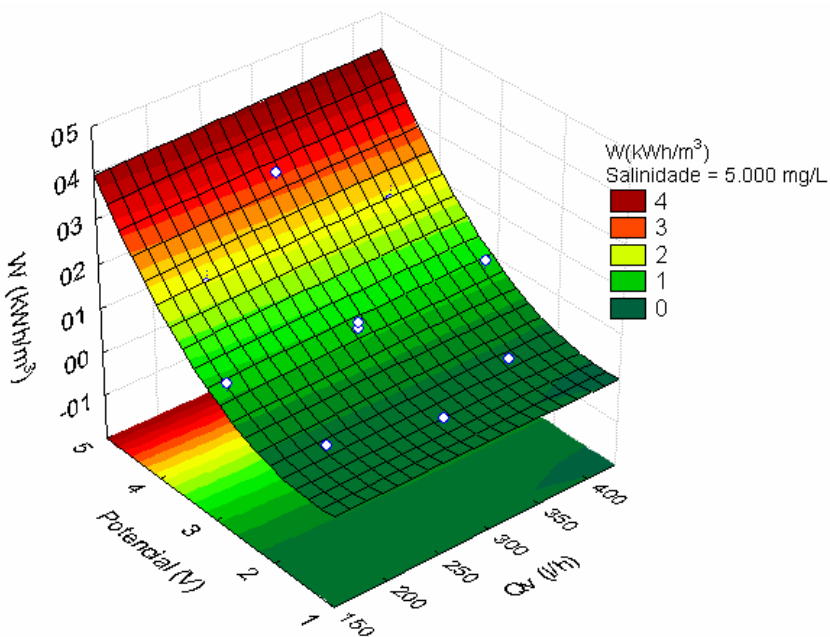


Figura II-12 - Consumo energético ( $\text{kWh/m}^3$ ) (Potencial elétrico (V) x Vazão (l/h)).



### **II.3.4 - Resultados Experimentais da Remoção do Fenol, Sulfeto e N-amoniacal Presentes no Efluente do Pólo Industrial de Guamaré/RN.**

Da análise de todos os resultados feitos com o efluente sintético, puderam-se estabelecer as condições limites para os parâmetros a serem estudados no processamento com o efluente real. Tais limites podem ser observados a seguir, como também as variáveis respostas do sistema.

Variáveis de entrada:  $Q_v = 380$  l/h;  $V = 4$  V e  $t_i = 17,5$  min.

Foi escolhido o intervalo de eletrólise de 17,5 min, porque com esse tempo foi obtido a menor incrustação nos eletrodos para uma vazão de 380 l/h, podendo ser observado no ítem de resultados e discussão no Capítulo III deste trabalho.

Variáveis respostas: % Remoção de fenol, de sulfeto e de N-amoniacal.

As variáveis de entrada utilizadas nos experimentos com efluente sintético, vazão volumétrica, potencial elétrico e intervalo de eletrólise, foram otimizadas em função dos resultados obtidos com o efluente sintético, e essas melhores condições foram aplicadas aos testes realizados com o efluente real.

Serão apresentados a seguir, resultados experimentais de percentual de remoção de fenol e sulfeto.

O percentual de remoção de sulfeto foi avaliado na forma de perfil de concentração, onde foram coletadas 6 amostras nos seguintes intervalos de tempos: 0, 24, 48, 72, 96 e 120 minutos. Conforme o esperado, a remoção de sulfeto é maior quanto maior o tempo de processamento, atingindo um valor limite de remoção em torno de 100 % para o tempo total de eletrólise, que foi de 2 horas. A Figura II-13 traz a representação do perfil de concentração de sulfeto observado nos diferentes intervalos de tempo.

Tabela II-14 – Redução da concentração de sulfeto em função do tempo de eletrólise para o efluente real.

Tempo de Eletrólise (min)	Concentração de S <sup>-2</sup> (mg/L)
0	4,2
24	2,8
48	2,7
72	2,1
96	1,7
120	0,09

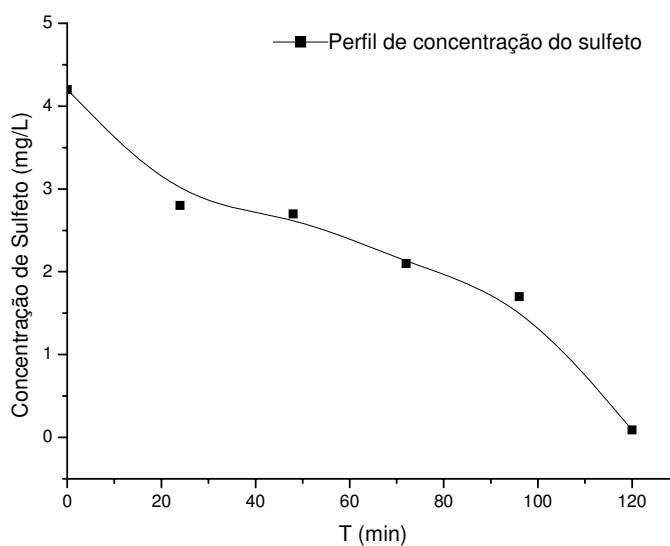


Figura II-13 - Perfil de concentração do sulfeto observado nos diferentes intervalos de tempo.

Segundo a literatura, Szpyrkowicz (2001), dois mecanismos podem ser responsáveis para a remoção do sulfeto: por oxidação direta (anódica) e na maioria por oxidação indireta (geração de Cl<sup>-</sup> na solução).

Para descrever a oxidação da maioria dos poluentes, geralmente é usado uma cinética química de primeira ordem, utilizada para modelar o processo. Conseqüentemente, podemos aplicar a seguinte equação:

$$-\frac{dC}{dt} = KC^m \quad (\text{II-26})$$

Onde: C é a concentração do sulfeto (mg/L), m é a ordem da reação, K é a constante cinética e t é o tempo (min).

A solução do modelo de primeira ordem da Equação II-21 é, portanto:

$$C = C_0 e^{-Kt} \quad (\text{II-27})$$

Sua constante cinética determinada através da relação:

$$\ln C = \ln C_0 - kt \quad (\text{II-28})$$

Conforme mostrado na Figura II-14, o perfil de concentração do sulfeto, comprova-se o modelo de primeira ordem, sendo  $k = -0,00874/\text{min}$ .

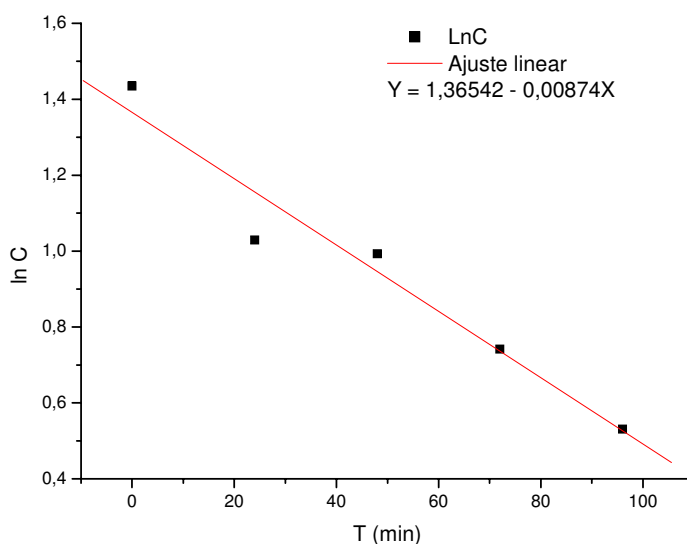


Figura II-14 - Modelo cinético de primeira ordem da variação da concentração de sulfeto no efluente real.

Como foi visto anteriormente, o reator RFA foi modelado através do estudo de transferência de massa utilizando-se o método de eletroredução do ferricianeto de potássio em meio alcalino sob regime de controle difusional, com o intuito de conhecermos a eficiência de transferência de massa relacionada às características hidrodinâmicas do reator. Como a equação matemática da reação de eletroredução do ferricianeto de potássio em meio alcalino para este estudo também é de primeira ordem, estamos relacionando os dados experimentais obtidos a partir do estudo de transferência de massa ( $K_d$ ) com os dados experimentais obtidos no estudo de eletrooxidação do sulfeto presente no efluente real. Os resultados experimentais foram relacionados ao modelo representado pela Equação II-23 correspondente ao esquema da Figura II-15.

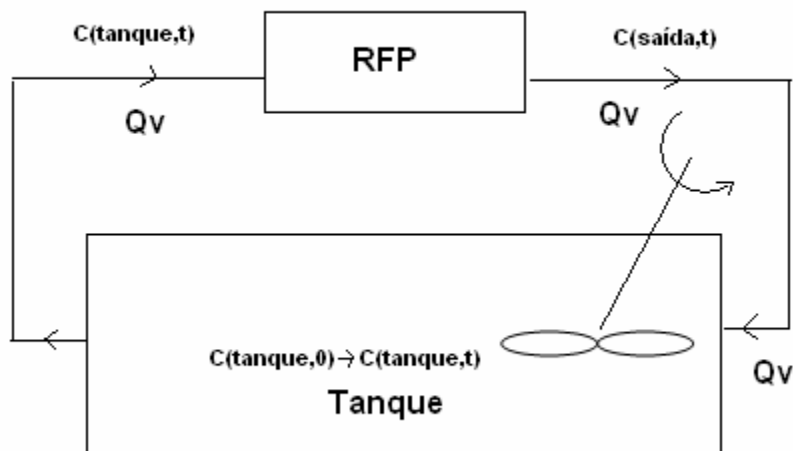


Figura II-15 - Esquema de refluxo envolvendo um reator de fluxo pistonado.

$$C(\text{tanque}, t) = C(\text{tanque}, 0) \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_T} \left[ 1 - \exp \left( -\frac{K_d A}{Q_v} \right) \right] \right\} \quad (\text{II-29})$$

Onde:  $C_{\text{tanque}}$  (4,2 mg/L) é a concentração no tanque de alimentação do reator e esta concentração é igual à concentração na saída do reator;  $\tau_T$  ( $V_r/Q_v$ ) é o tempo de residência da solução em todo o sistema;  $K_d$  (0,0001017 m/s) calculado pela Equação I-7, coeficiente médio de transferência de massa, obtido a partir do estudo de transferência de massa, conforme

mostrado na Capítulo I deste trabalho;  $A$  é a área inter-eletródica do ânodo ( $0,0007 \text{ m}^2$ ) e  $Q_v$  ( $380 \text{ l/h}$ ) é a vazão volumétrica.

A Figura II-16 mostra a relação existente entre a Equação II-23, relacionando o estudo de transferência de massa (ver Capítulo I deste trabalho) e o estudo de eletrooxidação do sulfeto realizados no reator RFA.

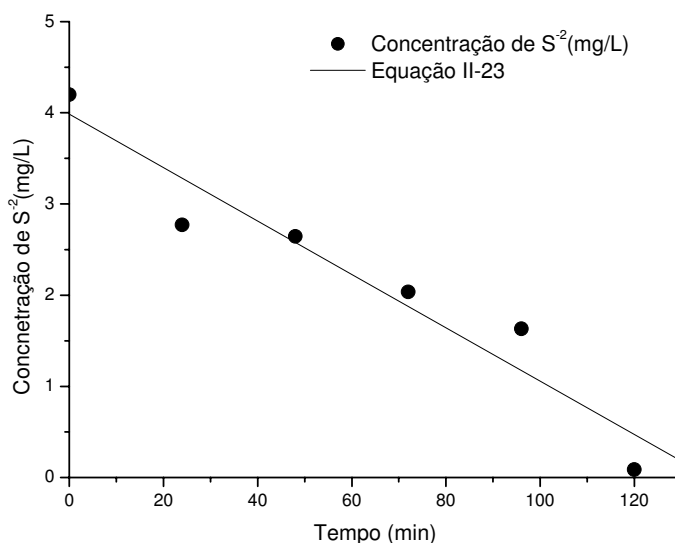


Figura II-16 - Perfil de concentração do sulfeto comparado aos dados obtidos teoricamente a partir da Equação II-23.

A substância fenol presente no efluente real foi analisado por cromatografia líquida de alta performance. Conforme esperado, a remoção do contaminante fenol para os níveis operacionais estudados de vazão ( $380 \text{ l/h}$ ), potencial ( $4 \text{ V}$ ) e intervalo de eletrólise ( $17,5 \text{ min.}$ ), a remoção foi em torno de  $100 \%$ , comportamento bem observado nos dois ensaios experimentais e mostrados na Tabela II-15.

Tabela II-15 – Percentual de remoção do fenol nas condições otimizadas de vazão e potencial elétrico.

<b>Experimentos</b>	<b>Concentração inicial (mg/L)</b>	<b>Concentração final (mg/L)</b>	<b>% Remoção de Fenol (HPLC)</b>
1	4,69	0	100
2	4,26	0	100

## II.4 - CONCLUSÕES

A primeira etapa deste trabalho corresponde à oxidação de poluentes através de um efluente sintético, e apresentamos as seguintes conclusões:

- Nos experimentos realizados sem eletrólise foi observado que o percentual de remoção de sulfeto aumenta quando se incrementa a vazão volumétrica na ordem de ordem de 15 % para a vazão de 600 l/h e 8,5 % para a vazão de 100 l/h, respectivamente;
- Os experimentos que foram realizados a potencial aplicado de 4 V, no geral, é o que apresentou melhor percentual de remoção de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>;
- No que diz respeito à vazão volumétrica na remoção do N-amoniacal, não foi encontrado influência significativa;
- A partir da análise estatística dos resultados, foi possível estabelecer um modelo matemático para o percentual de remoção do N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e percentual de remoção de sulfeto, o modelo utilizado se ajusta bem aos resultados experimentais, apresentando um coeficiente de correlação (R) de 0,92 e 0,87.

As conclusões que serão apresentadas a seguir correspondem a estudos referentes ao efluente sintético contendo o fenol.

- Os resultados do percentual de remoção do fenol quando analisado a partir da DQO, não foram significativos;

- O fenol quando analisado por HPLC foi observado que os experimentos realizados com potencial de oxidação mais elevados (4 V), em geral, apresentaram uma maior remoção;
- O consumo energético apresentou um aumento linear com o potencial de célula, o que era de se esperar;
- O percentual de remoção de sulfeto aumentou com o aumento da vazão volumétrica e com o potencial aplicado;
- Já para o N-amoniacal a remoção foi mais influenciada pelo potencial elétrico.

As conclusões seguintes referem-se aos experimentos realizados com o efluente real do Pólo Industrial de Guamaré/RN.

- O percentual de remoção de sulfeto foi avaliado na forma de perfil de concentração. A remoção de sulfeto é maior quanto maior o tempo de processamento, atingindo um valor limite de remoção em torno de 100 % para o tempo total de eletrólise, que foi de 2 horas.
- O fenol foi analisado por HPLC. Conforme esperado, a remoção dentro da faixa estudada de vazão, potencial e intervalo de eletrólise, foi em torno de 100 %, comportamento bem observado nos dois ensaios experimentais.

## **II.5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ANGELIS, D. F., CORSO, C. R., BIDÓIA, E. D., MORAES, P. B., DOMINGOS, R. N. e ROCHA-FILHO, R. C.; *Eletrólise de Resíduos Poluidores – Efluente de Uma Industria Liofilizadora de Condimentos*. Revista Química Nova, v. 21, n. 1, p. 20-24, 1998.

APHA-AWWA-WPCF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 18 th edition. Washington D. C.: American Public Health Association, 1992

BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S. and BRUNS, R. E.; *Planejamento e Otimização de Experimentos*. Editora da Unicamp, São Paulo, 1996.

BOTARI, A. e BRITO, C. da R.; Avaliação da Eficiência do Processo Eletrolítico para o Uso no Tratamento de Efluentes Industriais Petroquímicos. In: IX Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo, USP, v. 2, p. 121. 2001.

BUSO, A., GIOMO, M., BOARETTO, L., SANDONÀ, G., and PARATELLA, A.; New Electrochemical Reactor for Wastewater Treatment: Electrochemical Characterisation, Chemical Engineering and Processing, v. 36, issue 4, p. 255-260. July 1997.

COMNINELLIS C. H. and PULGARIN, C.; Anodic Oxidation of Phenol for Waste Water Treatment. Journal of Applied Electrochemistry, v. 21, p.703-708, 1991.

COMNINELLIS, C.; Traitement Electrochimique des Eaux Residuaires. Informations Chimie, n. 357, p. 109-112, 1994.

COMNINELLIS, C. E NERINE, A.; Anodic Oxidation of Phenol in the Presence of NaCl for wastewater Treatment. Journal of applied Electrochemistry, v. 25, p. 23-28, 1995.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n. 357. 17 de Março de 2005.

CROMATOGRAFIA, Um processo de Separação de Substâncias. Disponível em: <http://jacintocastanho.planetaclix.pt/cromatografia.html>. Acessado em 08 de fevereiro de 2006.

DELGADILLO, S. A. M. Tratamento Eletrolítico de Efluentes de Refinaria de Petróleo. Campinas, 1991. 166p. Tese (Doutorado em engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1991.

FERRIGNO, R.; Electrodes Interdigitées de Puisse. Departement de Chimie, Laboratoire d'Electrochimie – EPFL – Lausanne 1015 Switzerland, 1997.



FILHO, J. E. S.; Processamento Primário de Fluidos. Programa Trainees Petrobrás. RH/UC/NB. Salvador- BA, 2002.

FÓTI, G., GANDINI, D., COMNINELLIS, C. H., PERRET, A. and HAENNI, W.; Electrochemical and Solid-State Letters, v. 2, p. 228, 1999.

FRY, A. J. and BRITTON, W. E. (Eds). Topics in Organic Electrochemistry. New York: Plenum Press, p. 295, 1986.

GASPERI, A.; Caracterização e Evolução da Água da Formação Muribeca/MB. Carmópolis – Bacia Sergipe, PETROBRAS. Maio de 1996.

GREENPEACE – Critérios Técnicos para a Destruição de Estoques de Poluentes Orgânicos Persistentes. Unidade Científica da Greenpeace Internacional – ISBN: 90-73361-47-8, 1998.

HANSEN, B. R. and DAVIES, S. Review of potencial technologies for the removal of dissolved components from produced water. Transactions of the Institution of Chemical Engineers, London, v. 72, p. 176-188, 1994.

JÜTTNER, K., GALLA, U. and SCHMIEDER, H., Electrochemical Approaches to Environmental Problems in the Process Industry, Electrochimica Acta, v. 45, issues 15-16, p. 2575-2594, 2000.

LIN, S. H., SHYU, C. T. and SUN, M. C.; Saline Wastewater Treatment by Electrochemical Method. Wat. Res. v. 32, issue 4, p. 1059-1066, 1998.

LUNA, Airton José de; Estudo Cinético da Oxidação úmida Catalítica do Fenol em Um Reator a Leito de Lama. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração: Desenvolvimento de Pesquisas Regionais: Engenharia de Processos e Ambiental, Linha de Pesquisa: Reatores e Catálise, Natal/RN, Brasil, 2000.

MARCONATO, J. C., BIDÓIA, E. D. and ROCHA-FILHO, R. C.; Electrolytic Treatment of Wastewater from a Fowl Slaughterhouse Using Cast-Iron Electrodes. Bulletin of Electrochemistry, v. 14, issue 6-7, p. 228-230, 1998.

MORAES, P. B.; Aplicação do processo Eletrolítico em Efluentes de Refinaria de Petróleo e Efluente Simulado utilizando Eletrodos de Ti/TiRuO<sub>2</sub> e Eletrodos de Ferro Fundido. Instituto de Geociências e Ciências Exatas – Rio Claro São Paulo - Dissertação de Mestrado, 2000.

MUSTAFÁ, George de Souza; Reutilização de Efluentes Líquidos em Indústria Petroquímica. Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia – Dissertação de Mestrado. Disponível em: [www.teclim.ufba.br/curso/monografias/novas/dissertação\\_mestrado\\_mustafa.pdf](http://www.teclim.ufba.br/curso/monografias/novas/dissertação_mestrado_mustafa.pdf). Fevereiro de 2005.

OBLINGER, F. G., WEINTRAUB, R. L., GEALER, R. L. and BLAIS, E. J.; Ford Motor Co. Mi.; In-plant Operation of Electrolytic Cell for Oily Wastewater Treatment; Environm. Progress, v. 3, issue 1, p 1 a 5, fev. 1984.

OLIVEIRA, R. C. G. e OLIVEIRA, M. C. K.; Remoção de Contaminantes Tóxicos dos Efluentes Líquidos Oriundos da Atividade de Produção de Petróleo no Mar. Boletim Técnico PETROBRÁS, Rio de Janeiro, n. 43 (2); p. 129 – 136, abril a junho de 2000.

PÁDUA, H.B. de and MEDINA Jr., P. B., - Curso: - Águas Continentais – Bonito/MS-2004; Curso I, Caracterização, usos e monitoramento da qualidade; COMTUR/BONITO-MS. Disponível em: <http://helcias@portalbonito.com.br/> [medinajunior@terra.com.br](mailto:medinajunior@terra.com.br). Acessado em março 2004.

QUEIROZ, M. S., ABREU, E. S. V. e NETO, O. A. A.; Processo Eletrolítico Aplicado ao Tratamento de Efluentes Salinos. Rio Oil and Gás Conference held no Rio de Janeiro, Brasil, 5 a 8 outubro de 1998.

QUEIROZ, M. S., MAURO, C. A., Ribeiro, A., ABREU, E. S. V., GOMES, N. T., BARRETO, P. R. P. e SANTIAGO, V. M. J.; Uma Nova Tecnologia para Tratamento de

Efluentes da Indústria do Petróleo. 5º Congresso Brasileiro de Petróleo e Conexpo Arpel, Rio de Janeiro, 16 – 20 de outubro de 1994, Brasil.

QUEIROZ, M. S., SOUSA, A. D., SABOIA, E., GOMES, N. T. e NETO, O. A. A.; Aplicação do Processo Eletrolítico ao Tratamento de Água de Produção. Relatório DITER n. 08/96 – DITER/SEBIO, CENPES, março de 1996.

RAJESHWAR, K., IBANEZ, J. G. and SWAIN, G. M., J.; Journal of applied Electrochemistry, n. 24, p. 1077, 1994.

RAJESHWAR, K and IBANEZ, J. G.; Environmental Electrochemistry. Fundamentals and Appli - Cations in Pollution Abatment, Academic Press, 1997.

RAJKUMAR, D. and PALANIVELU, K.; Electrochemical Treatment of Industrial Wastewater. Journal of Hazardous Materials, B113, p. 123-129, 2004.

ROCHA – FILHO, R. C. Eletroquímica e a Detecção, Quantificação e Remoção (ou Destruição) de Poluentes. In: BIDÓIA, E. D., AVACA, L. A., BERTAZZOLI. R., ROCHA-FILHO, R. C., MACHADO, S. A . Eletroquímica e Meio Ambiente: Sociedade Brasileira de Química, s.p. (apostilha do curso realizada durante a 22ª reunião anual da SBQ). Poços de Caldas, 1999.

SANTOS, M. R. G.; Dissertação de Mestrado Apresentada a Universidade Federal de Alagoas, Centro de Ciências Exatas e Naturais do Departamento de Química – Curso de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, sob o Título: Eletroquímica: uma alternativa no tratamento de efluentes da industria de petróleo. Estudo sobre Ânodos Dimensionalmente Estáveis. Maceió, dezembro de 2001.

SANTOS, M. A. Tratamento Eletrolítico de Águas Residuárias de Petróleo Utilizando Eletrodos de Alumínio. Revista Brasileira de Ecologia, v.1, n.1, p. 50-53, 1997.

SARACCO, G., SOLARINO, L., AIGOTTI, R., SPECCHIA, V. and MAJA, M.; Electrochemical Oxidation of Organic Pollutants at Low Electrolyte Concentrations. *Electrochimica Acta*, v. 46, p. 373-380, 2000.

SAWYER, C. N., McCARTY, P. L. and PARKIN, G. F.; *Chemistry for Environmental Engineering*. 4ª Edição, USA: McGRAW Hill Company, 1994.

SILVA, A. C. L., WILL, I. B. S., e FILHO, O. B.; *Aplicação do Processo Eletroquímico na Remoção de Matéria Orgânica e de Corantes de Efluentes Industriais*. VI SHMMT/XVIII ENTMME. Rio de Janeiro, Brasil, 2001

SILVA, S. A. e OLIVEIRA, R.; *Manual de Análises Físico-Químicas de Águas de Abastecimento e Residuárias*. Campina Grande – Paraíba, Brasil, 2001.

SZPYRKOWICZ, L., GEOFFREY, H. K., SANTOSH, N. K. and DE FAVERI, M.; Performance of electrochemical reactor for treatment of tannery wastewaters, *Chemical Engineering Science*, v. 56, issue 4, p. 1579-1586. February 2001.

SZPYRKOWICZ, L., JUZZOLINO, C., DANIELE, S. and DE FAVERI, M.; Electrochemical destruction of thiourea dioxide in an undivided parallel plate electrodes batch reactor, *Catalysis Today*, v. 66, issues 2-4, p. 519-527. March 2001.

SZPYRKOWICZ, L., NAUMCZYK, J. and ZILIO-GRANDI, F.; Electrochemical treatment of tannery wastewater using Ti/Pt and Ti/Pt/Ir electrodes. *Water Research*, v. 29, n. 2, p. 517-524, 1995.

Teleeducação Cromatografia. Disponível em: <http://www.tele.ed.nom.br/croma0p.html>. Acessado em 08 de fevereiro de 2006.

THOMAS, J. E.; *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2001.

WALSH, F. and TRINDAD, P.; Expression for Electrochemical Reactors which operate under mass transport controlled reaction conditions, part I: Batch Reactor, PFR and CSTR, Int. J. Engng. Ed n. 6, v. 14, p. 41-441, 1998.

WIENDL, W. G.; Eletrólise em Resíduo com óleo Solúvel. Trabalho desenvolvido no Laboratório de Resíduos Industriais do Estec - Unicamp, São Paulo, 1994.

WIENDL, W. G.; Processos Eletrolíticos no Tratamento de Esgotos Sanitários. ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 368 p. Rio de Janeiro, 1998.

*Capítulo III – Estudo da incrustação catódica*

---

### III.1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

#### III.1.1 - Caracterização de Uma Água Incrustante

As considerações termodinâmicas são incapazes de prever se uma água apresenta características de provocar incrustação, assim é necessário fazer um estudo dos aspectos cinéticos e da textura dos depósitos formados (Rosset, 1992). Diversos métodos foram propostos: um método eletroquímico por cronoamperometria com potencial imposto; caracterização dos depósitos de carbonato de cálcio pela disposição dos diagramas de impedância; determinação da quantidade de carbonato de cálcio precipitado nas soluções fazendo uma microscopia eletrônica de varredura ou utilizando um analisador de imagens; a medida do coeficiente de troca de calor do carbonato de cálcio precipitado por uma sonda adequada.

O método de cronoamperometria com potencial imposto também é denominado de “teste de incrustação acelerada”, este método foi proposto no ano de 1985 por Ledion, por Leroy e por Labbé (Rosset, 1992). Foi assunto de um estudo de parâmetros que interferem no processo eletroquímico. Baseava-se no seguinte procedimento: impõem-se em um eletrodo de aço inoxidável, por exemplo, um potencial suficientemente redutor de modo que os íons  $\text{OH}^-$  fossem produzidos na vizinhança do eletrodo pela redução do oxigênio dissolvido. Foi observado a precipitação do carbonato de cálcio na superfície do eletrodo, este depósito pode ser aderente ou pouco aderente (incrustante) de acordo com a natureza da água estudada. Este depósito isolante cria uma sobretensão para a reação eletroquímica de redução da molécula de água (Rosset, 1992). O potencial de incrustação pode ser determinado através da voltametria cíclica, como mostra a figura abaixo. Inicialmente se faz uma varredura para os potenciais negativos, e em seguida para os potenciais positivos e mede-se a intensidade de corrente catódica. Na Figura III- 2 podemos observar que a incrustação ocorre em torno de -450 a -600 mV quando a corrente catódica começa a diminuir, indicando que houve incrustação.

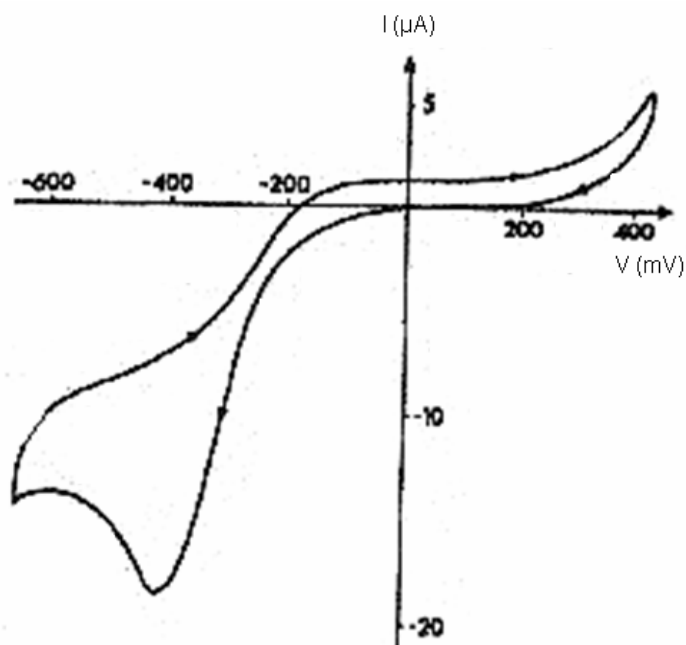


Figura III-1 - Voltamograma cíclico utilizando um eletrodo fixo de aço inoxidável.

O metal utilizado constitui um eletrodo fixo ou pode ser um eletrodo com disco rotatório do tipo EDI padrão que é mergulhado na água de estudo contido em uma célula. O eletrodo é energizado ao potencial ótimo de incrustação por meio de um potenciostato. É medida a intensidade de corrente em função do potencial. O comportamento da intensidade de corrente ao longo do tempo é representada pela Figura III-2, onde  $T_E$  é o tempo de incrustação.

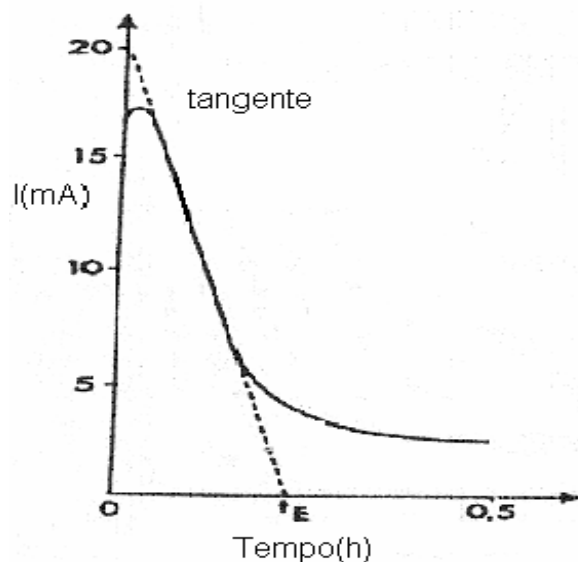


Figura III-2 - Representação gráfica de uma curva cronoamperometrica para o cálculo de  $T_E$  ( $I \times \text{Tempo}$ ).



A diminuição da corrente é devido ao revestimento progressivo do eletrodo pelos cristais dos sais presentes na água a ser analisada. O índice de incrustação é determinado pela tangente da curva cronoamperométrica, como mostra a Figura III-3, definido por:

$$i = 1000/T_E \quad (\text{III-1})$$

Onde:  $T_E$  (tempo de incrustação, hora) é determinado por uma tangente à curva de corrente em função do tempo de eletrólise obtida durante o ensaio cronoamperométrico, e representa o instante em que a corrente se torna constante, indicando que não está mais ocorrendo depósito de material incrustante sobre a superfície do eletrodo (Rosset, 1992).

Segundo Rosset (1992) é possível classificar uma água de acordo com o índice de incrustação ( $i$ ):

- Água extremamente incrustante:  $100 < i < 1000$
- Água incrustante:  $15 < i < 100$
- Água moderadamente incrustante:  $5 < i < 15$
- Água pouco incrustante:  $0,5 < i < 5$

### III.1.2 - Incrustação Catódica

O rendimento do processo eletroquímico pode ficar consideravelmente comprometido através da incrustação nos eletrodos, em decorrência da alta concentração de íons como magnésio, cálcio e bário presentes no efluente. A deposição leva a redução da corrente elétrica, se mantida a mesma voltagem, ou a exigência de uma maior tensão para manter a mesma corrente. Este efeito negativo é especialmente observado se o efluente contiver íons precipitáveis em meio alcalino (que se forma junto ao cátodo durante a geração de hidrogênio, sobrando uma hidroxila), como é o caso de magnésio e cálcio, que levarão a precipitação de hidróxido de magnésio e carbonato de cálcio (Queiroz *et al.*, 1996).

Durante a eletrólise em meio aquoso, é comum a formação de precipitados sobre o cátodo que submetidos à análise constatarem a presença de metais, óxidos e hidróxidos. Este resultado é coerente com a teoria da eletroquímica que prevê a possibilidade de remoção de

íons metálicos de um meio por deposição sobre uma placa negativamente carregada e com baixa solubilidade de alguns óxidos e hidróxidos em meio básico. O meio básico forma-se junto ao cátodo devido a geração de hidroxila durante a eletrólise. A precipitação de carbonato também pode ser impulsionada pela geração de  $\text{CO}_2$  a partir da oxidação de matéria orgânica presente no efluente (Queiroz *et al.*, 1996).

Pesquisadores do CENPES-PETROBRAS utilizaram alguns procedimentos para amenizar problema de incrustação nos eletrodos, como: inversão de polaridade, lavagem ácida dos eletrodos, pré tratamento do efluente com elevação do pH e raspagem dos eletrodos. No entanto, nenhum deles resolveu satisfatoriamente o problema das incrustações, pois nestes casos havia a necessidade de parada operacional prolongada do sistema para manutenção, elevação dos custos operacionais entre outros inconvenientes.

Ledion (2002) fez um estudo dos diversos métodos utilizados nos últimos 20 anos sobre a incrustação eletródica. Neste artigo foram revisados todos os métodos, baseado em princípios científicos sérios. Foram estudados os seguintes métodos: cronoamperometria, cronoeletrogravimetria e impedanciometria eletroquímica. Os mesmos estão baseados sobre o princípio da redução do oxigênio dissolvido na água sob a polarização de um eletrodo metálico a um potencial suficientemente negativo. Entre os métodos não eletroquímicos, podemos citar: o método de pH crítico, dois métodos térmicos, um método de evaporação, o método de LCGE, o método do controle rápido de precipitação, um método de incrustação sobre polímero e um método contínuo em tubos. Todos estes métodos apresentam vantagens e limitações, sua complementaridade é frequentemente útil logo que se deseja tratar um problema real de incrustação. No entanto, as técnicas mais recentes foram desenvolvidas levando-se em consideração os inconvenientes dos métodos anteriores, e se possível tentar evita-los. Consequentemente pode-se afirmar que os métodos em polímeros e em tubos como também a precipitação rápida controlada (RCP) permite trabalhar em condições termodinâmicas realmente realizáveis, caso as mesmas permitam incrustar com fator de sobre saturação inferior a 40. Desta forma, as condições experimentais destes três métodos apresentam domínio sobre a incrustação e não sobre a precipitação homogênea. Assim, o estudo dos diversos métodos de tratamentos anti-incrustantes propostos tornam-se realmente possíveis e de maneira muito pertinente.

Os principais fatores que influenciam na formação de incrustação:

- Temperatura;
- pH;
- Velocidade de escoamento da água;
- Presença de agentes incrustantes e corrosivos tais como: carbonatos, dureza (Ca ou Mg), cloretos, ferro, silicatos, gases dissolvidos (O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>).

Incrustação é uma camada não uniforme de sais, óxidos e hidróxidos sobre a superfície metálica.

### **III.2 - MATERIAIS E MÉTODO**

Esse estudo é referente ao estudo da incrustação catódica causada a partir da eletrólise de poluentes da indústria de petróleo, em especial efluentes de água de produção.

Um dos motivos que despertou o interesse desse estudo sobre a incrustação catódica, além de relatos de pesquisadores normalmente encontrados na literatura, foi um curso sobre ‘Impactos Ambientais de Processos Eletrolíticos ao Tratamento de Efluentes’, realizado aqui na UFCG/2002 ministrado pelo engenheiro da Petrobrás Mozart Schmitt de Queiroz. O mesmo também é pesquisador do CENPES/Petrobrás na linha de pesquisa de eletroquímica e relatou algumas dificuldades encontradas nas pesquisas desenvolvidas sob sua colaboração, e que investigou alguns procedimentos para amenizar a incrustação catódica, porém não apresentaram resultados significativos, como: inversão de polaridade, lavagem ácida, controle de pH e raspagem.

Esta discussão serviu para orientar o trabalho que venho desenvolvendo no sentido de procurarmos investigar uma solução para os problemas apontados pelo mesmo, ou seja, passaremos a estudar também o problema da incrustação eletródica que diminui consideravelmente o rendimento do processo.

### III.2.1 - Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica constitui, talvez, a técnica eletroanalítica disponível mais efetiva e versátil para estudar os processos no eletrodo. Ela permite investigar rapidamente, partindo de uma experiência, os processos de oxidação e redução. O referido método proporciona uma maneira rápida para obter boas estimativas dos potenciais de redução, das constantes de formação e, algumas vezes, conhecer o número de elétrons transferidos por substâncias ativas do reagente e constantes de velocidade (Prasad, 1996).

### III.2.2 - Princípios da Voltametria por Sensores

A voltametria por sensores possui a função de medir a resposta da corrente como uma função do potencial aplicado ou a resposta do potencial como uma função da corrente aplicada. Um dos casos da voltametria por sensores é a amperometria, onde um potencial fixo é aplicado e uma corrente é registrada. O registro da corrente como uma função do tempo (cronoamperometria) pode oferecer informações importantes e proveitosas tanto quanto o registro da passagem de carga (coulometria ou cronocoulometria). Para este propósito é necessário que as espécies de interesse sejam eletroativas, que o material eletródico possua um razoável potencial e não se dissolva e que não ocorra decomposição do eletrólito.

O material utilizado na voltametria é bem mais complexo do que a da potenciometria por sensores. Para o controle do potencial aplicado e da corrente registrada no eletrodo de trabalho (ou passagem de carga) um potenciostato é necessário, pois a maior parte das técnicas voltamétricas eletroanalíticas são baseadas no controle do potencial. O circuito elétrico permite a passagem da corrente entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar. O eletrodo de referência é utilizado no sistema de três eletrodos para o controle do potencial no eletrodo de trabalho e das reações que podem ocorrer sobre o mesmo. No caso de microeletrodos a corrente é muito pequena e não ocorre perturbação no potencial do eletrodo de referência, então desta maneira certamente um fio de platina pode ser utilizado como eletrodo de referência em situação particular. Nos casos em que a impedância é pequena, eletrodos de referência são utilizados de modo a regular a corrente que percorre o sistema, de maneira que as atividades das espécies em solução permaneçam inalteradas. A Figura III-1 ilustra a

montagem experimental de uma célula eletrolítica com três eletrodos e que usualmente é utilizada na voltametria por sensores.

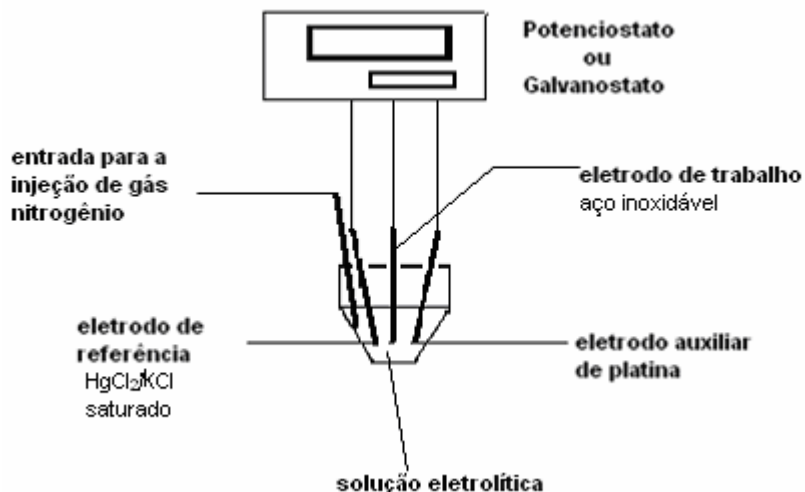


Figura III-3 - Esquema experimental de uma célula eletrolítica para o estudo de voltametria.

### III.2.3 – Eletrodos utilizados

No reator de fluxo ascendente, RFA, para o estudo experimental deste trabalho, utilizou-se eletrodos de aço inoxidável e DSA<sup>®</sup> (3664 – De Nora) expandido.

A dimensão da placa utilizada como eletrodo, aço inoxidável e de DSA<sup>®</sup> expandido, apresentavam mesmo tamanho cujas dimensões foram:

$$L_a = 155 \text{ mm e } l_a = 40 \text{ mm}$$

Onde:

$L_a$  é o comprimento e  $l_a$  é a largura do eletrodo.

Como eletrodo de referência, utilizamos um eletrodo de calomelano, o qual foi colocado na parte superior do reator próximo aos eletrodos (HgCl<sub>2</sub>/KCl saturado).

### III.2.4 - Reator de Fluxo Ascendente Utilizado Para o Estudo de Incrustação Catódica.

Em função dos resultados obtidos experimentalmente na primeira etapa deste trabalho, através do estudo de transferência de massa, chegamos à conclusão que o reator RFA era o mais indicado para o estudo da oxidação de poluentes da água de produção da indústria de petróleo. O RFA operava com uma única célula, agora está constituída por 5 pares de eletrodos incluindo eletrodos expandidos de DSA<sup>®</sup> e aço-inoxidável, como mostra a Figura III-4.

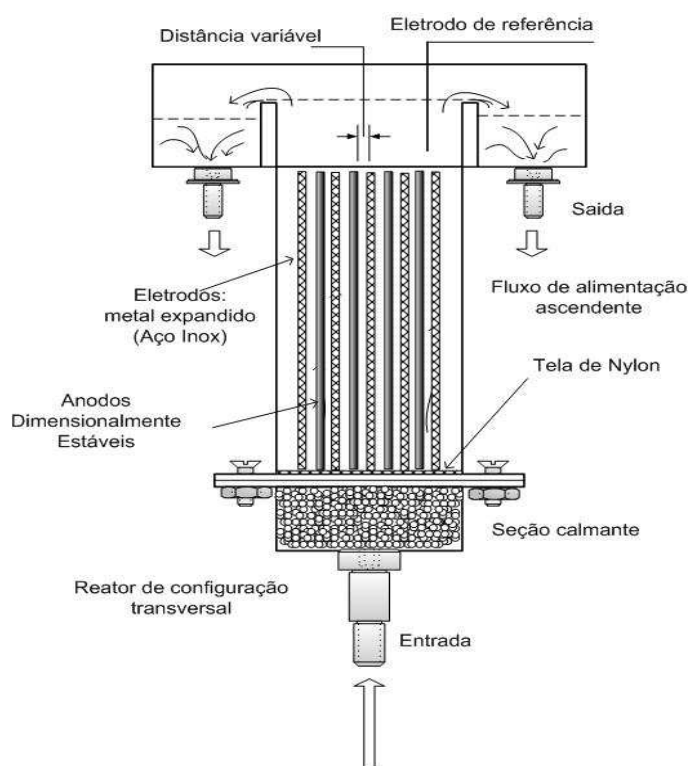


Figura III-4 - Reator de fluxo ascendente operando com 6 células eletrolíticas.

### III.2.5 - Preparação do Efluente Sintético.

Devido ao fato dos efluentes da indústria de petróleo variar amplamente em composição de substâncias que o compõem, simulou-se um efluente com base em análises de compostos presentes nos efluentes geralmente encontrados. O efluente sintético foi preparado

a partir de resultados de análises experimentais realizadas no efluente da Unidade de Processamento de Fluidos da Petrobrás localizada em Guamaré (RN) no ano de 2002. Com base nesses dados experimentais preparamos um efluente sintético contendo substâncias poluentes, apresentando a seguinte composição:

- $\text{Ca}^{2+}$  – 130 mg/L;
- $\text{Mg}^{2+}$  – 20 mg/L;
- $\text{NH}_4^+$  – 100 mg/L;
- $\text{S}^{2-}$  – 30 mg/L;
- NaCl – (3.000, 9.000 e 15.000 mg/L);
- Como representante da substância orgânica presente no efluente sintético utilizamos o fenol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ) com concentração de 10 mg/L, por ser um poluente comumente encontrado em efluentes da indústria do petróleo.

Antes de darmos início ao processo eletrolítico era coletada uma amostra contendo, aproximadamente, 250 ml da solução preparada (amostra 1) a qual seria caracterizada através de análises físico-químicas com o objetivo de sabermos a concentração inicial das substâncias presentes na solução. Após 2 horas de eletrólise, ou seja, no final do processo eletrolítico, coletávamos novamente 250 ml da solução (amostra 2) e realizávamos, novamente, às análises físico-químicas para sabermos a concentração final do nosso efluente sintético.

As análises realizadas neste processo e a metodologia utilizada estão descritas a seguir:

- Análise de Cálcio – Método titulométrico com EDTA, APHA, 1995;
- Análise de Magnésio - Método titulométrico, APHA, 1995;
- Análise de Carbonato - Método titulométrico, RICHARDS, 1954;
- Análise de Bicarbonato - Método titulométrico, RICHARDS, 1954;
- Análise de Dureza em  $\text{CaCO}_3$  – Método titulométrico com EDTA, APHA, 1995;
- Análise de Cronoamperometria – Com potencial imposto, ROSSET, 1992;

- Análise de pH - Medidor de pH (precisão de 0,01 unidades de pH).

Para cada ensaio experimental realizado o reator era lavado com água de torneira e com uma solução de ácido clorídrico de concentração 5% e em seguida enxaguado com água destilada, com o objetivo de remover sais incrustantes e impurezas, que possivelmente contaminariam os futuros experimentos.

### III.2.6 - Planejamento Experimental

O método de planejamento experimental por análise de superfície teve como princípio a técnica de planejamento fatorial, cujo objetivo básico foi de relacionar empiricamente as variáveis dependentes (resposta), com as variáveis independentes (variáveis de entrada), em nosso caso, vazão volumétrica (l/h), potencial aplicado (V), salinidade do efluente (mg/L) e intervalo de eletrólise (min).

O planejamento experimental que está representado na Tabela III-1 corresponde à fase inicial da pesquisa, onde a matriz de planejamento é do tipo fatorial  $2^4$ , mais três repetições do ponto central.

Tabela III-1 – Matriz de planejamento:  $2^4$ (fatorial) + 3(ponto central) = 19 experimentos.

Experimentos	$Q_v$ (l/h)	Potencial (V)	Salinidade (mg/L)	Intervalo de eletrólise (min)	Ordem dos Experimentos
1	-1 (100)	-1 (2)	-1 (3.000)	-1 (10)	4
2	+1 (600)	-1 (2)	-1 (3.000)	-1 (10)	17
3	-1 (100)	+1 (4)	-1 (3.000)	-1 (10)	13
4	+1 (600)	+1 (4)	-1 (3.000)	-1 (10)	12
5	-1 (100)	-1 (2)	+1 (15.000)	-1 (10)	9
6	+1 (600)	-1 (2)	+1 (15.000)	-1 (10)	1
7	-1 (100)	+1 (4)	+1 (15.000)	-1 (10)	3
8	+1 (600)	+1 (4)	+1 (15.000)	-1 (10)	15



9	-1 (100)	-1 (2)	-1 (3.000)	+1 (60)	8
10	+ (600)	-1 (2)	-1 (3.000)	+1 (60)	5
11	-1 (100)	+1 (4)	-1 (3.000)	+1 (60)	16
12	+1 (600)	+1 (4)	-1 (3.000)	+1 (60)	11
13	-1 (100)	-1 (2)	+1 (15.000)	+1 (60)	7
14	+1 (600)	-1 (2)	+1 (15.000)	+1 (60)	10
15	-1 (100)	+1 (4)	+1 (15.000)	+1 (60)	6
16	+1 (600)	+1 (4)	+1 (15.000)	+1 (60)	14
17	0 (350)	0 (3)	0 (9.000)	0 (35)	2
18	0 (350)	0 (3)	0 (9.000)	0 (35)	18
19	0 (350)	0 (3)	0 (9.000)	0 (35)	19

A última coluna da Tabela III-1 representa a aleatoriedade dos experimentos. Foi feito um sorteio dos mesmos objetivando o uso do planejamento experimental.

O planejamento experimental referente a Tabela III-2 corresponde aos experimentos que foram operados com potencial constante de 3 V, ou seja no ponto central. E também porque com o potencial de 4 V, há um aumento significativo no consumo energético, esta confirmação pode ser observada no Capítulo II, deste trabalho.

Tabela III-2 – Planejamento experimental  $2^3 + 3$  (repetição do ponto central) = 11 experimentos e resultados experimentais.

Exp.	$Q_v$ (l/h)	Salinidade (mg/L)	Intervalo de eletrólise (min)
1	-1(100)	-1(3.000)	-1(10)
2	+1(600)	-1(3.000)	-1(10)
3	-1(100)	+1(15.000)	+1(20)
4	+1(600)	+1(15.000)	+1(20)
5	-1(100)	-1(3.000)	-1(10)
6	+1(600)	-1(3.000)	-1(10)
7	-1(100)	+1(15.000)	+1(20)

8	+ 1(600)	+1(15.000)	+1(20)
9	0(350)	0(9.000)	0(15)
10	0(350)	0(9.000)	0(15)
11	0(350)	0(9.000)	0(15)

A Tabela III-3 corresponde ao terceiro planejamento experimental onde iremos adicionar ao efluente sintético a substância fenol. Como trabalhamos em concordância com o estudo da oxidação de poluentes, referente ao Capítulo II deste trabalho, foi observado experimentalmente que a salinidade de 5.000 mg/L para o nosso processo são suficientes para a geração de hipoclorito e oxidação das substâncias poluentes presentes no efluente em estudo. Sendo assim, optamos por trabalhar com salinidade constante.

Tabela III-3 – Matriz de planejamento:  $2^3$ (fatorial) + 3(ponto central) = 11 experimentos.

Experimentos	Q <sub>v</sub> (l/h)	Intervalo de eletrólise	Potencial
		(min)	(V)
1	-1 (200)	-1 (10)	-1(2)
2	+1 (380)	-1 (10)	- (2)
3	-1 (200)	+1 (25)	- (2)
4	+1 (380)	+1 (25)	- (2)
5	-1 (200)	-1 (10)	+ (4)
6	+1 (380)	-1 (10)	+ (4)
7	-1 (200)	+1 (25)	+ (4)
8	+1 (380)	+1 (25)	+ (4)
9	0 (290)	0 (17,5)	0 (3)
10	0 (290)	0 (17,5)	0 (3)
11	0 (290)	0 (17,5)	0 (3)

### III.2.7 - Eletrólise Controlada

Com o intuito de investigarmos a diminuição da incrustação catódica sem a necessidade de interrompermos o processo eletrolítico, foi investigado o procedimento de eletrólise controlada. A mesma foi monitorada a partir de um equipamento construído para esta finalidade e denominado de temporizador, podendo ser observado na Figura III-5.



Figura III-5 - Equipamento utilizado como temporizador.

Os ensaios experimentais foram realizados através de uma eletrólise controlada, que consiste na aplicação de uma função de onda quadrada como mostra a Figura III-6, onde temos picos energizados com tempos estabelecidos e após este tempo era provocada uma interrupção na passagem da corrente elétrica com o intuito de remover dos eletrodos os possíveis sais incrustantes. O tempo (considerando o potencial de circuito aberto)  $t_0$  foi ajustado em 57 segundos (menor tempo conseguido com o temporizador), e  $t$  o intervalo de eletrolise que variou de 10, 35 e 60 minutos. O tempo total de eletrolise em todos os experimentos foi de 120 minutos. A temperatura do sistema foi mantida a 30°C e o seu controle foi feito por um termostato.

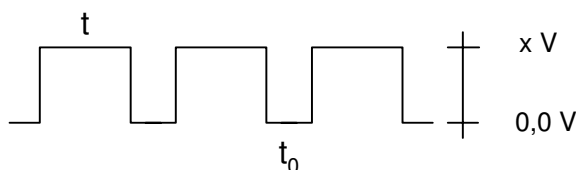


Figura III-6 - Esquema do potencial elétrico por onda quadrática.

Os eletrodos utilizados nos ensaios de cronoamperometria foram: aço inoxidável como eletrodo de trabalho (cátodo), fio de níquel (ânodo) de diâmetro 0,5 mm como eletrodo auxiliar e calomelano ( $\text{HgCl}_2/\text{KCl}$  saturado) como eletrodo de referência. A área eletroquimicamente ativa do eletrodo de aço inoxidável 316 é de  $1,766 \text{ cm}^2$ . Vale salientar que o eletrodo de trabalho, no intervalo de um experimento para outro, sempre foi polido e submetido a lavagem com ultra-som para remover possíveis íons incrustantes aderidos a superfície.

### **III.2.8 - Estudo do Potencial de Incrustação na Solução Sintética.**

Para determinar o teor de substâncias incrustantes, bem como o índice de incrustação do efluente a ser tratado, faz-se necessário a utilização de técnicas que possam fornecer estas informações. O método utilizado nos ensaios experimentais para determinar o índice de incrustação foi o método eletroquímico por cronoamperometria com potencial imposto.

A cronoamperometria foi realizada durante um intervalo de tempo de 10 minutos. Com o auxílio do gerador de função realizávamos três ciclos para aumentar a precisão dos resultados. Esse estudo foi realizado com as amostras do efluente antes da eletrólise e após a eletrólise. A Figura III-7 representa o equipamento experimental utilizado nos ensaios de cronoamperometria.

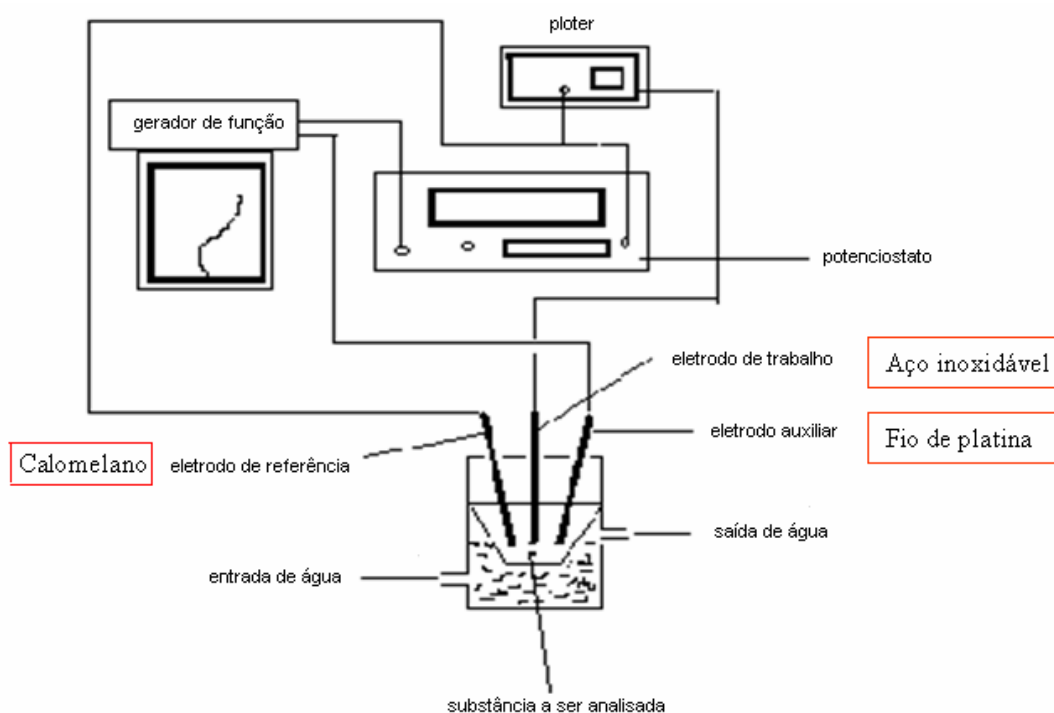


Figura III-7 - Montagem experimental dos ensaios de cronoamperometria.

A avaliação da incrustação sobre os eletrodos foi determinada indiretamente medindo-se o índice de incrustação relativo da solução ( $I_R$ ), por cronoamperometria, como mostra a Equação III-2. Para isto foi estabelecido o seguinte critério para  $I_R \cong 1$ , não houve praticamente nenhuma incrustação catódica. Para  $I_R > 1$ , significa dizer que a diminuição do índice de incrustação da solução foi provocada pela deposição de hidróxidos de cálcio, magnésio etc. sobre o eletrodo.

$$I_R = i_i/i_f \quad (\text{III-2})$$

Onde:  $i_f$  corresponde ao índice de incrustação final determinado cronoamperometricamente (amostra 2) e  $i_i$  o índice de incrustação inicial determinado cronoamperometricamente (amostra 1).

As análises de cronoamperometria, foram realizadas no laboratório de eletroquímica da Universidade Federal de Alagoas (UFAL). O equipamento utilizado foi um potenciostato da marca PAR, modelo 273, o mesmo encontra-se ilustrado na Figura III-8.



Figura III-8 - Potenciostato utilizado nas análises de cronoamperometria.

### III.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Antes de analisarmos o efeito da incrustação catódica foi feito um estudo do potencial de incrustação na solução sintética. O mesmo foi feito através da voltametria por sensores que se baseia na resposta da corrente em função de um potencial aplicado ao sistema, ou vice versa, registrando assim o perfil de dependência entre a corrente e o potencial. A Figura III-9 é uma representação gráfica de uma voltametria cíclica. Como podemos observar, o intervalo de corrente elétrica entre  $-750$  e  $-600$  mV é praticamente constante, e que possivelmente está havendo incrustação nos eletrodos.

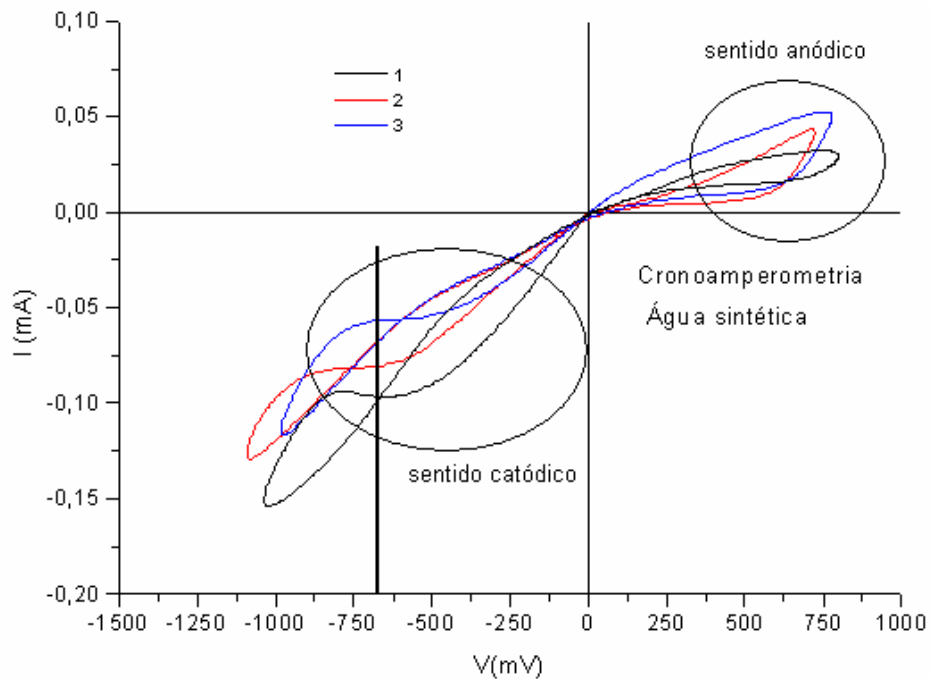


Figura III-9 - Representação da curva de voltametria cíclica.

O potencial de incrustação encontrado através da voltametria cíclica foi de  $-670$  mV, este potencial será utilizado no estudo de cronoamperometria.

Os ensaios experimentais foram realizados através de uma eletrólise controlada, que consiste na aplicação de uma função de onda quadrada como foi mostrado na Figura III-6, onde temos picos energizados com tempos estabelecidos e após este tempo era provocada uma interrupção na passagem da corrente elétrica com o intuito de remover dos eletrodos os possíveis sais incrustantes. Os resultados obtidos experimentalmente foram analisados através de técnicas físico-químicas, cronoamperometria e microscopia eletrônica de varredura.

Os resultados do índice de incrustação relativo e o consumo energético, obtidos experimentalmente estão mostrados na Tabela III-4 junto com o planejamento experimental.

Tabela III-4 – Planejamento experimental, índice de incrustação e consumo energético.

Exp.	Q <sub>v</sub> (l/h)	Potencial (V)	Salinidade (mg/L)	Intervalo de eletrólise (min)	I <sub>R</sub>	I (A)	W (kWh/m <sup>3</sup> )
1	-1(100)	-1(2)	-1(3.000)	-1(10)	1,04	0,18	0,072
2	+1(600)	-1(2)	-1(3.000)	-1 (10)	1,01	0,20	0,080
3	-1(100)	+1(4)	-1(3.000)	-1(10)	1,03	1,84	1,47
4	+1(600)	+1(4)	-1(3.000)	-1(10)	1,01	1,90	1,52
5	-1(100)	-1(2)	+1(15.000)	-1(10)	1,02	0,23	0,092
6	+1(600)	-1(2)	+1(15.000)	-1(10)	1,02	0,23	0,092
7	-1(100)	+1(4)	+1(15.000)	-1(10)	1,07	2,07	1,65
8	+1(600)	+1(4)	+1(15.000)	-1(10)	1,04	2,40	1,92
9	-1(100)	-1(2)	-1(3.000)	+1(60)	1,50	0,29	0,116
10	+ 600	-1(2)	-1(3.000)	+1(60)	1,13	0,35	0,140
11	-1(100)	+1(4)	-1(3.000)	+1(60)	1,50	6,70	5,36
12	+1(600)	+1(4)	-1(3.000)	+1(60)	1,22	7,30	5,84
13	-1(100)	-1(2)	+1(15.000)	+1(60)	1,55	0,28	0,112
14	+1(600)	-1(2)	+1(15.000)	+1(60)	1,05	0,30	0,120
15	-1(100)	+1(4)	+1(15.000)	+1(60)	1,13	9,50	7,60
16	+1(600)	+1(4)	+1(15.000)	+1(60)	1,11	10,10	8,08
17	0(350)	0(3)	0(9.000)	0(35)	1,12	0,74	0,44
18	0(350)	0(3)	0(9.000)	0(35)	1,05	0,80	0,48
19	0(350)	0(3)	0(9.000)	0(35)	1,05	0,84	0,50

A incrustação eletrodica é função da concentração de cátions presentes na solução. Se esta concentração no final do processo eletrolítico caiu, há um indício de que houve incrustação nos eletrodos.

De acordo com os resultados obtidos experimentalmente, foi observado que o índice de incrustação relativo apresentou uma maior variação nos experimentos realizados com intervalo de eletrólise de 60 minutos. Nos experimentos realizados com intervalo de eletrólise de 10



minutos o índice de incrustação relativo obtido praticamente não variou, ou seja, manteve-se próximo de um. Isto indica que quase não houve incrustação nos eletrodos de aço inoxidável após 2 horas de eletrólise.

### III.3.1 - Análise Estatística dos Resultados

Os resultados obtidos experimentalmente foram analisados estatisticamente, como mostra a Tabela III-5, para o índice de incrustação relativo e o consumo energético. Como podemos observar, através da % de variância explicada, o modelo linear utilizado se ajusta bem aos resultados experimentais com valores maiores que 85 %. A análise estatística dos resultados também nos fornece o coeficiente de correlação (R), que foi maior que 0,9, comprovando que o modelo matemático utilizado para representar os resultados do índice de incrustação relativo e o consumo energético apresentou significância estatística.

Tabela III-5 – Análise estatística dos resultados.

<b>Análise Estatística</b>	<b>Índice de incrustação relativo</b>	<b>Consumo energético</b>
% de variância explicada	86	94
Coeficiente de correlação (R)	0,93	0,97
Teste F calculado	30,8	76
Teste F tabelado c/ 95 % de confiança	3,29	3,29
$F_{\text{Calculado}}/F_{\text{Tabelado}}$	9,3	23
Erro puro	0,0016333	0,0009333
Falta de ajuste	0,68557	0,8612

Além das análises citadas na Tabela III-5, o programa STATISTICA 5.0 nos fornece uma equação descodificada, esta equação nos permite identificar a resposta do sistema para outros dados que não foram variados nestes experimentos e que estejam dentro da faixa de operação estudada.

A partir da análise estatística dos resultados, foi possível estabelecer um modelo linear para o índice de incrustação relativo e consumo energético, onde  $Q_v$  é a vazão,  $V$  é o potencial elétrico,  $S$  é a salinidade e  $t_i$  é o intervalo de eletrólise, apresentando como resposta uma função  $I_R$  (índice de incrustação relativo (Equação III-3)) ou  $W$  (consumo energético (Equação III-4)), cujos valores dos coeficientes foram obtidos a partir do programa STATISTICA 5.0. Os valores em negrito nestas equações apresentam uma maior contribuição para o modelo matemático, como mostra a Tabela III-6.

Tabela III-6 – Equações codificadas proposta pela análise estatística dos resultados.

Variáveis de resposta	Equações codificadas
<b>Índice de Incrustação relativo</b>	$I_R = \mathbf{1,14} - \mathbf{0,07}Q_v - 0,015V - 0,025S + \mathbf{0,12}t_i + 0,03Q_vV + 0,01Q_vS - \mathbf{0,07}Q_vt_i - 0,02VS - 0,02Vt_i - 0,03St_i$ (III-3)
<b>Consumo energético</b>	$W = \mathbf{1,95} + \mathbf{0,08}Q_v + \mathbf{2}V + 0,3S + \mathbf{1,8}t_i + 0,07Q_vV + 0,012Q_vS + 0,04Q_vt_i + 0,32VS + \mathbf{1,3}Vt_i + 0,25St_i$ . (III-4)

O estudo dos principais efeitos lineares de interação sobre o índice de incrustação relativo e consumo energético do sistema foi realizado por meio da metodologia de superfícies de respostas. Os gráficos de superfícies de respostas que serão mencionados a seguir expressam a eficiência do processo eletroquímico.

De acordo com os resultados obtidos experimentalmente, a partir de análises por cronoamperometria, foi observado que o índice de incrustação relativo apresentou uma maior variação nos experimentos realizados com intervalo de eletrólise de 60 minutos. Nos experimentos realizados com intervalo de eletrólise de 10 minutos o índice de incrustação relativo obtido praticamente não variou, ou seja, manteve-se próximo de um. Isto indica que quase não houve incrustação nos eletrodos de aço inoxidável, após 2 horas de eletrólise, como mostra a Figura III-8. Sendo um ponto importante na investigação da eletrólise controlada.

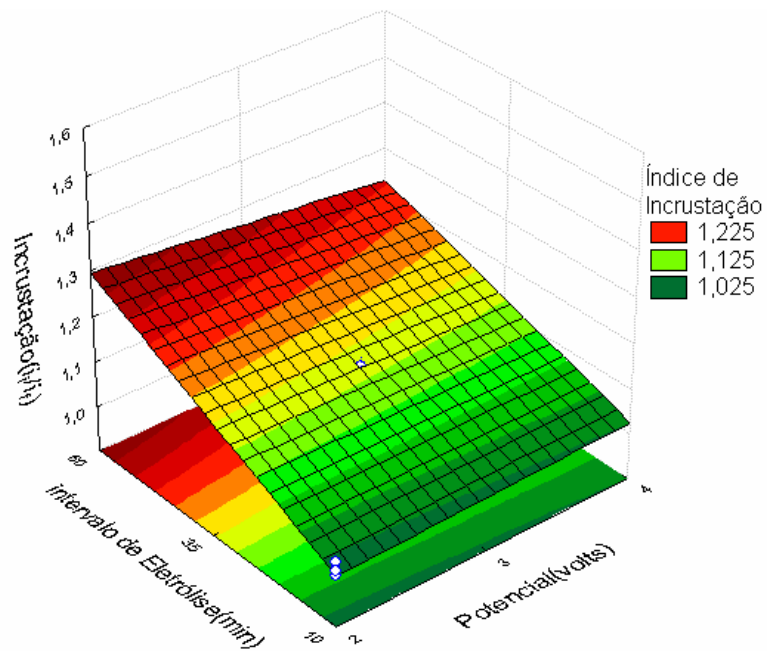


Figura III-10 - Resultados experimentais dos índices de incrustação relativos.

Os experimentos que foram realizados com potencial elétrico de 4 V e intervalo de eletrólise de 60 minutos, apresentaram maior consumo energético.

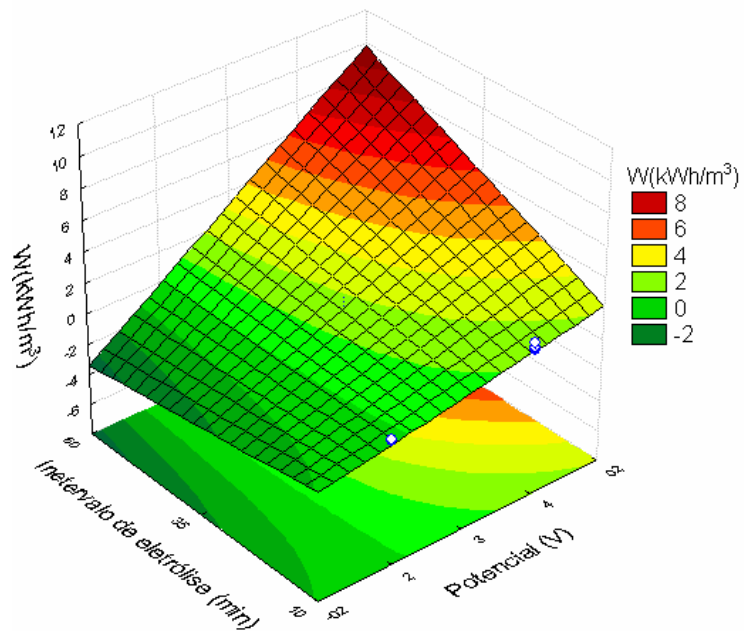


Figura III-11 - Consumo energético ( $\text{kWh/m}^3$ ) a partir da corrente elétrica obtida experimentalmente.

Na Figura III-12 está bem evidenciado a influência da vazão, ou seja, o índice relativo de incrustação aumenta com o aumento do intervalo de eletrólise e diminui com o aumento da vazão.

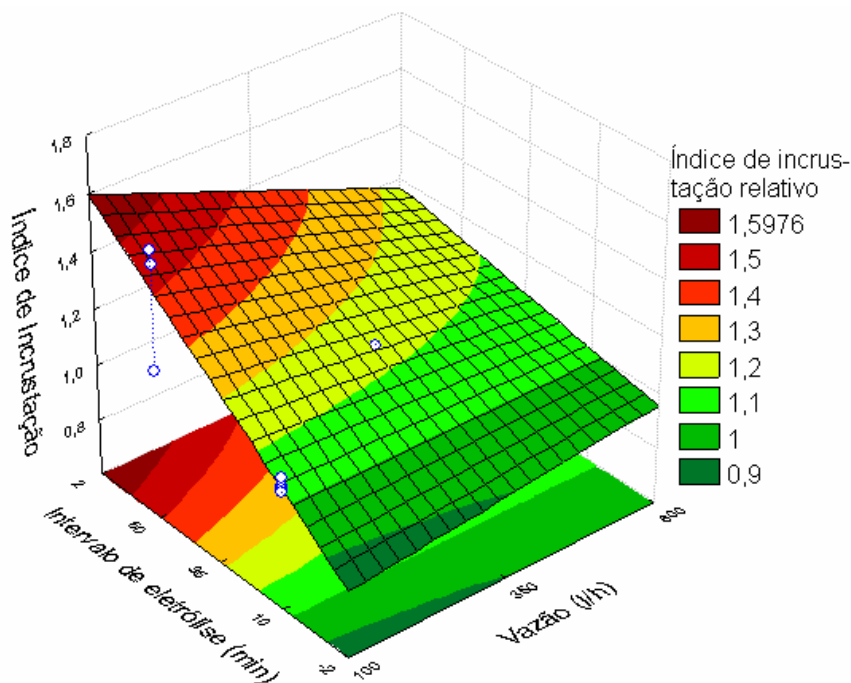


Figura III-12 – Influência da vazão no índice de incrustação relativo.

### III.3.2 - Resultados de Análises Físico-Químicas Realizadas no Efluente Sintético.

A Tabela III-7 mostra os resultados experimentais obtidos do efluente sintético de análises físico-químicas de cálcio, magnésio, carbonato, bicarbonato, cloreto, como também carbonato de cálcio e pH, antes e após o processo de eletrólise seguindo o planejamento experimental estabelecido na Tabela III-1.

Na maioria dos resultados das análises físico-químicas da amostra 2 (após duas horas de eletrólise) em relação a amostra 1 (sem eletrólise), os íons cálcio e magnésio pouco variaram em termos de concentrações finais, em especial nos experimentos para tempos de eletrólise de 10 minutos.

Em relação à análise de dureza ( $\text{CaCO}_3$ ) e alcalinidade determinada a partir das concentrações dos íons de cálcio, magnésio, carbonato e bicarbonato, observa-se que após a eletrólise, quase sempre, o efluente apresentava-se menos alcalino e com menor dureza. Esta variação foi bastante influenciada pela alta salinidade do efluente (15.000 mg/L), em especial nos experimentos para tempos de eletrólises maiores, 60 minutos.

No caso do cloro, quando se trabalhou com potenciais mais elevados, 4 V, o consumo do mesmo durante a eletrólise quase sempre foi maior, sendo este um ponto positivo, pois o cloro é responsável pela oxidação indireta de várias substâncias poluentes, elevando a eficiência do processo. Vale lembrar que o ânodo do sistema é de DSA<sup>®</sup>, e que uma das características deste eletrodo é a geração do gás  $\text{Cl}_2$ .

Segundo Queiroz *et al.*(1996), a elevação do pH no efluente diminui a incrustação no cátodo, possibilitando a precipitação de substâncias incrustantes presentes no efluente. Nos nossos ensaios experimentais não foi necessário elevarmos o pH, mesmo porque o efluente sintético apresenta pH alcalino, como mostra a tabela abaixo.

A Tabela III-7 mostra os resultados obtidos experimentalmente destes parâmetros analisados.

Tabela III-7 – Concentrações das substâncias presentes na solução sintética e valores de pH.

EXP.	$\text{Ca}^{2+}$ (mg/L)	$\text{Mg}^{2+}$ (mg/L)	$\text{CO}_3^{2-}$ (mg/L)	$\text{HCO}_3^-$ (mg/L)	$\text{CaCO}_3$ (mg/L)	$\text{Cl}^-$ (mg/L)	pH
1	156	32,76	516	178,36	399,6	2360	10,6
	126,36	26,208	30	-	370,8	1944	10,4
2	134,36	24,42	198	511,5	378	1880	10,6
	131,2	23,46	126	372	367,2	2042	10,4
3	136,0	22,24	228	75,77	383,4	2213	10,6
	134,33	18,25	192	43,26	345,6	2213	10,3
4	146,83	19,7	252	129,78	397,8	1812	10,8
	142,14	17,808	-	-	44,6	1758	10,2
	139,02	10,4	240	194,7	376,2	9858	10,7

5	134,33	15,94	-	-	358,2	9106	9,6
6	146,87	5,63	120	421,8	374,8	9438	10,7
	134,37	25,3	48	-	347,4	9391	10,3
7	121,32	24,45	258	270,4	360	9406	10,7
	120,88	24,37	180	75,7	356,4	9327	10,5
8	130,62	26,25	228	129,78	367,2	8960	10,7
	126,56	16,56	216	-	358,2	8890	10,6
9	117,20	28,43	186,00	454,24	288,00	1766,20	10,99
	112,50	18,37	150,00	324,46	282,60	1775,90	10,65
10	131,25	26,60	228,00	530,00	293,40	1935,60	10,92
	120,31	16,00	180,00	357,00	288,00	1935,60	10,69
11	124,50	27,53	207,00	387,80	389,50	1850,50	10,93
	119,00	20,51	163,50	340,50	311,70	1793,20	10,80
12	140,60	20,62	222,00	119,00	354,60	1936	10,92
	131,20	15,00	192,00	65,00	306,60	1902,30	10,68
13	136,00	24,025	264,00	10,80	348,60	8.748,77	10,92
	136,00	20,27	138,00	10,80	315,00	8.652,00	10,70
14	133,12	20,70	174,00	-	387,00	8.652,00	10,97
	130,70	10,00	144,00	32,40	324,00	8.845,50	10,80
15	132,80	21,25	258,00	97,33	370,20	8.792,30	10,92
	129,70	13,17	248,00	32,44	340,00	8.865,00	10,72
16	125,00	26,00	252,00	75,70	352,00	2.250,10	11,06
	121,87	17,85	180	75,7	317,60	2.085,57	10,70
17	143,70	27,185	198	129,78	349,20	5.468,00	11,09
	143,70	21,55	150	97,33	324,00	5.395,40	10,78
18	124,54	18,76	222	97,33	388,00	6.039,68	10,92
	117,00	13,01	192	10,81	376,00	6.145,10	10,70

19	119,75	23,02	240	86,52	342,00	5.254,25	10,98
	107,77	13,02	210	86,52	336,60	6.337,60	10,61

• Amostra 1 - Efluente antes da eletrólise • Amostra 2 - Efluente após a eletrólise

### III.3.3 - Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura.

A deposição de cátions nos eletrodos leva à redução da corrente elétrica, se mantida a mesma voltagem, ou a exigência de maior tensão para manter a mesma corrente. Estes são efeitos indesejáveis ao processo decorrente das incrustações. Com o intuito de confirmarmos se houve ou não incrustação nos eletrodos, após o processo de eletrólise, foi realizada uma micro-análise do tipo MEV no cátodo de aço inoxidável antes e após o processo de eletrólise.

As Figuras III-13a e 13b representam micro-análises realizadas no cátodo de aço inoxidável antes do processo de eletrólise. Como podemos ver a morfologia do eletrodo encontra-se bem definida, sem formação de sais incrustantes na sua superfície.

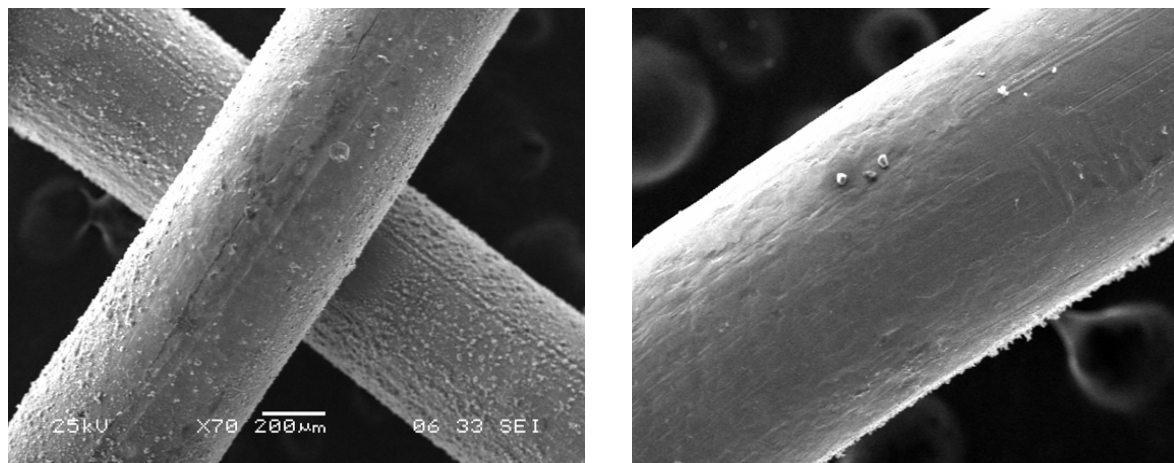


Figura III-13 - (a) – MEV do cátodo sem eletrolise; (b) – MEV do cátodo sem eletrolise em escala 10 vezes maior.

Nas Figuras III-14 a e b observa-se à precipitação de cátions na superfície do eletrodo, em especial o carbonato de cálcio, bem como cristais de enxofre, que possivelmente podem causar isolamento na superfície do eletrodo provocando a queda da corrente elétrica ao longo do tempo.

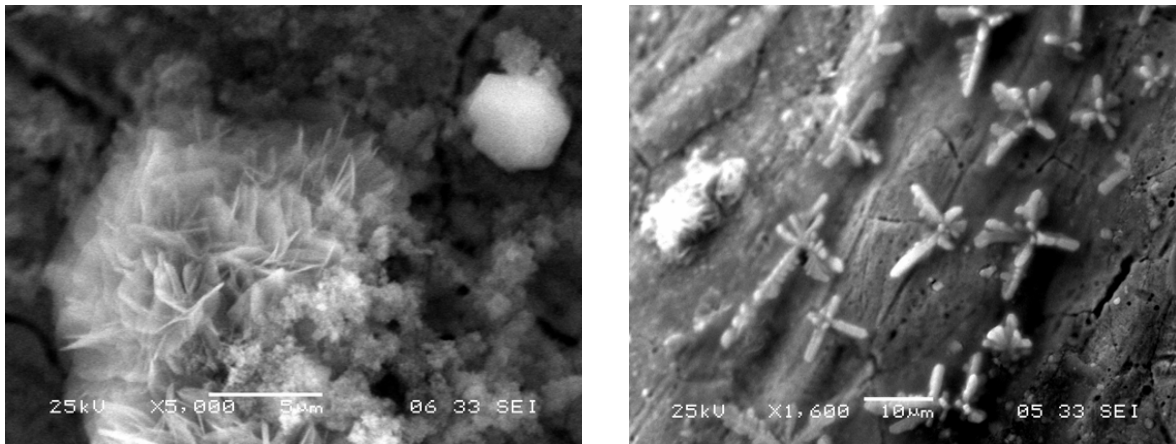


Figura III-14 - (a) - MEV do cátodo após eletrolise (cristais de carbonato de cálcio, hidróxido); (b) – MEV do cátodo após eletrolise (cristais de enxofre elementar).

### III.3.4 - Segundo Planejamento Experimental para Menores Intervalos de Tempos de Eletrólise.

Os experimentos que serão mostrados a seguir foram operados com potencial constante de 3 volts, seguindo o planejamento experimental estabelecido.

Com a finalidade de avaliarmos o nível de incrustação nos eletrodos foram realizadas análises físico-químicas de dureza, alcalinidade, cloreto, cálcio, magnésio, pH, carbonato e bicarbonato e análises por cronoamperometria para o índice de incrustação relativo, antes e após o processo de eletrólise.

Como podemos observar na Tabela III-8, a corrente elétrica obtida experimentalmente foi muito baixa, apesar das diferentes condições operacionais, mostrando como resultado um consumo energético muito pequeno.



Tabela III-8 – Planejamento experimental  $2^3 + 3$  (repetição do ponto central) = 11 experimentos e resultados experimentais, realizados com potencial de 3 V..

Exp.	$Q_v$ (l/h)	Salinida- de (mg/L)	Intervalo de eletrolise (min)	Índice de incrustação relativo	I (A)	W (kWh/m <sup>3</sup> )
1	-1(100)	-1(3.000)	-1(10)	1	0,67	0,402
2	+1(600)	-1(3.000)	-1(10)	1,02	0,83	0,498
3	-1(100)	+1(15.000)	+1(20)	1,03	0,80	0,480
4	+1(600)	+1(15.000)	+1(20)	1	0,95	0,570
5	-1(100)	-1(3.000)	-1(10)	1,01	0,74	0,444
6	+1(600)	-1(3.000)	-1(10)	1	0,89	0,534
7	-1(100)	+1(15.000)	+1(20)	1,02	0,83	0,498
8	+ 1(600)	+1(15.000)	+1(20)	1,07	0,95	0,570
9	0(350)	0(9.000)	0(15)	1,05	0,88	0,528
10	0(350)	0(9.000)	0(15)	1,06	0,89	0,534
11	0(350)	0(9.000)	0(15)	1,02	0,88	0,528

Observamos também, através de análises por cronoamperometria, que o índice de incrustação pouco variou para as eletrolises de 10, 15 e 20 minutos. Em cada experimento os valores do tempo em que a corrente levou para ficar constante no estudo das curvas de cronoamperometrias das amostras do efluente antes e após a eletrólise foram bastante próximos.

Os resultados das análises físico-químicas encontram-se na tabela abaixo. Na maioria dos resultados das análises físico-químicas da amostra 2 (após duas horas de eletrólise) em relação a amostra 1 (sem eletrólise), dos íons cálcio e magnésio pouco variaram em termos de concentrações finais, mesmo nos experimentos onde o tempo de eletrólise foi de 20 minutos.

Em relação à análise de dureza ( $\text{CaCO}_3$ ) e alcalinidade determinadas a partir das concentrações dos íons de cálcio, magnésio, carbonato e bicarbonato, observou-se que após a eletrólise, houve uma pequena variação na concentração final, mesmo para os experimentos de alta salinidade (15.000 mg/L).

Tabela III-9 – Concentrações dos demais íons presentes na solução sintética e valores do pH.

EXP.	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	CaCO <sub>3</sub> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	pH
1	134,00	28,80	252,00	86,52	337,68	2174,32	10,82
	134,00	24,47	228,00	-	317,52	2099,35	10,38
2	136,88	20,13	252,00	86,52	324,24	2174,32	10,76
	134,00	26,95	252,00	32,44	322,56	2124,34	10,32
3	129,80	26,84	240,00	54,07	356,16	8922,23	10,60
	127,44	21,15	216,00	-	342,72	8822,26	10,25
4	129,80	28,32	216,00	54,07	322,56	8347,41	10,69
	129,80	21,24	192,00	-	317,52	8747,28	10,26
5	134,52	24,14	180,00	140,60	314,16	2059,36	10,78
	129,80	26,90	204,00	75,70	314,16	1934,40	10,28
6	120,36	15,57	228,00	162,23	288,96	1784,44	10,83
	129,80	14,16	180,00	97,33	294,00	1834,43	10,24
7	139,20	63,96	162,00	151,41	359,52	8902,24	10,68
	132,16	29,16	180,00	21,63	372,96	8672,34	10,29
8	132,16	45,24	210,00	97,33	341,04	8502,36	10,79
	132,16	42,65	150,00	97,33	341,04	8667,31	10,22
9	120,36	20,00	180,00	119,00	305,76	5183,40	10,78
	132,16	15,57	162,00	54,07	315,84	5198,40	10,21
10	127,44	18,43	162,00	107,33	309,00	5217,50	10,79
	122,72	17,00	120,00	108,15	307,44	5258,00	10,17

11	129,80	17,00	180,00	65,00	342,72	5248,37	10,67
	125,08	17,00	180,00	-	342,72	5323,35	10,22

• Amostra 1 - Efluente antes da eletrólise • Amostra 2 - Efluente após a eletrólise

Através das análises, físico-químicas, de cronoamperometria realizadas, como também da corrente elétrica obtida e do consumo energético (ver Tabela III-8), concluímos que os eletrodos estavam passivados e que os resultados obtidos experimentalmente não foram significativos.

### III.3.5 - Estudo Experimental do Potencial de Incrustação em Solução Sintética na Presença de Fenol.

Esse estudo corresponde aos experimentos que foram realizados com efluente sintético na presença do fenol. Foi realizado um terceiro planejamento experimental, que pode ser observado na Tabela III-3 mostrada no item materiais e métodos. Como um dos objetivos de nossa de pesquisa também é investigar a incrustação eletródica, analisaremos a influencia da incrustação nos eletrodos a partir da eletrólise controlada, na presença de um poluente orgânico comumente encontrado em efluentes industriais.

Antes de analisarmos o efeito da incrustação catódica foi feito um estudo do potencial de incrustação catódico. Este estudo foi realizado em todas as amostras após o processo de eletrólise (11 amostras) e também para a mostra sem eletrólise (amostra 1), do planejamento experimental mostrado na Tabela III-3 do item materiais e métodos e reapresentada em seguida com as variáveis respostas. O potencial de incrustação foi determinado através de voltametria cíclica. Estes testes foram realizados na Universidade Federal de Alagoas (UFAL) no laboratório de eletroquímica com orientação e colaboração do Professor Josealdo Tonholo do Departamento de Química.

Tabela III-10 – Matriz de planejamento:  $2^3$ (fatorial) + 3(ponto central) = 11 experimentos.

Experimentos	$Q_v$ (l/h)	Intervalo de eletrólise (min)	Potencial (volts)	$I_R$	W (kWh/m <sup>3</sup> )
1	-1 (200)	-1 (10)	-1(2)	1,058	0,08
2	+1 (380)	-1 (10)	- (2)	1	0,08
3	-1 (200)	+1 (25)	- (2)	1,062	2
4	+1 (380)	+1 (25)	- (2)	1,066	1,9
5	-1 (200)	-1 (10)	+ (4)	1,133	0,84
6	+1 (380)	-1 (10)	+ (4)	1	0,84
7	-1 (200)	+1 (25)	+ (4)	1,136	0,96
8	+1 (380)	+1 (25)	+ (4)	1,038	3,17
9	0 (290)	0 (17,5)	0 (3)	1,176	1,08
10	0 (290)	0 (17,5)	0 (3)	1,176	1,08
11	0 (290)	0 (17,5)	0 (3)	1,165	0,96

A Figura III-15 mostra como exemplo um voltamograma típico obtido a partir de uma das amostras após o processo de eletrólise (amostra 2). Como podemos observar, o intervalo de potencial entre -800 e -700 mV, a intensidade de corrente de eletrólise, ou catódica, não apresenta variação, o que indica a formação de incrustantes nos eletrodos. As substâncias incrustantes presentes na solução sintética é o cálcio e o magnésio, sendo que o fenol também promove um filme polimérico que adere a superfície do eletrodo impedindo a passagem da corrente elétrica.

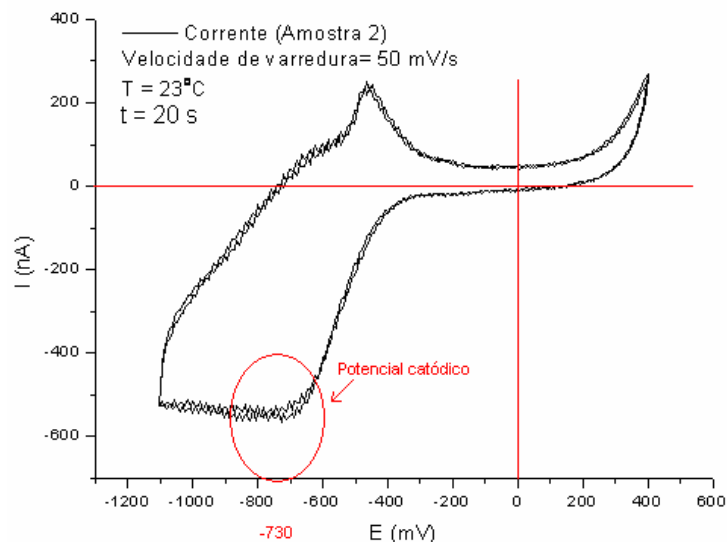


Figura III-15 - Representação da curva de voltametria cíclica, amostra 2.

O potencial de incrustação encontrado através da voltametria cíclica para este caso foi de -730 mV. Este potencial foi utilizado no estudo de cronoamperometria de uma única amostra específica, nesse caso a amostra 2.

Para a amostra 1, ou seja, amostra bruta sem sofrer o processo de eletrólise, foi realizado o mesmo procedimento. O voltamograma está representado na Figura III-16.

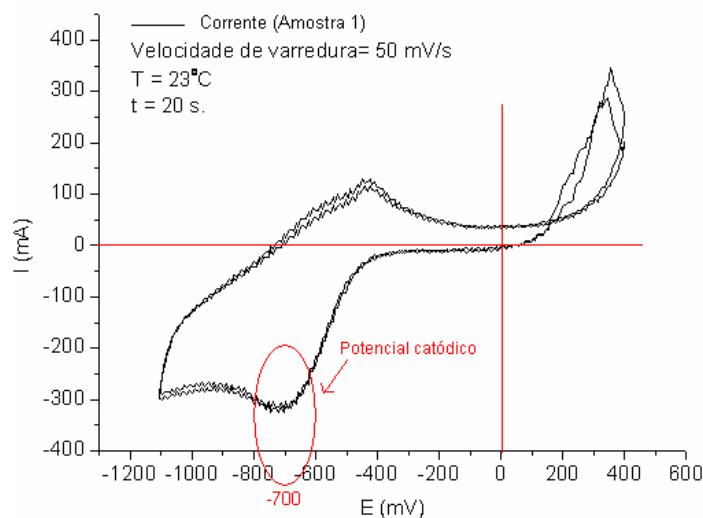


Figura III-16 - Representação da curva de voltametria cíclica, amostra 1.

Como podemos observar, o intervalo de potencial catódico entre -750 e -650 mV produz uma corrente de eletrólise praticamente constante que foi de aproximadamente -700

mV, este potencial também foi utilizado no estudo de cronoamperometria nas 11 amostras denominada de amostra 1.

### III.3.5.1 - Análise Estatística dos Resultados na Presença do Fenol

Os resultados obtidos experimentalmente foram analisados estatisticamente, como mostra a Tabela III-11, para o índice de incrustação relativo e o consumo energético (W).

Sabemos que uma parte da variação total das observações em torno da média é descrita pela equação de regressão, e o restante fica por conta dos resíduos. Quanto menor for a fração descrita pela regressão (resíduo), melhor será o ajuste do modelo.

Como podemos observar, através do % de variância explicada, o ajuste linear aplicado não se ajusta adequadamente aos resultados obtidos experimentalmente para o índice de incrustação relativo. Esta confirmação também pode ser observada com o coeficiente de correlação (R), que foi inferior a 0,5, comprovando que o modelo matemático utilizado para representar o índice de incrustação relativo não apresentou significância estatística. Para o consumo energético o ajuste linear aplicado se adequou aos resultados experimentais.

Tabela III-11 – Análise estatística dos resultados.

Análise Estatística	Índice de incrustação relativo	W (kWh/m <sup>3</sup> )
% de variância explicada	64	96
Coeficiente de correlação (R)	0,41024	0,92
Teste F calculado	0,464	9,61
Teste F tabelado c/ 95 % de confiança	4,53	4,53
$F_{\text{Calculado}}/F_{\text{Tabelado}}$	0,102	2,12
Erro puro	0,0000403	0,0000333
Falta de ajuste	0	0,808

A Figura III-17 representa a relação entre os valores previstos e observados pelo levantamento experimental para o índice de incrustação relativo. Podemos observar que não

houve uma boa concordância com os valores previstos pelo modelo estatístico, invalidando desta forma o modelo estudado.

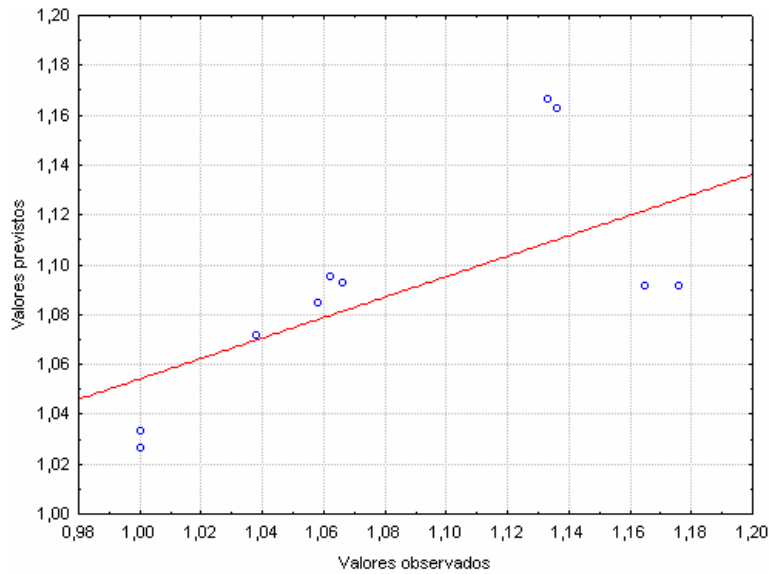


Figura III-17 - Representação gráfica dos valores previstos em função dos valores observados.

A Figura III-18 representa a relação entre os valores previstos e observados pelo levantamento experimental para o consumo energético. Podemos observar que houve uma boa concordância com os valores previstos pelo modelo estatístico, validando desta forma o modelo estudado.

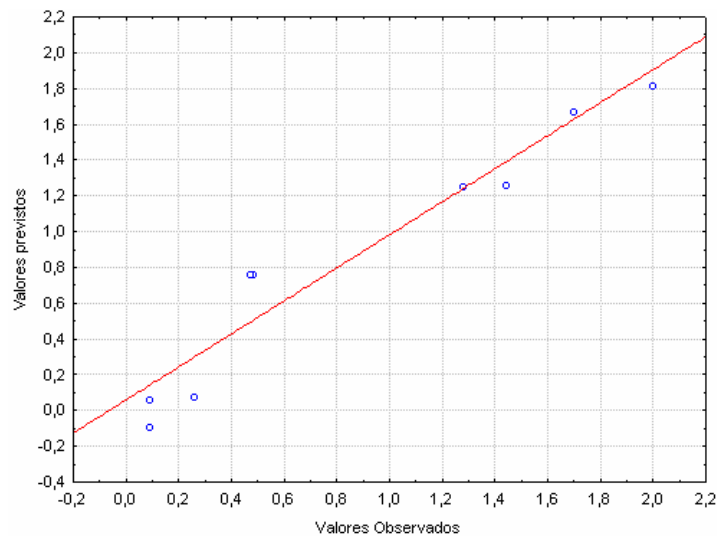


Figura III-18 - Representação gráfica dos valores previstos em função dos valores observados.

Quando não existem pontos suficientes para se calcular todos os parâmetros, um modelo mais complexo deve ser tentado objetivando abranger todas as causas e conseqüências previstas pela análise estatística dos resultados em função dos valores previstos pelo modelo. A solução para isso é aumentar o planejamento experimental com seis corridas axiais (valores superiores ao nível +1 e valores inferiores -1), resultando em um planejamento fatorial com configuração estrela. Mesmo sem os dados experimentais completos o programa computacional ESTATISTICA 5.0 nos fornece condições de analisar a variável resposta em função dos efeitos estimados.

Os resultados obtidos experimentalmente para o índice de incrustação relativo foram analisados em função do erro experimental sendo utilizado um modelo mais complexo, ou seja, os resultados foram submetidos a um ajuste quadrático onde obtivemos como resposta os efeitos estimados. Analisando a Tabela III-11, percebe-se que tanto os parâmetros lineares quanto quadráticos dos três fatores estudados ( $Q_v$ ,  $V$  e intervalo de eletrólise ( $t_e$ )) são importantes, e estão melhores representados na Equação III-5. O erro experimental e o termo de interação são muito pequenos, como era de se esperar, estes dados foram obtidos, também, na tabela dos efeitos estimados. O termo quadrático da vazão é o parâmetro de maior contribuição na diminuição do índice de incrustação relativo devido ao arraste dos íons incrustantes formados. O termo linear referente ao intervalo de eletrólise confirma que para maiores intervalos, há um aumento no índice de incrustação relativo, isto demonstra que o maior tempo de eletrólise promove a formação progressiva ou acúmulo das substâncias incrustantes.

Tabela III-12 – Efeitos estimados para um ajuste não linear.

Factor	Effect	Std.Err.	t(3)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
<b>Mean/Interc.</b>	<b>1,172333</b>	<b>0,004369</b>	<b>268,3313</b>	<b>0,000000</b>	<b>1,158429</b>	<b>1,186237</b>
(1) $Q_v$ (L)	-0,071250	0,005351	-13,3156	0,000915	-0,088279	-0,054221
$Q_v$ (Q)	-0,221417	0,010246	-21,6097	0,000217	-0,254025	-0,188809
(2) $V$ (L)	0,030250	0,005351	5,6533	0,010957	0,013221	0,047279
(3)l. Eletr.(L)	0,027750	0,005351	5,1861	0,013921	0,010721	0,044779
1L by 2L	-0,044250	0,005351	-8,2697	0,003703	-0,061279	-0,027221
1L by 3L	0,024250	0,005351	4,5320	0,020104	0,007221	0,041279
2L by 3L	-0,007250	0,005351	-1,3549	0,268444	-0,024279	0,009779



$$I_R = \mathbf{1,0918} - \mathbf{0,035}Q_v + \mathbf{0,0151}V + \mathbf{0,0138}t_i - \mathbf{0,022}Q_vV + \mathbf{0,0121}t_i - 0,0036Vt_i \quad (\text{III-5})$$

Os valores em negrito nesta equação apresentaram uma maior contribuição para o modelo matemático.

O gráfico de Pareto, Figura III-19, serve para melhor visualizar os efeitos estatisticamente importantes, ou seja, as interações entre as variáveis estudadas. Podemos observar que as variáveis estudadas em seus respectivos níveis e com 95 % de confiança são estatisticamente significativas no estudo da incrustação eletródica, e que, realmente, o planejamento experimental (ver Tabela III-3) utilizado deve ser aperfeiçoado com a configuração estrela.

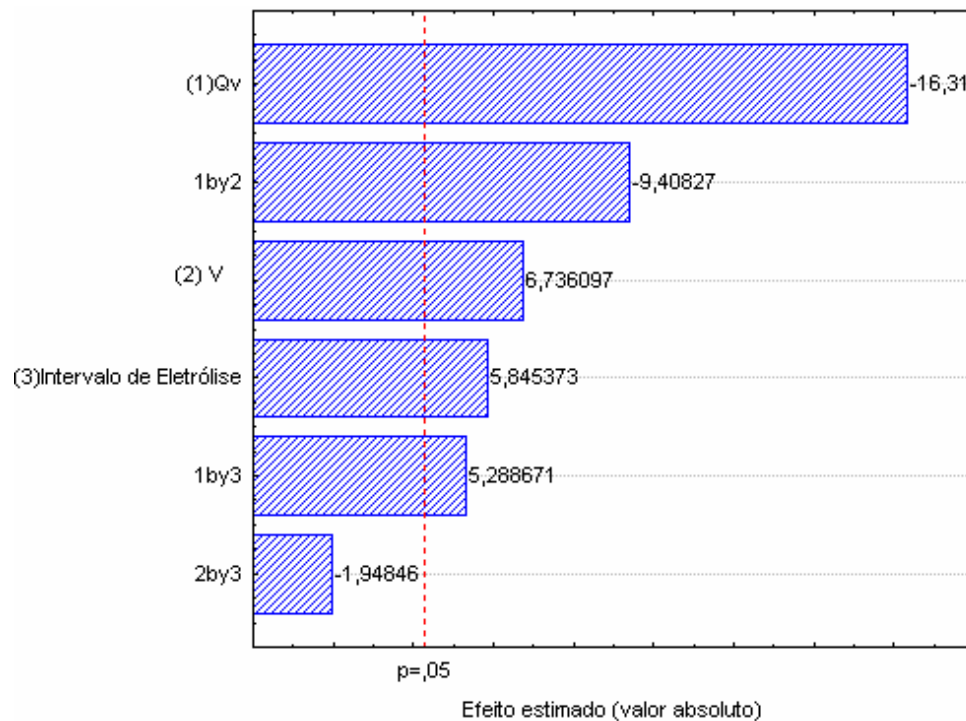


Figura III-19 - Efeitos mais relevantes na análise estatística.

A partir da análise estatística dos resultados, foi possível estabelecer um modelo linear para o consumo energético, cujos valores dos coeficientes foram obtidos a partir do programa STATISTICA 5.0. Os valores em negrito nesta equação apresentaram uma maior contribuição para o modelo matemático, como mostra a Equação III-6.

$$W = \mathbf{0,761} + 0,039Q_v - 0,101V + \mathbf{0,737}t_i - 0,036Q_vV - 0,004Q_vt_i - 0,144Vt_i \quad (\text{III-6})$$

Os experimentos que foram realizados com potencial elétrico de 4 V e intervalo de eletrólise de 25 minutos, apresentaram maior consumo energético. Esses resultados não são interessantes, levando-se em consideração a incrustação, porque diminui a eficiência do processo correndo-se o risco de passivação do eletrodo e também há um aumento nos custos operacionais.

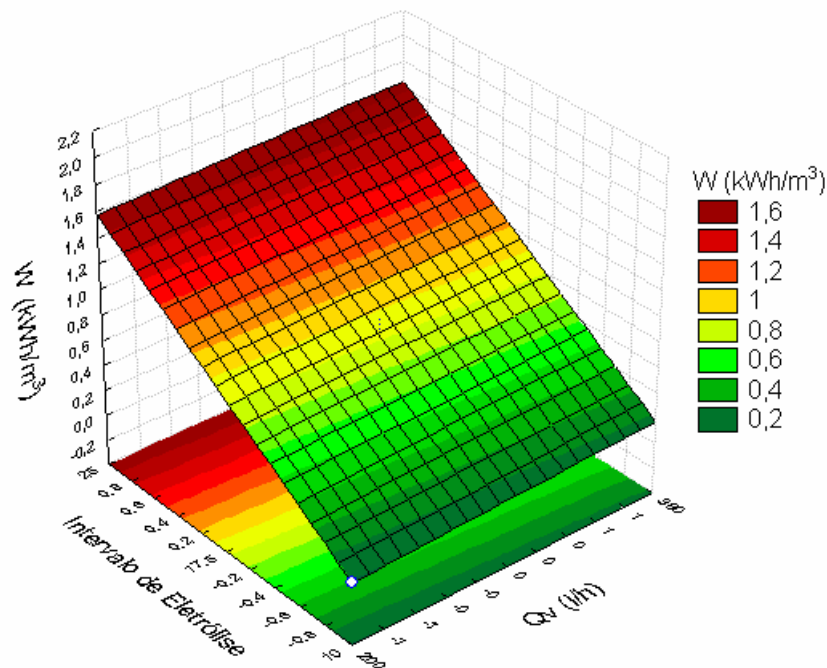


Figura III-20 - Consumo energético ( $\text{kWh/m}^3$ ) a partir da corrente elétrica obtida experimentalmente.

O planejamento experimental com configuração estrela pode ser observado na Tabela III-13 junto com a variável resposta  $I_R$ . Podemos observar que os experimentos que foram realizados em intervalos de eletrólise de 10 minutos apresentaram menor índice de incrustação relativo, o mesmo não aconteceu para os intervalos de 25 minutos. A vazão volumétrica também teve grande contribuição para os menores índices de incrustação, ou seja, experimentos realizados com vazões de 380  $\text{l/h}$ , apesar de intervalo de eletrólise de 25 minutos apresentaram menores índices de incrustações relativos.

Tabela III-13 – Matriz de planejamento:  $2^3$ (fatorial) + 3(ponto central) + configuração estrela = 17 experimentos.

Experimentos	$Q_v$ (l/h)	Potencial (V)	Intervalo de eletrólise (min)	$I_R$
1	-1 (200)	-1(2)	-1 (10)	1,058
2	+1 (380)	- (2)	-1 (10)	1
3	-1 (200)	+ (4)	-1 (10)	1,07
4	+1 (380)	+ (4)	-1 (10)	1
5	-1 (200)	- (2)	+1 (25)	1,062
6	+1 (380)	- (2)	+1 (25)	1,066
7	-1 (200)	+ (4)	+1 (25)	1,136
8	+1 (380)	+ (4)	+1 (25)	1,038
9	0 (290)	0 (3)	0 (17,5)	1,176
10	0 (290)	0 (3)	0 (17,5)	1,176
11	0 (290)	0 (3)	0 (17,5)	1,165
12	-1 (138,8)	0 (3)	0 (17,5)	1,012
13	+ (441,2)	0 (3)	0 (17,5)	1
14	0 (290)	-1 (1,32)	0 (17,5)	1,057
15	0 (290)	+1 (4,68)	0 (17,5)	1,055
16	0 (290)	0 (3)	-1 (4,9)	1,015
17	0 (290)	0 (3)	+1 (30,1)	1,166

Os resultados experimentais de índice de incrustação relativo foram analisados estatisticamente como mostra a tabela abaixo. Podemos observar, através do % de variância explicada, que o modelo quadrático aplicado aos resultados experimentais. Esta confirmação também pode ser observada com o coeficiente de correlação (R), que foi superior a 0,9, comprovando que o modelo matemático utilizado para representar o índice de incrustação relativo apresenta significância estatística.

Tabela III-14 – Análise estatística dos resultados.

Análise Estatística	Índice de incrustação relativo
% de variância explicada	96
Coefficiente de correlação (R)	0,92
Teste F calculado	9,1115
Teste F tabelado c/ 95 % de confiança	3,68
$F_{\text{Calculado}}/F_{\text{Tabelado}}$	2,5
Erro puro	0,0000403
Falta de ajuste	0,37309

Na equação abaixo, referente ao índice de incrustação relativo, o termo quadrático da vazão e do potencial elétrico são parâmetros de grande contribuição na diminuição do índice de incrustação relativo. A vazão contribui com o arraste dos íons incrustantes sobre a superfície do eletrodo. Nesse estudo, os termos linear e quadrático referentes ao intervalo de eletrólise apresentaram significância estatística na diminuição do índice de incrustação relativo. Em estudos anteriores já foi comprovado experimentalmente que o maior tempo de eletrólise promove a formação progressiva ou acúmulo das substâncias incrustantes.

$$I_R = 1,1715 - 0,0175Q_v - 0,057Q_v^2 + 0,0037V - 0,039V^2 - 0,03167t_i - 0,0267t_i^2 - 0,0137Q_vV + 0,0037Q_vt_i + 0,0047Vt_i \quad (\text{III-7})$$

A Figura III-21 representa resultados experimentais analisados por meio da metodologia de superfícies de respostas. Como podemos observar, o índice de incrustação relativo teve um aumento significativo com o intervalo de eletrólise de 17,5 minutos, e que com o aumento da vazão, 380 l/h, houve uma diminuição significativa do índice de incrustação relativo para todos os intervalos de eletrólises estudados.

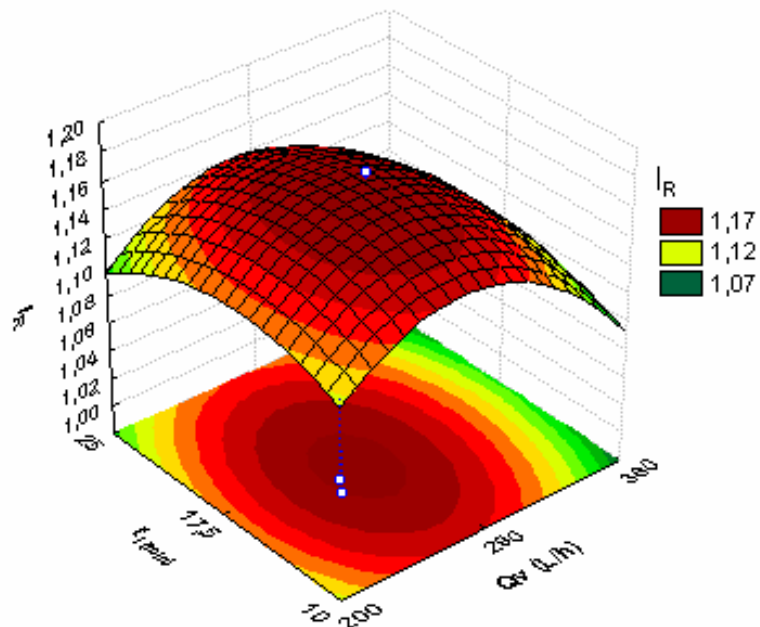


Figura III-21 - Variação do índice de incrustação relativo levando-se em consideração a vazão e o intervalo de eletrólise.

### III.4 - CONCLUSÕES

As conclusões que serão mostradas a seguir referem-se ao estudo do potencial de incrustação na solução sintética para o primeiro planejamento experimental.

- Os resultados experimentais de análises por cronoamperometria que foram realizados com potencial controlado para o tempo de 10 minutos, vazão de 600 l/h, potencial de 4 V e salinidade do efluente sintético de 3.000 mg/L, o índice de incrustação relativo obtido para a amostra 1 (sem eletrólise) praticamente não variou em relação ao índice de incrustação relativo da amostra 2 (após 2 horas de eletrólise);
- Na microscopia eletrônica de varredura no cátodo de aço inoxidável antes e após o processo de eletrólise, foi observado que após a eletrólise havia formação de cátions no eletrodo, em especial o carbonato de cálcio e cristais de enxofre elementar.

Conclusões referentes a experimentos realizados com menores intervalos de tempos de eletrólise, pertencentes ao segundo planejamento experimental.

- Foi observado, a partir de análises por cronoamperometria, que o índice de incrustação relativo pouco variou para os intervalos de eletrólises de 5, 15 e 20 minutos;
- Na maioria dos resultados das análises físico-químicas da amostra 2 (após duas horas de eletrólise) em relação a amostra 1 (sem eletrólise), os íons cálcio e magnésio pouco variaram em termos de concentrações finais, mesmo nos experimentos onde o tempo de eletrólise foi de 20 minutos;
- Em relação à análise de dureza ( $\text{CaCO}_3$ ) e alcalinidade determinadas a partir das concentrações dos íons de cálcio, magnésio, carbonato e bicarbonato, observou-se que após a eletrólise, houve uma pequena variação na concentração final, mesmo para os experimentos de alta salinidade (15.000 mg/L);
- Através de análises, físico-químicas e de cronoamperometria, concluímos que a superfície dos eletrodos estavam bloqueadas por incrustação.

As conclusões que serão apresentadas a seguir correspondem a estudos referentes ao efluente sintético contendo o poluente orgânico fenol – terceiro planejamento experimental.

- Antes de analisarmos o efeito da incrustação catódica foi feito um estudo do potencial de incrustação por voltametria cíclica. Este estudo foi realizado em todas as amostras após o processo de eletrólise (11 amostras) inclusive para a amostra sem eletrólise (amostra 1);
- Observamos que para o consumo energético o ajuste linear aplicado se adequou aos resultados experimentais, o mesmo não aconteceu para o índice de incrustação relativo;
- Estes resultados também foram submetidos a um ajuste quadrático. Observamos que os experimentos realizados em intervalos de eletrólise de 10 minutos apresentaram menor índice de incrustação relativo, o mesmo não aconteceu para os intervalos de 25 minutos;

- A vazão volumétrica também teve grande contribuição para os menores índices de incrustação, ou seja, experimentos realizados com vazões de 380 l/h, apesar de intervalo de eletrólise de 25 minutos apresentaram menores índices de incrustações relativos;

### III.5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA-AWWA-WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18 th edition. Washington D. C.: American Public Health Association, 1992.

COMNINELLIS, C. e PULGARIN, C.; Anodic Oxidation of Phenol for Waste Water Treatment. Journal of Applied Electrochemistry, n. 21, p 703-708, 1991.

QUEIROZ, M. S., ABREU, E. S. V. e NETO, O. A. A.; Processo Eletrolítico Aplicado ao Tratamento de Efluentes Salinos. Rio Oil & Gás Conference held no Rio de Janeiro, Brasil, 5 a 8 outubro de 1998.

FIDELIS, C. H. V., DONATE, P. M. E ANDRADE, A. R.; Eletrooxidação do Fenol em Eletrodos de Ti/IrO. [www.s bq.org.br/ranteriores/23/resumos/1529/](http://www.s bq.org.br/ranteriores/23/resumos/1529/). Química Nova, v. 24, n. 1, p. 43-46, 2001.

LÉDION, F. H. J.; Evaluation Methods for the Scaling Power of Water. Journal European of Water Quality (Journal Européen d'Hydrologie) T.33 Fasc. 1, 2002.

QUEIROZ, M. S., MAURO, C. A., RIBEIRO, A., ABREU, E. S. V., GOMES, N. T., BARRETO, P. R. P. e SANTIAGO, V. M. J.; Uma Nova Tecnologia para Tratamento de Efluentes da Indústria do Petróleo. 5º Congresso Brasileiro de Petróleo e Conexpo Arpel, Rio de Janeiro, Brasil, 16 a 20 de outubro de 1994.

QUEIROZ, M. S., SOUSA, A. D., SABOIA, E., GOMES, N. T. e NETO, O. A. A.; Aplicação do Processo Eletrolítico ao Tratamento de Água de Produção. Relatório DITER n. 08/96 – DITER/SEBIO, CENPES, março de 1996.

ROSSET, R.; Les Procèdes physiques antitartre mythe ou réalité, l'actualité chimique, janvier-février, 1992.

SAWYER, C. N., McCARTY, P. L. and PARKIN, G. F.; Chemistry for Environmental Engineering. 4ª Edição, USA: McGRAW Hill Company - 1994.

SILVA, S. A. e OLIVEIRA, R.; Manual de Análises Físico-Químicas de Águas de Abastecimento e Residuárias. Campina Grande – Paraíba/Brasil- 2001.

PRASAD, S.; Tese do Concurso Para Professor Titular. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal da Paraíba, PB, 1996.





## ANEXO 1 - ANÁLISE DIMENSIONAL PARA O REATOR DE FLUXO ASCENDENTE E PARA O REATOR DE PELÍCULA DESCENDENTE

### A1.1 – Análise Dimensional do Reator de Fluxo Ascendente

A partir de uma análise dimensional, o sistema físico passa a ser formado por uma relação entre grupos adimensionais das variáveis envolvidas produzindo dessa forma as correlações adimensionais. Este procedimento permite avaliarmos um modelo em *scale-up*, de maneira mais econômica no desempenho do processo, possibilitando algumas mudanças e correções no projeto.

No caso específico deste trabalho as análises foram realizadas em um reator eletroquímico de fluxo ascendente, os parâmetros possíveis variados neste sistema foram: a vazão ( $Q_v$ ) e a distância entre os eletrodos ( $D$ ). Neste caso os parâmetros envolvidos são: velocidade média ( $v_m$ ), densidade do escoamento ( $\rho$ ), viscosidade dinâmica ( $\mu$ ), coeficiente médio de transferência de massa ( $\overline{K_d}$ ), coeficiente de difusão molecular ( $D_A$ ), comprimento do canal de escoamento ( $L$ ), comprimento característico ( $d_c$ ). As variáveis dimensionais são mostradas na Tabela A1.1

Tabela A1.1 - Variáveis dimensionais.

Variáveis (símbolo)	Dimensões
Velocidade média ( $v_m$ )	$m \backslash s$
Densidade do escoamento ( $\rho$ )	$Kg \backslash m^3$
Viscosidade dinâmica ( $\mu$ )	$Kg \backslash ms$
Coeficiente de transferência de massa ( $K_d$ )	$m \backslash s$
Coeficiente de difusão ( $D_A$ )	$m^2 \backslash s$
Comprimento do escoamento ( $L$ )	$m$

---

Comprimento característico ( $d_c$ )  $m$

---

### A1.1.1 - Aplicação do Teorema de $\pi$ de BUCKINGHAM para Determinação dos Grupos Adimensionais

Ao relacionarmos as variáveis dimensionais citadas na Tabela A1.1 através do teorema de  $\pi$  Buckingham encontramos os grupos adimensionais. O teorema  $\pi$  de Buckingham fornece uma técnica sistemática para determinação dos grupos adimensionais que governam os problemas facilitando a experiência e a compreensão do problema físico. Levando em consideração todas as variáveis dependentes entre si no nosso sistema, possuímos três dimensões primitivas (K), sete variáveis dependentes (N) e quatro grupos dimensionais (N – K).

- variáveis dependentes entre si (N) = 7; ( $v_m, \rho, \mu, K_d, D_A, L, d_c$ )
- n° de dimensões independentes (K) = 3; (Kg, m, s)
- n° de grupos dimensionais (N-K) = 4; ( $\pi_1, \pi_2, \pi_3, \pi_4$ )

Correlacionando cada número adimensional, temos:

$$1) \pi_1 = f(v, \rho, d_c, \mu)$$

$$\pi_1 = \left[ \frac{m}{s} \right]^a \left[ \frac{Kg}{m^3} \right]^b [m]^c \left[ \frac{Kg}{m \cdot s} \right]$$

Portanto,

$$m = a - 3b + c - 1 = 0 \Rightarrow c = -1$$

$$s = -a - 1 = 0 \Rightarrow a = -1$$

$$Kg = b + 1 = 0 \Rightarrow b = -1$$

Obtendo-se

$$\pi_1 = v^{-1} \cdot \rho^{-1} \cdot d_c^{-1} \cdot \mu$$

$$\pi_1 = \frac{\mu}{v \cdot \rho \cdot d_c}$$

$$2) \pi_2 = \mathbf{f}(v, \rho, d_c, K_d)$$

$$\pi_2 = \left[ \frac{m}{s} \right]^a \left[ \frac{Kg}{m^3} \right]^b [m]^c \left[ \frac{m}{s} \right]$$

Portanto,

$$m = a - 3b + c + 1 = 0 \Rightarrow c = 0$$

$$s = -a - 1 = 0 \Rightarrow a = -1$$

$$Kg = b = 0$$

Obtendo-se

$$\pi_2 = v^{-1} \cdot \rho^0 \cdot d_c^0 \cdot K_d$$

$$\pi_2 = \frac{K_d}{v}$$

$$3) \pi_3 = \mathbf{f}(v, \rho, d_c, D_A)$$

$$\pi_3 = \left[ \frac{m}{s} \right]^a \left[ \frac{Kg}{m^3} \right]^b [m]^c \left[ \frac{m^2}{s} \right]$$

Portanto,

$$m = a - 3b + c + 2 = 0 \Rightarrow c = -1$$

$$s = -a - 1 = 0 \Rightarrow a = -1$$

$$Kg = b = 0$$

Obtendo-se

$$\pi_3 = v^{-1} \cdot \rho^0 \cdot d_c^{-1} \cdot D_A$$

$$\pi_3 = \frac{D_A}{v.d_c}$$

$$4) \pi_4 = \mathbf{f}(v, \rho, d_c, L)$$

$$\pi_4 = \left[ \frac{m}{s} \right]^a \left[ \frac{Kg}{m^3} \right]^b [m]^c [m]$$

Portanto,

$$m = a - 3b + c + 1 = 0 \Rightarrow c = -1$$

$$s = -a = 0$$

$$Kg = b = 0$$

Obtendo-se

$$\pi_4 = v^0 \cdot \rho^0 \cdot m^{-1} \cdot m = \frac{L}{d_c}$$

$$\pi_4 = \frac{L}{d_c}$$

Logo temos que:

$$\frac{\pi_2}{\pi_3} = \frac{K_d}{v} \times \frac{v.d_c}{D_A} = \frac{K_d.d_c}{D_A} = Sh$$

$$\pi_1 \times \pi_3 = \frac{v \cdot \rho \cdot d_c}{\mu} \times \frac{D_A}{v \cdot d_c} = \frac{\rho \cdot D_A}{\mu} = \frac{1}{S_c} \Rightarrow S_c = \frac{\mu}{D_A}$$

Temos assim a correlação empírica que representa o nosso sistema experimental e que envolve a relação entre transporte de massa (número médio de Sherwood,  $\overline{Sh}$ ), propriedades dinâmicas do fluido (número de Schmidt,  $Sc$ ) e propriedades cinemáticas do sistema (número de Reynolds,  $Re$ ).

$$\overline{Sh} = f\left(Re, Sc, \frac{d_c}{L}\right) \quad (A1.1)$$

A Tabela A1.2 apresenta os números adimensionais, assim como os seus respectivos significados físicos envolvidos no sistema experimental.

Tabela A1. 2 - Números adimensionais e significado físico.

Nome do número	Símbolo	Forma	Caráter aplicativo	Significado físico
Reynolds	Re <sub>x</sub>	$\frac{V \cdot X}{\nu}$	Local	Forças inerciais / Forças viscosas
	Re	$\frac{V_m \cdot X}{\nu}$	médio	
Sherwood	Sh	$\frac{K_d \cdot X}{D}$	local	Transporte por convecção/ Transporte por difusão molecular
	Sh <sub>m</sub>	$\frac{K_{dm} \cdot X}{D}$	médio	
Schmidt	Sc	$\frac{\nu}{D}$		(Difusividade molecular de quantidade de movimento) / (difusividade molecular da matéria)

### A1.2 - Análise Dimensional do Reator de Película Descendente

Para o reator RPD, analisando-o em relação ao processo natural de transferência de massa por convecção, tornam-se indispensáveis certos dados numa análise dimensional, como: aceleração da gravidade ( $g$ ), seno de  $\alpha$  (inclinação do reator com a horizontal), espessura média do filme eletrolítico ( $e_m$ ), largura do eletrodo ( $b$ ), tensão superficial ( $\sigma$ ), comprimento do canal ( $L$ ) e velocidade de escoamento ( $V$ ). Expressando a relação dos parâmetros dimensionais ( $K_c$ ) de modo funcional, para este caso específico, temos:

$$K_c = f(L, V, D_{AB}, \mu, \rho, g, e_m, k_d, b, \sigma) \quad (A1.2)$$

Ao relacionarmos estas variáveis através do teorema de  $\pi$  Buckingham, encontramos os grupos adimensionais esperados, que relacionam as variáveis geométricas, cinemáticas e dinâmicas do nosso sistema.

O teorema de  $\pi$  Buckingham fornece uma técnica sistemática para determinação dos grupos adimensionais que governam os problemas facilitando a experiência e a compreensão do problema físico. Levando em consideração todas as variáveis dependentes entre si no nosso sistema (descritas acima) temos um total de 10 variáveis (N) e possuímos nestas variáveis três dimensões primitivas (Kg, m, s), portanto deve existir um total de grupos adimensionais  $N - K = 7$ . Devemos escolher três variáveis que devem ser repetidas em todos os sete termos dimensionais, que chamaremos de  $\pi_n$ , variando apenas o último termo multiplicativo. As variáveis escolhidas foram:  $g \text{ sen } \alpha$ ,  $\mu$ ,  $e_m$  desta forma cada  $\pi_n = g \text{ sen } \alpha^a \times \mu^b \times e_m^c \times Z$ , sendo Z as variáveis que faltam na equação uma de cada vez. Teremos sete termos  $\pi$  e ao relacionarmos uns com os outros devemos obter números adimensionais.

$$\begin{aligned}\pi_1 &= (g \text{ sen } \alpha^a \times \mu^b \times e_m^c \times v_m) \\ [L/s^2]^a \times [Kg/Ls]^b \times [L]^c \times [L/s] \\ m &= a - b + c + 1 = 0 \\ s &= -2a - b - 1 = 0 \\ Kg &= b = 0 \\ a &= -1/2, b = 0, c = 1/2\end{aligned}$$

$$\pi_1 = Fr = \frac{v_m}{(g \text{ sen } \alpha \cdot e_m)^{1/2}}$$

$$\begin{aligned}\pi_2 &= (g \text{ sen } \alpha^a \times \mu^b \times e_m^c \times L) \\ [L/s^2]^a \times [Kg/Ls]^b \times [L]^c \times [L] \\ m &= a - b + c + 1 = 0 \\ s &= -2a - b = 0 \\ Kg &= b = 0\end{aligned}$$

$$a = 0, b = 0, c = -1$$

$$\pi_2 = L/e_m$$

$$\pi_3 = (g \operatorname{sen} \alpha^a \times \mu^b \times e_m^c \times D_A)$$

$$[L/s^2]^a \times [Kg/Ls]^b \times [L]^c \times [L^2/s]$$

$$m = a - b + c + 2 = 0$$

$$s = -2a - b - 1 = 0$$

$$Kg = b = 0$$

$$a = -1/2, b = 0, c = -3/2$$

$$\pi_3 = D_A/g \operatorname{sen} \alpha^{1/2} e_m^{3/2}$$

$$\pi_4 = (g \operatorname{sen} \alpha^a \times \mu^b \times e_m^c \times k_d)$$

$$[L/s^2]^a \times [Kg/Ls]^b \times [L]^c \times [L/s]$$

$$m = -a + b + c + 1 = 0$$

$$s = -2a - b - 1 = 0$$

$$Kg = b = 0$$

$$a = -1/2, b = 0, c = 1/2$$

$$\pi_4 = \frac{k_d}{(g \operatorname{sen} \alpha \cdot e_m)^{1/2}}$$

$$\pi_5 = (g \operatorname{sen} \alpha^a \times \mu^b \times e_m^c \times \sigma)$$

$$[L/s^2]^a \times [Kg/Ls]^b \times [L]^c \times [Kg/ms^2]$$

$$m = a - b + c + 1 = 0$$

$$s = -2a - b - 2 = 0$$

$$Kg = b + 1 = 0$$

$$a = -1/2, b = -1, c = 1/2$$

$$\pi_5 = \frac{\sigma \cdot e_m^{1/2}}{(g \operatorname{sen} \alpha)^{1/2} \cdot \mu}$$

$$\pi_6 = (g \operatorname{sen} \alpha^a \times \mu^b \times e_m^c \times \rho)$$



$$[L/s^2]^a \times [Kg/Ls]^b \times [L]^c \times [Kk/m^3]$$

$$m = a - b + c - 3 = 0$$

$$s = -2a - b = 0$$

$$Kg = b + 1 = 0$$

$$a = 1/2, b = -1, c = 3/2$$

$$\pi_6 = \frac{g \operatorname{sen} \alpha^{1/2} \cdot e_m^{3/2}}{\nu}$$

$$\pi_7 = g \operatorname{sen} \alpha^a \times \mu^b \times e_m^c \times b$$

$$\pi_7 = b/e_m$$

$$\pi_1 \times \pi_6 = v_m \times e_m / \nu = \operatorname{Re}$$

$$\frac{1}{\pi_3 \cdot \pi_6} = \frac{g \operatorname{sen} \alpha^{1/2} \cdot e_m^{3/2}}{\nu} \cdot \frac{D_A}{g \operatorname{sen} \alpha^{1/2} \cdot e_m^{3/2}} = \frac{D_A}{\nu} = \operatorname{Sc}$$

$$\pi_1 \cdot \pi_6 = \frac{v_m}{g \operatorname{sen} \alpha^{1/2} \cdot e_m^{3/2}} \cdot \frac{g \operatorname{sen} \alpha^{1/2} \cdot e_m^{3/2}}{\nu} = \frac{v_m}{\nu} = \operatorname{Re}$$

$$\frac{1}{\pi_3} \cdot \pi_4 = \frac{Kd}{g \operatorname{sen} \alpha^{1/2} \cdot e_m^{1/2}} \cdot \frac{g \operatorname{sen} \alpha^{1/2} \cdot e_m^{3/2}}{D_A} = \frac{\overline{k_d} \cdot e_m}{D_A} = \overline{Sh}$$

$$\pi_6^2 \cdot \pi_2^3 = \frac{g \operatorname{sen} \alpha \cdot e_m^2}{\nu^2} \cdot \frac{L^3}{e_m^3} = \frac{L^3 \cdot g \operatorname{sen} \alpha}{\nu^2} = \operatorname{Gr}$$

$$\pi_1 = \operatorname{Fr} = \frac{v_m}{(g \operatorname{sen} \alpha e_m)^{1/2}}$$

Através da análise adimensional é possível estabelecer uma correlação empírica que envolva a relação entre transporte de massa (número médio de Sherwood,  $\overline{Sh}$ ), propriedades hidrodinâmicas do fluido (número de Schmidt,  $\operatorname{Sc}$ ), convecção natural no sistema (número de Grashof,  $\operatorname{Gr}$ ) e propriedades cinemáticas do sistema (número de Reynolds,  $\operatorname{Re}$ ). A correlação encontrada que melhor representa o nosso sistema experimental é:

$$\overline{Sh} = d Re^a Gr^b Sc^c \quad (A1.3)$$

A constante multiplicativa  $d$  e os expoentes  $a$ ,  $b$  e  $c$  da Equação A1.3 são determinados experimentalmente.

Devido às características do sistema utilizado, os parâmetros escolhidos para a análise experimental foram: a vazão de alimentação do reator e o grau de inclinação do canal de escoamento eletrolítico e a resposta para estas variáveis seria a intensidade de corrente limite que é diretamente proporcional ao coeficiente médio de transferência de massa.

## ANEXO 2 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL UTILIZADA NA DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES DA SOLUÇÃO FERRI/FERROCIANETO DE POTÁSSIO

### A.2.1 - Determinação da Viscosidade Pelo Método do Viscosímetro Capilar

É uma técnica experimental para a determinação da viscosidade, decorrente do escoamento laminar de fluidos newtonianos em dutos de secção circular e baseia-se num balanço de forças num capilar por onde escoa um fluido de densidade conhecida, como mostra a Figura A2.1.

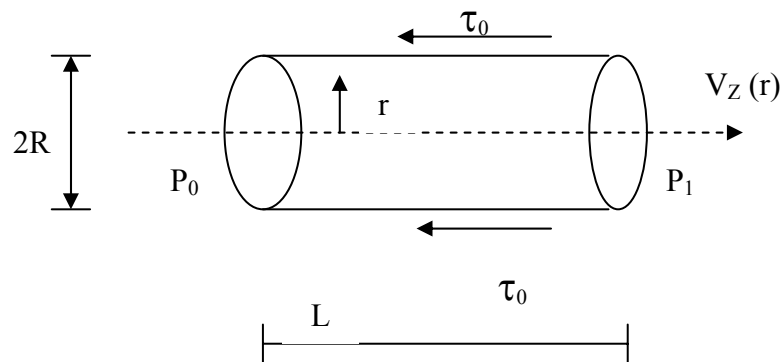


Figura A2. 1 - Balanço de forças em um duto de secção circular.

#### a) Formulação Matemática

Para um fluido newtoniano escoando em estado estacionário e regime laminar num duto de secção circular, temos a equação:

$$\tau_{rz} = -\mu \frac{dv_z}{dr} \quad (\text{A2.1})$$

Onde:  $\tau_{rz}$  é a tensão de cisalhamento (ou densidade de fluxo de quantidade de movimento) em  $r$ ,  $v_z$  a velocidade do fluido na direção do escoamento e  $\mu$  a viscosidade do fluido.

Para a determinação de  $\mu$  é necessário expressar  $\tau_{rz}$  e  $dv_z/dr$  em termos de grandezas mensuráveis. A tensão de cisalhamento,  $\tau_{rz}$ , é facilmente determinada em  $r = R$  a partir de um balanço de forças ao longo de um comprimento  $L$  do duto. Neste caso a força de pressão é igual a força de atrito na parede do duto.

$$\Delta P \pi R^2 = 2\pi R L \tau_0 \quad (\text{A2.2})$$

Onde:  $\Delta P$  é a diferença de pressão piezométrica em  $L$  e  $\tau_0$  a tensão na parede.

Portanto:

$$\tau_0 = \frac{\Delta P R}{2L} \quad (\text{A2.3})$$

O gradiente de velocidades,  $(-dv_z/dr|_{r=R})$ , pode ser calculado a partir do perfil de velocidades do fluido em regime laminar :

$$V_z = \frac{2Q}{\pi R^2} \left[ 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (\text{A2.4})$$

Onde:  $Q$  é a vazão volumétrica do fluido.

Nesse caso:

$$dV_z/dr |_{r=R} = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (\text{A2.5})$$

Sendo assim, a partir da razão da Equação A2.3 com a Equação A2.5 obtêm-se a viscosidade do fluido. Do ponto de vista experimental e didático, é preferível analisarmos a Equação A2.3 em função da Equação A2.5 para vários valores de  $\Delta P$  e  $Q$ , obtendo-se a curva reológica do fluido em questão. Uma reta passando pela origem confirmará que o fluido testado tem propriedades newtonianas, cuja viscosidade é dada pela sua tangente. Caso a curva reológica não seja uma reta, o fluido é considerado não-newtoniano.

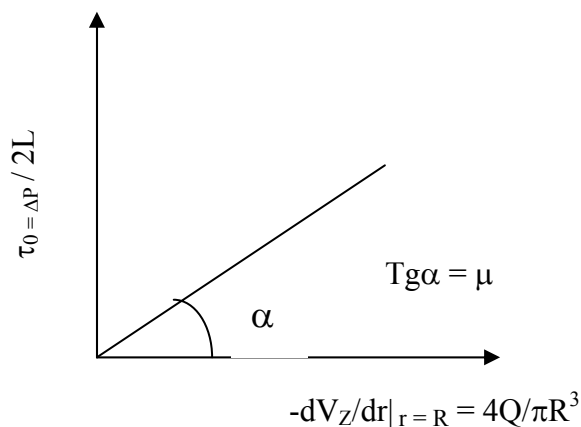


Figura A2. 2 - Curva reológica de um fluido Newtoniano

### A.2.2 - Determinação do Coeficiente de Difusão Molecular ( $D_A$ )

A determinação do coeficiente de difusão molecular  $D_A$  é feita mediante a equação de STOKES-EINSTEIN. Este coeficiente depende em particular da temperatura como mostra a seguinte expressão:

$$\frac{D_A \mu}{T} = 2,49 \pm 0,31 \times 10^{-15} \frac{Kgm}{s^2 K} \quad (A2.6)$$

Onde:  $\mu$  é a viscosidade da solução (g/cm s), e T a temperatura da solução (Kelvin)

O coeficiente de difusão molecular, do íon ferricianeto de potássio em uma solução alcalina de NaOH, pode também ser deduzido experimentalmente a partir de uma reta de  $|i_L|$  em função de  $\omega^{1/2}$  com um disco giratório funcionando em regime laminar estacionário. Esta situação encontra-se descrita pela equação de LEVICH, que é expressa por:

$$|I_L| = 0,621 v_e F C_{A\infty} A_e D_A^{1/2} (v / D_A)^{-1/6} \omega^{1/2} \quad (A2.7)$$

Onde:  $A_e$  é a superfície sólida onde ocorre a transferência ( $m^2$ ),  $v$  é a viscosidade cinemática ( $m^2/s$ ) e  $\omega$  é a velocidade angular ( $s^{-1}$ ).

A partir da inclinação da reta  $|\bar{i}_L|$  frente  $\omega^{1/2}$ , se pode encontrar  $D_A$  pela Equação (A2.7) se são conhecidos os valores de  $v_e$ ,  $C_{A\infty}$  e  $v$ .

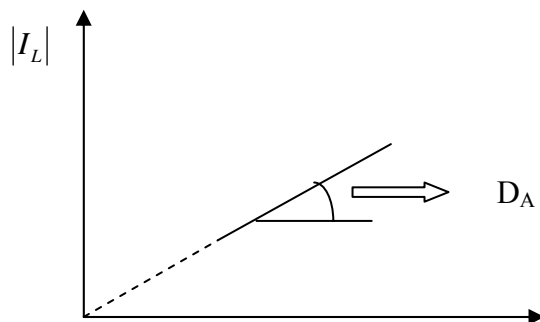


Figura A2. 3 - Variação da intensidade de corrente em função da raiz quadrada da velocidade de rotação.

### A.2.3 - Cálculo Experimental dos Parâmetros da Solução

#### a) Determinação da viscosidade ( $\mu$ )

O dispositivo experimental utilizado para determinação da viscosidade foi o frasco de Mariotte ao qual se acopla um tubo plástico flexível pelo qual se faz escoar o fluido. Variando a altura da posição de saída do tubo e medindo-se a vazão volumétrica e a queda de pressão correspondente, obtêm-se o diagrama reológico do fluido.

Inicialmente devemos calcular o diâmetro do tubo capilar e a densidade da solução para que possam ser encontrados os valores da tensão de cisalhamento e do gradiente de velocidade, resultando por último na obtenção da viscosidade.

#### b) Cálculo do diâmetro do tubo capilar (D), partindo da equação de Hagen-Poiseuille

Foram tomadas três amostras, correspondentes a cada valor de altura descrito abaixo, resultando então em um valor médio de diâmetro para cada altura.

$$D = \left[ \frac{128\mu L Q}{\pi \Delta P} \right]^{\frac{1}{4}}, \text{ onde } \Delta P = \rho g \Delta h, \text{ então } D = \left[ \frac{128\mu L Q}{\pi \rho g \Delta h} \right]^{\frac{1}{4}} \quad (\text{A2.8})$$

$\mu$  = viscosidade da água =  $9,3516 \times 10^{-3}$  g/cm seg ( T = 23,5°C)

$\rho$  = densidade da água =  $0,99745$  g/cm<sup>3</sup> ( T = 23,5°C)

Q = vazão mássica (g/s)

L = comprimento do tubo capilar = 158,3 cm

$\Delta h$  = variação de altura no tubo (18,2 cm, 26 cm, 39 cm, 49 cm, 59 cm).

Com os valores de  $\Delta h$  citados anteriormente e dividindo as massas das amostras pelo tempo de coleta obtivemos os valores das vazões que substituídos na Equação A2.8, resultaram nos seguintes valores de D, como mostra a Tabela A2.1:

Tabela A2. 1 - Diâmetro do tubo capilar para cada valor de  $\Delta h$  e  $Q_v$ .

$\Delta h$ (cm)	$Q_v$ (g/s)	D (cm)
18,2	0,078	0,12746
26	0,118	0,1293
39	0,17	0,128
49	0,21	0,12746
59	0,252	0,12735

### c) Cálculo da densidade da solução, método do picnômetro.

A equação utilizada para esta determinação foi:

$$\frac{m_{PS} - m_{PV}}{m_{PA} - m_{PV}} \times \rho_A = \rho_S \quad (\text{A2.9})$$

Onde:

$m_{PS}$  = massa do picnômetro com a solução = 80,02 g ( T = 27°C)

$m_{pV}$  = massa do picnômetro vazio = 25,50 g (T = 27°C)

$m_{pA}$  = massa do picnômetro com água = 77,24 g (T = 27°C)

$\rho_A$  = densidade da água a 27°C = 0,99645 g/cm<sup>3</sup>

$\rho_S$  = densidade da solução

#### d) Cálculo da viscosidade da solução.

Partindo da equação (A2.3), temos:

$$\tau_0 = \frac{\rho_S g}{4L} D \Delta h \quad (\text{A2.10})$$

Partindo da equação (A2.5), temos:

$$\left. \frac{-dv_z}{dr} \right|_{r=R} = \frac{32}{\pi D^3 \rho_S} \times Q_V \quad (\text{A2.11})$$

Com os valores de  $\bar{D} = 0,13\text{cm}$  obtido pela média dos diâmetros listados na Tabela A2.1 e  $\rho_S = 1,0499\text{ g/cm}^3$  obtido pelo cálculo da Equação A2.12, substituindo nas Equações A2.13 e A2.14, obtivemos os seguintes resultados:

Tabela A2. 2 - Valores de tensão de cisalhamento e gradiente de velocidade.

$\tau_0(\text{dina/cm}^2)$	$-d_{v_z}/dr (\text{s}^{-1})$
4,00	332,08
5,70	502,37
8,55	723,75
10,75	894,05
12,94	1072,86

Plotando-se os valores de  $\tau_0$  em função  $-d_{v_z}/dr$ , encontramos uma reta cuja inclinação é o valor da viscosidade, como mostra a Figura A2.4.



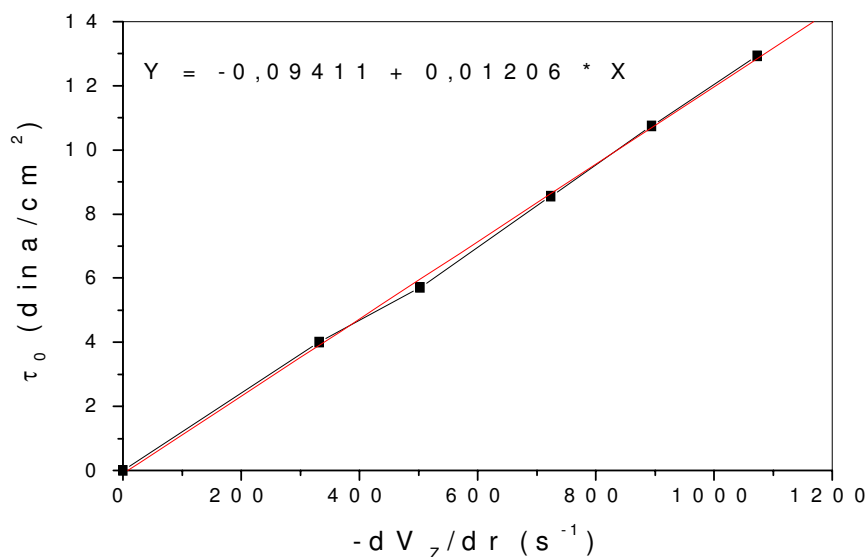


Figura A2. 4 - Obtenção da viscosidade da solução Ferri/ferrocianeto de potássio.

A viscosidade corresponde à inclinação da reta, então temos  $\mu = 1,21 \text{ Cp}$

#### e) Determinação da viscosidade cinemática ( $\nu$ )

A viscosidade cinemática é definida como a razão da viscosidade dinâmica pela densidade do fluido.

$$\nu = \mu/\rho \quad (\text{A2.12})$$

#### f) Determinação do coeficiente de difusão ( $D_A$ )

Para o cálculo do coeficiente de difusão foram utilizados os valores da viscosidade encontrado acima  $\mu = 1,21 \text{ Cp}$ , viscosidade cinemática  $\nu = 0,9648 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  da Equação A2.12 e temperatura ( $27,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ) em Kelvin. Portanto pelo cálculo da Equação A2.6 teremos:

$$\frac{D_A \cdot 1,21 \cdot 10^{-3}}{(27+273)} = 2,49 \pm 0,31 \times 10^{-15} \Rightarrow D_A = 6,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} \quad (\text{A2.13})$$

A outra correlação para o cálculo de  $D_A$  é a Equação A2.7 onde sabemos que:

$$v_e = 1$$

$$F = 96500 \text{ C/eq}$$

$$v = 0,9648 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$C_{A\infty} = C_{AE} = \text{concentração de entrada do ferricianeto} = 5 \text{ mol/m}^3$$

A área  $A_e = 1,25 \times 10^{-5} \text{ m}^2$  corresponde a área de um eletrodo circular com diâmetro de 4 mm usado para esta determinação de  $D_A$ . Então utilizando um aparelho denominado RDE – Eletrodo de disco Giratório - EG&G PARC modelo 616 submetemos o eletrodo a uma rotação dentro de um béquer contendo a solução estudada e obtivemos os valores de corrente limite através das leituras da variação da intensidade de corrente com a rotação (rpm).

A Figura A2.5 representa a corrente limite em função da velocidade angular cuja inclinação possibilita a obtenção do valor de  $D_A$  segundo a Equação A2.7.

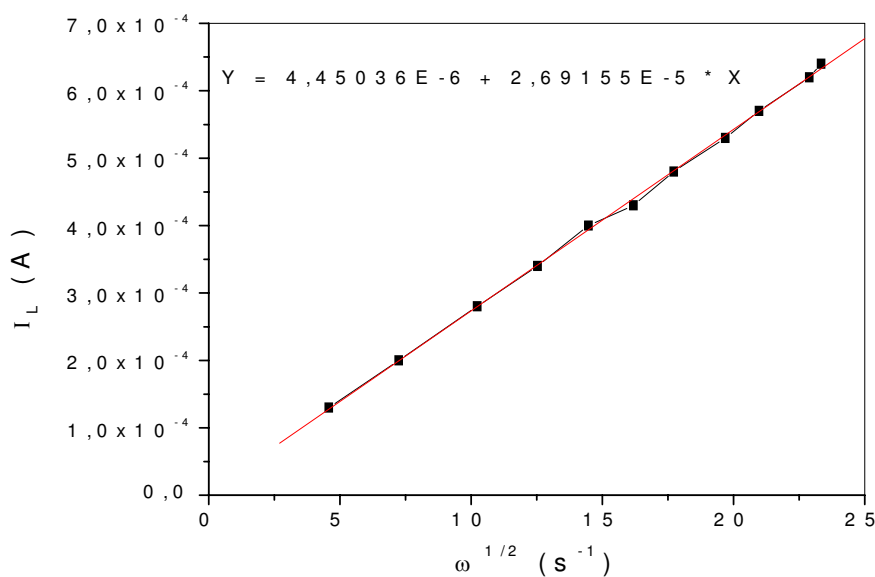


Figura A2. 5 - Valores de corrente limite em função da velocidade angular.

Então da Equação A2.7 temos:

$$0,621 \cdot 1 \cdot 96500 \cdot 5 \cdot 1,25 \cdot 10^{-5} \cdot D_A^{\frac{1}{2}} \cdot \left( \frac{0,9648 \cdot 10^{-6}}{D_A} \right)^{\frac{-1}{6}} = 2,692 \cdot 10^{-5} \quad (\text{A2.14})$$

Resultando em  $D_A = 6 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$

### ANEXO 3 - DETERMINAÇÃO DA ÁREA EFETIVA DO ÂNODO DE DSA<sup>®</sup> E DO CÁTODO DE AÇO INOX 316.

#### A3.1- Cálculo da área efetiva do anodo (DSA<sup>®</sup>)

Para o cálculo da área do eletrodo de DSA<sup>®</sup> foi utilizado um programa chamado Image Tool versão 3.00. Primeiramente o eletrodo foi digitalizado para o computador, onde cada mm deste equivale a 7,976424 pxls e cada mm<sup>2</sup> equivale a 60,812 pxls<sup>2</sup>. Com isso, a área de cada orifício do eletrodo ( $A_0$ ) é igual 507 pxls<sup>2</sup> que corresponde a 8,337 mm<sup>2</sup>.

Tomando-se uma área de referência do eletrodo DSA<sup>®</sup>, com mostra a Figura A3.1:

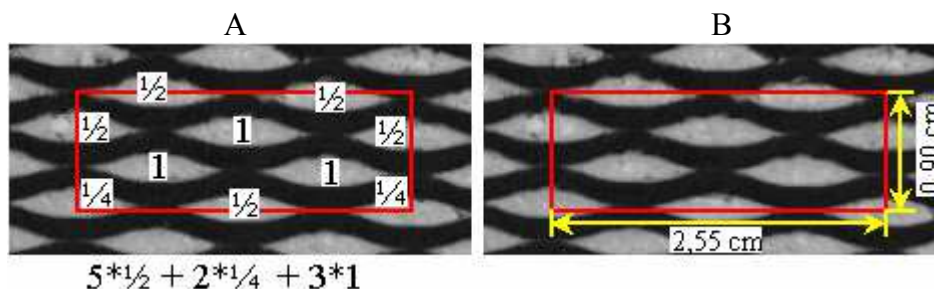


Figura A3. 1 - Área de referência do eletrodo de DSA<sup>®</sup>.

Foram contabilizadas as quantidades de orifícios existentes nesta área de referência, mostrada na Fig. 12-B. Com isso, foi obtida uma densidade de orifício por área ( $G$ ) igual a 2,614379 orifícios/cm<sup>2</sup> (0,026114 orifícios/mm<sup>2</sup>). Considerando nossa área total geométrica do anodo ( $A_g$ ) como sendo:

$$A_g = 16437,6 \text{ mm}^2$$

A área dos eletrodos sem os orifícios ( $A$ ) é dada por:

$$A = 2 \cdot (A_g - (A_g) \cdot A_o \cdot G)$$

$$A = 2 \times (16437,6 - (16437,6) \times 8,337 \times 0,026114) = 25704,79 \text{ mm}^2$$

Temos que o perímetro de cada orifício (P) é igual 123,4 pxls, o que corresponde a 15,47039 mm e que a espessura do eletrodo (E) é de 1,4 mm. A área interna ( $A_i$ ) é dada por:

$$A_i = A_g \cdot G \cdot P \cdot E$$

$$A_i = 16437,6 \times 0,026114 \times 15,47039 \times 1,4 = 9296,96 \text{ mm}^2$$

A área efetiva total ( $A_T$ ) do eletrodo DSA é dada por:

$$A_T = A + A_i$$

$$A = 25704,79 + 9296,96 = 35001,75 \text{ mm}^2 = 350,02 \text{ cm}^2$$

### A3.2 - Determinação da área efetiva do cátodo (aço inox 316)

Tomando-se 1 cm<sup>2</sup> de placa contém 14 furos

$$1 \text{ furo} \Rightarrow D = 1,92 \text{ mm} = 0,192 \text{ cm}$$

$$L = 1,10 \text{ mm} = 0,11 \text{ cm}$$

Temos que a área ativa para um orifício é dada por:

$$A_{\text{ativa1}} = \pi \cdot D^2 \cdot L = 0,0127 \text{ cm}^2$$

Para 1 cm<sup>2</sup> da placa, temos uma área ativa total dada por:

$$A_{\text{ativa total}} = A_{\text{ativa1}} \times 14 = 0,178 \text{ cm}^2$$

Para um lado da placa, temos:

$$A1 = 1 \text{ cm}^2 - 14(\pi \cdot D^2) \quad (\pi \cdot D^2) = 0,1158 \text{ cm}^2$$

$$14 * (\pi \cdot D^2) = 0,178 \text{ cm}^2$$

$$A1 = 0,8216 \text{ cm}^2$$

Para os dois lados da placa, temos:

$$A2 = 2 * A1 + 14(\pi \cdot D^2) = 1,643 + 0,178 = 1,82 \text{ cm}^2$$

Sabendo-se que 1 cm<sup>2</sup> da área geométrica do cátodo é igual a 1,82 cm<sup>2</sup> de área efetiva. E que a área geométrica total do cátodo é de 192,935 cm<sup>2</sup>, temos que:

$$192,935 \text{ cm}^2 \times 1,82 = 351,1417 \text{ cm}^2 \text{ de área ativa total.}$$