

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS



Tese de Doutorado

Estudo de um reator para eletroflotação de águas residuais da indústria do petróleo visando sua reutilização

José Cleidimário Araújo Leite

Campina Grande - Paraíba Fevereiro - 2009 José Cleidimário Araújo Leite

Tese de Doutorado

Estudo de um reator para eletroflotação de águas residuais da indústria do petróleo visando sua reutilização

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento às exigências para obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Processos.

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos **Linha de pesquisa**: Processos Térmicos e de Separação

Orientadores:

Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar Profa. Dra. Eliane Bezerra Cavalcanti

> Campina Grande - Paraíba Fevereiro - 2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

FICHA CATALOGRAFICA ELABORADA FELA DIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG
L533e 2009 Leite, José Cleidimário Araújo Estudo de um reator para eletroflotação de águas residuais da indústria do petróleo visando sua reutilização / José Cleidimário Araújo Leite - Campina Grande, 2009. 312 f. : il.
Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia. Referências. Orientadores: Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar e Prof ^a Dr ^a Eliane Bezerra Cavalcanti.
 Eletroflotação 2. Reator Eletroquímico 3. Efluentes 4. Petróleo Meio Ambiente I. Título.
CDU - 504.06(043)

Este exemplar corresponde à versão final corrigida desta Tese de Doutorado em Engenharia de Processos, com as correções e recomendações da Comissão Examinadora, defendida por José Cleidimário Araújo Leite e aprovada em 27 de fevereiro de 2009.

Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar C

Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vila (Orientador)

Profa. Dra. Eliane Bezerra Cavalcanti (Orientadora)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

PARECER FINAL DO JULGAMENTO DA TESE DE DOUTORADO

José Cleidimário Araújo Leite

Título: "Estudo de um reator para eletroflotação de águas residuais da indústria do petróleo visando sua reutilização"

COMISSÃO EXAMINADORA

rudenio Prof. Dr. Euderio Oliveira Vilar (Orientador - UAEQ/CCT/UFCG)

Cligne B. Cavalcanti. Profa. Dra. Eliane Bezerra Cavalcanti (Orientadora - UNIT/ITP)

Prof. Dr. João Inácio Soletti (Examinador Externo - UACTEC/UFAL)

Hum Prof Dr. Laércio Gomes de Oliveira

(Examinador Externo - UAEQ/CCT/UFCG)

Profa. Dra. Josivanda Palmeira Gomes Poswanda (Examinadora Interna - UAEAg/CTRN/UFCG)

Prof. Dr. Flávio Luiz Honorato da Silva (Examinador Interno - UAEQ/CCT/UFCG)

Campina Grande, 27 de fevereiro de 2009.

PARECER

Aprovado er distingio

Aprovado el distincat

Apravado of distinção

Abrovado com distinças

Aprovado ci distinção

Aprovado el distingad

"Buscai primeiro o Reino de Deus e a Sua Justiça, e as demais coisas lhes serão acrescentadas" (Mateus 6:33)

Jesus Cristo

Dedicatória

A Deus, principalmente...

Aos meus pais, Francisca Araújo Leite e João Alves Leite.

Aos meus irmãos: Cleidiana, Cleidivan, Cleidinaldo, Claudiana, Ceciliana e Carlos Eduardo.

A minha pequena irmã Claudiana (in memorian).

Aos sobrinhos Jéssica, Lucas e João Victor.

Aos meus avós maternos (in memorian), Francisca Pereira de Moraes e José Araújo Lima.

Aos meus avós paternos (in memorian), Maria Xavier Leite e Antônio Alves Leite.

A toda minha família.

A todos que têm fé...

Aos poetas...

Aos sonhos...

A ti...

Dedico.

Agradecimentos

A Deus, por Sua infinita misericórdia, pelos milagres que Ele tem realizado em minha vida, por Ele sempre estar presente em mim e por me ter ensinado o verdadeiro sentido da vida. Agradeço-O por tudo, simplesmente...

Aos meus pais, Francisca Araújo Leite e João Alves Leite, aos meus irmãos e a todos da minha família, pelo apoio, incentivo e compreensão, sempre presentes em minha vida.

Aos Professores Orientadores, Dr. Eudésio Oliveira Vilar e Dra. Eliane Bezerra Cavalcanti, pela orientação, ensinamentos e companheirismo ao longo deste trabalho.

A todos os avaliadores que contribuíram para o melhoramento deste trabalho, em especial, aos Professores Dr. João Inácio Soletti, Dr. Laércio Gomes de Oliveira, Dra. Josivanda Palmeira Gomes, Dr. Flávio Luiz Honorato da Silva, Dr. Ramdayal Swarnakar e Dra. Flora Nelly Bravo de Nahui.

À Professora Dra. Josivanda Palmeira Gomes, pela amizade, atenção, fraternidade e por sempre me ter ajudado.

Aos meus amigos, especialmente a Adriano, Ailton, Aline, Antônio Avelino, Antonio Fábio, Alfranque, Ariosvaldo, Carlos Bispo, Carlos Lamarque, Cícero Terceiro, Clóvis, Conceição, Edmilson, Elton John, Emanuela, Erivan, Ezenildo, Fábio Nunes, Franci, Hermeval, Hofsky, Iacer, Ilza, Jaílson, Jâmerson, Jaqueline, Jedman, Jocielys, Josileido, Josivanda, Jucelândia, Juliana, Juliete, Leide, Leonildo, Luciana, Marcelo Farias, Marcelo Muniz, Márcia, Maria de Fátima, Marivaldo Wagner, Manassés, Michele, Niedja, Patrícia, Raniério, Ridelson Farias, Rogério, Roseilda, Severino Carlos, Sidnei, Sueny, Tânia, Tatiana Rita, Vanine e Waleska, pela amizade e fraternidade.

À Professora Dra. Odelsia Leonor Sanchez de Alsina, pela colaboração, incentivo e apoio, importantes para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor Dr. Flávio Luiz Honorato da Silva, pela participação na orientação, principalmente com a ferramenta planejamento experimental.

Ao Professor Dr. Francisco de Assis Cardoso Almeida, pelos ensinamentos, contribuições e amizade nos Cursos de Graduação e Mestrado em Engenharia Agrícola.

À Professora Dra. Vera Antunes de Lima, pelo apoio, colaboração e contribuição ao longo dos cursos de Graduação e Pós-Graduação.

Ao Professor Dr. Mário Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti Mata, pela orientação no início do Curso de Doutorado.

Ao Laboratório de Engenharia Eletroquímica da Universidade Federal de Campina Grande, onde este trabalho foi desenvolvido, pelo apoio estrutural, material e humano.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Engenharia Eletroquímica da UFCG, especialmente a Antonio, Aércio, Débora, Eriv, Etimogenes, Ferdinando, Fernando, Georgiana, Ilza, Ivanildo, Izabele, Kaline, Kátia e Vanine.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e seus Coordenadores, os professores Dr. Flávio Luiz Honorato da Silva e Dr. Antônio Gilson Barbosa de Lima, pela oportunidade em desenvolver este trabalho.

Aos alunos, funcionários e professores da Pós-Graduação em Engenharia de Processos.

À Universidade Federal de Campina Grande, pela oportunidade de estudar os cursos de Graduação e Pós-Graduação.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), em especial ao CT-Hidro, pelo financiamento do projeto deste trabalho.

Ao Laboratório de Processos Químicos da UAEQ/CCT/UFCG.

À Empresa de Petróleo Brasileiro, PETROBRAS S.A., em especial à Unidade de Tratamento e Processamento de Fluidos (UN-RNCE), localizada no município de Guamaré, Rio Grande do Norte, pelo apoio para a realização da etapa experimental mais importante deste trabalho.

Ao Sr. Fernando Ribeiro, Gerente de Engenharia de Produção da UTPF/UN-RNCE/PETROBRAS/Guamaré - RN, e ao Gerente de Engenharia de Instalações da Produção, Sr. Patriota, por tornarem possível a realização de uma parte experimental deste trabalho na PETROBRAS S.A.

Aos funcionários da Unidade de Tratamento e Processamento de Fluidos (UN-RNCE/Guamaré - RN), em especial aos Químicos de Petróleo José Jocely Júnior e Rodrigo Rosa Lhul, ao Operador da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE), Amauri, aos Auxiliares de Operação da ETE, Aldo, Evangelista, Jair e Naldo, e ao operador mecânico Manuel dos Prazeres, pela atenção, ajuda e colaboração.

À Eulália Bezerra Araújo, por me ter ajudado a comprovar que a maior criação de Deus, o Amor, é infinitamente mais forte que qualquer adversidade, e que é possível sentir e tocar a felicidade além do inimaginável...

Índice Geral

Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	xix
Lista de Símbolos	xxiii
Lista de Letras Gregas	xxvii
Lista de Siglas e Abreviaturas	xxviii
Resumo	xxix
Abstract	XXX
Introdução geral	1
Objetivo geral	5
Objetivos específicos	
Capítulo I - Estudo das bolhas de gás	6
1. Introdução	7
2. Fundamentação teórica	10
 2.1. Geração eletroquímica de gás e formação de bolhas de gás na interface eletrodo-eletrólito 2.2. Mecanismos para geração eletroquímica de bolhas de gás 2.2.1. Mecanismo para geração eletroquímica de bolhas de gás hidrogênio 2.2.2. Mecanismo para geração eletroquímica de bolhas de gás cloro 	10 11 11 12
 2.3. Desprendimento de bolhas de gás em eletrodos 2.4. Fatores envolvidos na geração e desprendimento de bolhas de gás 2.5. Forças que atuam no desprendimento de bolhas de gás em eletrodos 2.6. Principais variáveis que influenciam no tamanho de bolhas de gás 2.6.1. Parâmetros relacionados ao diâmetro de bolhas 	14 17 18 20 21

3. Revisão bibliográfica	24
3.1. Estudos com geração e desprendimento de bolhas de gás em eletrodos3.1.1. Comportamento das bolhas de gás hidrogênio durante a formação e	24
desprendimento em eletrodos 3.1.2. Comportamento das bolhas de gás cloro durante sua formação e desprendimento em eletrodos	24 26
3.2. Principais fatores que influenciam na formação e nos parâmetros de bolhas de gás em eletrodos3.3. Determinação experimental do diâmetro de bolhas de gás	28 35
4. Material e métodos	41
 4.1. Medição experimental do diâmetro de bolhas de gás 4.1.1. Material utilizado 4.1.2. Eletrodos utilizados 4.1.3. Composição do eletrólito 4.1.4. Determinação de parâmetros físicos da solução de NaCl 4.1.5. Montagem experimental 4.1.6. Procedimento experimental 	41 41 42 42 43 44
4.2. Planejamento experimental4.2.1. Matriz de planejamento experimental	45 47
4.3. Avaliação dos dados experimentais	48
5. Resultados e discussão	49
 5.1. Características físicas da solução de NaCl 5.2. Resultados obtidos para as bolhas de gás hidrogênio 5.3. Resultados obtidos para as bolhas de gás cloro 5.4. Resultados estatísticos para as bolhas de gás hidrogênio 5.4.1. Análise de variância para as bolhas de H₂ 5.4.2. Estudo dos efeitos das variáveis independentes sobre as dependentes para as bolhas de H₂ 5.4.3. Superfícies de resposta para as bolhas de H₂ 	49 50 51 53 53 55 59
 5.5. Resultados estatísticos para as bolhas de gás cloro 5.5.1. Análise de variância para as bolhas de Cl₂ 5.5.2. Estudo dos efeitos das variáveis independentes sobre as dependentes para as bolhas de Cl₂ 5.5.3. Superfícies de resposta para as bolhas de Cl₂ 	63 63 65 69
6. Conclusões	73
6.1. Bolhas de gás hidrogênio6.2. Bolhas de gás cloro	73 74

7. Principais contribuições com o estudo das bolhas de gás	75
8. Referências bibliográficas	77
Capítulo II - Estudo de transferência de massa	80
1. Introdução	81
2. Fundamentação teórica	83
2.1. Variáveis que influenciam em uma reação eletroquímica2.1.1. Sobrepotencial do eletrodo2.1.2. Potencial elétrico em uma célula eletroquímica	83 83 84
 2.2. Princípio da cinética eletroquímica e do transporte de massa 2.3. Teoria da transferência de massa em reatores eletroquímicos 2.4. Principais camadas existentes na interface eletrodo-eletrólito 2.5. A camada limite difusional de Nernst 2.6. Influência das bolhas de gás na transferência de massa 2.7. Determinação experimental do coeficiente médio combinado de transferência 	85 88 89 90 95
 de massa 2.8. Modelagem de reatores eletroquímicos 2.8.1. Análise dimensional 2.8.2. Números adimensionais utilizados em transferência de massa 2.8.3. Dimensão característica de um sistema experimental 	97 99 99 99 101
3. Revisão bibliográfica	103
3.1. Transferência de massa em reatores eletroquímicos3.1.1. Principais variáveis que influenciam no transporte de massa	103 103
3.2. Estudos de transferência de massa com produção de bolhas de gás3.3. Efeito das bolhas de gás na espessura da camada limite de difusão e na transferência de massa	104 109
3.4. Relação entre o coeficiente médio combinado de transferência de massa e a velocidade de fluxo das bolhas de gás	112
4. Material e métodos	114
 4.1. Solução eletrolítica 4.2. Variáveis estudadas 4.3. Procedimento experimental 4.4. Principais reações eletroquímicas 4.5. Determinação da concentração de ferricianeto 4.6. Determinação da intensidade de corrente elétrica de redução 4.7. Determinação do coeficiente médio combinado de transferência de massa 	114 114 115 116 116 117 117

4.8. Análise dos resultados para o estudo de transferência de massa	119
4.9. Modelagem do reator eletroquímico "air lift"	120
4.9.1. Análise dimensional	120
4.9.2. Parâmetros envolvidos	120
4.9.3. Dimensão característica	121
4.9.4. Teorema " π " de Buckingham	122
4.9.5. Correlação empírica para o sistema experimental	123
5. Resultados e discussão	124
5.1. Redução da concentração do íon ferricianeto de potássio	124
5.2. Valores experimentais e calculados para a transferência de massa	125
5.2.1. Coeficiente médio combinado de transferência de massa	125
5.2.2. Espessura da camada limite de difusão	128
5.3. Considerações finais sobre o estudo de transferência de massa	131
5.4. Modelagem do reator eletroquímico	131
6. Conclusões	135
7. Principais contribuições com o estudo de transferência massa	de 136
8. Referências bibliográficas	137
8. Referências bibliográficas Capítulo III - Estudo do processo de eletroflotação	137 139
8. Referências bibliográficas Capítulo III - Estudo do processo de eletroflotação 1. Introdução	137 139 140
 8. Referências bibliográficas Capítulo III - Estudo do processo de eletroflotação 1. Introdução 2. Fundamentação teórica 	137 139 140 142
 8. Referências bibliográficas Capítulo III - Estudo do processo de eletroflotação 1. Introdução 2. Fundamentação teórica 2.1. Fundamentos de extração e tratamento primário de petróleo 	137 139 140 142 142
 8. Referências bibliográficas Capítulo III - Estudo do processo de eletroflotação 1. Introdução 2. Fundamentação teórica 2.1. Fundamentos de extração e tratamento primário de petróleo 2.2. Formação, composição e estabilização de emulsões óleo-água-óleo 	137 139 140 142 142 143
 8. Referências bibliográficas Capítulo III - Estudo do processo de eletroflotação 1. Introdução 2. Fundamentação teórica 2.1. Fundamentos de extração e tratamento primário de petróleo 2.2. Formação, composição e estabilização de emulsões óleo-água-óleo 2.3. Processos aplicados no tratamento de emulsões óleo-água 	137 139 140 142 142 143 146
 8. Referências bibliográficas Capítulo III - Estudo do processo de eletroflotação 1. Introdução 2. Fundamentação teórica 2.1. Fundamentos de extração e tratamento primário de petróleo 2.2. Formação, composição e estabilização de emulsões óleo-água-óleo 2.3. Processos aplicados no tratamento de emulsões óleo-água 2.3.1. Processos de flotação 	137 139 140 142 142 143 146 146
 8. Referências bibliográficas Capítulo III - Estudo do processo de eletroflotação 1. Introdução 2. Fundamentação teórica 2.1. Fundamentos de extração e tratamento primário de petróleo 2.2. Formação, composição e estabilização de emulsões óleo-água-óleo 2.3. Processos aplicados no tratamento de emulsões óleo-água 2.3.1. Processos de flotação 2.3.1.1. Flotação convencional ou gravitacional 	137 139 140 142 142 143 146 146 146
 8. Referências bibliográficas Capítulo III - Estudo do processo de eletroflotação 1. Introdução 2. Fundamentação teórica 2.1. Fundamentos de extração e tratamento primário de petróleo 2.2. Formação, composição e estabilização de emulsões óleo-água-óleo 2.3. Processos aplicados no tratamento de emulsões óleo-água 2.3.1. Flotação convencional ou gravitacional 2.3.1.2. Flotação por ar induzido 	137 139 140 142 142 143 146 146 146 146
 8. Referências bibliográficas Capítulo III - Estudo do processo de eletroflotação 1. Introdução 2. Fundamentação teórica 2.1. Fundamentos de extração e tratamento primário de petróleo 2.2. Formação, composição e estabilização de emulsões óleo-água-óleo 2.3. Processos aplicados no tratamento de emulsões óleo-água 2.3.1. Plotação convencional ou gravitacional 2.3.1.2. Flotação por ar induzido 2.3.1.3. Flotação por ar dissolvido 	137 139 140 142 142 143 146 146 146 146 147 147
 8. Referências bibliográficas Capítulo III - Estudo do processo de eletroflotação 1. Introdução 2. Fundamentação teórica 2.1. Fundamentos de extração e tratamento primário de petróleo 2.2. Formação, composição e estabilização de emulsões óleo-água-óleo 2.3. Processos aplicados no tratamento de emulsões óleo-água 2.3.1. Processos de flotação 2.3.1.1. Flotação convencional ou gravitacional 2.3.1.2. Flotação por ar induzido 2.3.1.3. Flotação por ar dissolvido 2.3.2. Processo de eletrocoagulação 2.3.3. Processo de eletroflotação 	137 139 140 142 142 143 146 146 146 146 147 147 149 151
 8. Referências bibliográficas Capítulo III - Estudo do processo de eletroflotação 1. Introdução 2. Fundamentação teórica 2.1. Fundamentos de extração e tratamento primário de petróleo 2.2. Formação, composição e estabilização de emulsões óleo-água-óleo 2.3. Processos aplicados no tratamento de emulsões óleo-água 2.3.1. Flotação convencional ou gravitacional 2.3.1.2. Flotação por ar induzido 2.3.1.3. Flotação por ar dissolvido 2.3.2. Processo de eletrocoagulação 2.3.3. Processo de eletroflotação 	137 139 140 142 142 142 143 146 146 146 146 147 147 149 151
 8. Referências bibliográficas Capítulo III - Estudo do processo de eletroflotação 1. Introdução 2. Fundamentação teórica 2.1. Fundamentos de extração e tratamento primário de petróleo 2.2. Formação, composição e estabilização de emulsões óleo-água-óleo 2.3. Processos aplicados no tratamento de emulsões óleo-água 2.3.1. Processos de flotação 2.3.1.1. Flotação convencional ou gravitacional 2.3.1.2. Flotação por ar induzido 2.3.1.3. Flotação por ar dissolvido 2.3.2. Processo de eletrocoagulação 2.3.3. Processo de eletroflotação 	137 139 140 142 142 143 146 146 146 146 146 147 149 151
 8. Referências bibliográficas Capítulo III - Estudo do processo de eletroflotação 1. Introdução 2. Fundamentação teórica 2.1. Fundamentos de extração e tratamento primário de petróleo 2.2. Formação, composição e estabilização de emulsões óleo-água-óleo 2.3. Processos aplicados no tratamento de emulsões óleo-água 2.3.1. Processos de flotação 2.3.1.1. Flotação por ar induzido 2.3.1.2. Flotação por ar dissolvido 2.3.2. Processo de eletrocoagulação 2.3.3. Processo de eletroflotação 	137 139 140 142 142 142 143 146 146 146 146 146 147 147 149 151 156 156
 8. Referências bibliográficas Capítulo III - Estudo do processo de eletroflotação 1. Introdução 2. Fundamentação teórica 2.1. Fundamentos de extração e tratamento primário de petróleo 2.2. Formação, composição e estabilização de emulsões óleo-água-óleo 2.3. Processos aplicados no tratamento de emulsões óleo-água 2.3.1. Processos de flotação 2.3.1.2. Flotação por ar induzido 2.3.1.3. Flotação por ar dissolvido 2.3.2. Processo de eletrocoagulação 2.3.3. Processo de eletroflotação 2.4. Estudo da cinética de remoção de óleo 2.4. Estudo da cinética de remoção de óleo 2.4. Modelo de primeira ordem 2.4.3. Tempo médio de meia vida 	137 139 140 142 142 143 146 146 146 146 146 147 147 149 151 156 156 157 158

3. Revisão bibliográfica	160
3.1. Estudos desenvolvidos na literatura com o processo de eletroflotação3.2. Comparação entre o processo de eletroflotação e outros processos de tratamento de efluentes	160 166
4. Material e métodos	170
4.1. O reator eletroquímico "air lift"	170
4.1.1. Descrição do reator eletroquímico4.1.2. Eletrodos utilizados	170 172
4.2. Descrição do processo de eletroflotação	173
4.3. Aplicação do processo de eletroflotação para a emulsão sintética	175
4.3.1. Produção da emulsão sintética óleo-água	175
4.3.1.1. Composição da emulsão sintética	175
4.3.1.2. Sistema para produção de emulsão sintética óleo-água	176
4.3.1.2.1. Princípio de funcionamento do sistema	177
4.3.1.3. Procedimento experimental para produção da emulsão sintética	
óleo-água	177
4.3.2. Variáveis estudadas para a emulsão sintética	178
4.3.3. Procedimento experimental para o processo de eletroflotação	179
4.3.4. Análise da concentração de óleo na emulsão	181
4.3.5. Equações usadas nos cálculos	181
4.3.6. Planejamento experimental	182
4.3.7. Avaliação dos dados experimentais para a emulsão sintética	184
4.4. Aplicação do processo de eletroflotação para a emulsão real	185
4.4.1. Obtenção da emulsão real	185
4.4.2. Variáveis estudadas para a emulsão real	186
4.4.3. Procedimento experimental para o processo de eletroflotação com a	
emulsão real	187
4.4.4. Análise da concentração de óleo na emulsão	191
4.4.5. Equações usadas nos cálculos	191
4.4.6. Avaliação dos dados experimentais para a emulsão real	192
5. Resultados e discussão	193
5.1. Resultados obtidos para a emulsão sintética	193
5.1.1. Avaliação dos resultados estatísticos para a taxa de remoção	194
5.1.1.1. Análise de variância	194
5.1.1.2. Estudo dos efeitos das variáveis independentes e suas interações	
sobre a taxa de remoção	195
5.1.1.3. Superfícies de resposta para a taxa de remoção	198
5.1.1.3.1. Superfícies de resposta otimizadas para a taxa de remoção	205
5.1.2. Avaliação dos resultados estatísticos para o consumo energético	213
5.1.2.1. Análise de variância	213
5.1.2.2. Estudo dos efeitos das variáveis independentes e suas interações	
sobre o consumo energético	214
5.1.2.3. Superfícies de resposta para o consumo energético	217

5.2. Resultados obtidos para a emulsão real	
5.2.1. Análise dos resultados obtidos para as variáveis estudadas com a emulsão	
real	224
5.2.1.1. Taxa de remoção	224
5.2.1.2. Constante cinética de remoção	228
5.2.1.3. Taxa constante de remoção	231
5.2.1.4. Tempo médio de meia vida para redução da concentração de óleo	232
5.2.1.5. Consumo energético	235
5.2.2. Estudo da cinética de remoção no efluente real	240
5.2.2.1. Variação da concentração de óleo em função do tempo de eletrólise	240
5.2.2.2. Representação matemática da cinética de remoção	252
5.2.3 Aplicação do processo de eletroflotação para o efluente do emissário	256
5.2.4 Desempenho do reator eletroquímico "air lift" no tratamento das	200
emulsões sintética e real	260
5.2.4.1. Tava da ramação	200
5.2.4.1. Taxa de temoção	200
5.2.4.2. Consumo energetico	261
5.2.5. Considerações finais sobre o desempenho do reator eletroquímico "air	
lift" estudado neste trabalho	262
6. Conclusões	264
6.1. Emulsão sintética	264
6.2. Emulsão real	266
7 Principais contribuições com o estudo do processo de	
eletroflotação	268
cicii onotação	200
8. Referências hibliográficas	271
of Referencials biologi aneas	<i>2</i> / 1
Defenêncies hibliográfices citades neste trabelho	275
Referencias bibliograficas citadas neste trabalho	275
Anôndicos	202
Apendices	205
Apêndice I - Estudo das bolhas de gás	284
Apêndice II - Estudo de transferência de massa	292
Apêndice III - Estudo do processo de eletroflotação	301
Apêndice IV - Análises de concentração de óleo e caracterização	
físico-química do efluente real	

Lista de Figuras

Capítulo I	Estudo das bolhas de gás	
Figura 2.1	Formação, desprendimento e coalescência de bolhas de gás em eletrodos	15
Figura 2.2	Geração e desprendimento de bolhas de gás em eletrodos vertical (a) e horizontal (b) - (Desenho: o Autor)	16
Figura 2.3	Esquema ilustrativo da geração e desprendimento de bolhas de gás em eletrodos (Desenho: o Autor)	18
Figura 2.4	Determinação gráfica da velocidade de ascensão de uma bolha de gás em um líquido: (a) para um diâmetro; (b) para os diâmetros a, b, c e d (St - Pierre e Wragg, 1993b)	22
Figura 3.1	Célula de espessura fina ("thin gap cell") (St-Pierre e Wragg, 1993a)	29
Figura 3.2	Efeito da densidade de corrente sobre o tamanho de bolhas na evolução de hidrogênio para uma espessura do canal de 1,0 mm e superfície hidrofóbica: (a) 0,0500 A cm ⁻² e (b) 0,5020 A cm ⁻² (St-Pierre e Wragg, 1993a)	30
Figura 3.3	Efeito da espessura do canal sobre o tamanho de bolhas de hidrogênio com superfície hidrofóbica: (a) 2,0 mm de espessura do canal e 0,493 A cm ⁻² ; (b) 1,0 mm de espessura do canal e 0,502 A cm ⁻² ; (c) 0,5 mm de espessura do canal e 0,525 A cm ⁻² (St-Pierre e Wragg, 1993a)	31
Figura 3.4	Efeito do tipo de gás gerado sobre o tamanho de bolhas para espessura do canal de 0,5 mm e superfície hidrofóbica: (a) H ₂ , 0,306 A cm ⁻² ; (b) O ₂ , 0,304 A cm ⁻²	33
Figura 3.5	Diagrama esquemático da célula eletrolítica usada por Joe et al. (1988)	36
Figura 4.1	Eletrodos utilizados no estudo das bolhas de gás: (a) Cátodo de aço inox 316, (b) Ânodo tipo $DSA^{\ensuremath{\mathbb{R}}}$	42
Figura 4.2	Esquema ilustrativo da montagem experimental utilizada para o estudo de bolhas de gás: (a) fonte estabilizada de tensão; (b) célula "H" de vidro; (c) câmera digital; (d) microcomputador	43

Figura 4.3	Fotografias da montagem experimental utilizada para o estudo de bolhas de gás: (a) vista frontal, (b) detalhe da célula eletroquímica	44
Figura 4.4	Fotografias dos eletrodos utilizados na medição dos diâmetros das bolhas: (a) Cátodo - bolhas de hidrogênio, (b) Ânodo - bolhas de cloro	45
Figura 5.1	Gráfico de pareto das variáveis independentes e da interação sobre d_{H_2}	55
Figura 5.2	Gráfico de pareto das variáveis independentes e da interação sobre $v_{r_{H_2}}$	56
Figura 5.3	Gráfico de pareto das variáveis independentes e da interação sobre A_{H_2}	56
Figura 5.4	Gráfico de pareto das variáveis independentes e da interação sobre Vb_{H_2}	57
Figura 5.5	Gráfico de pareto das variáveis independentes e da interação sobre Rs_{H_2}	57
Figura 5.6	Superfície de resposta do d_{H_2} em função da j_e e C_{NaCl}	59
Figura 5.7	Superfície de resposta da $v_{r_{H_2}}$ em função da j_e e C_{NaCl}	60
Figura 5.8	Superfície de resposta da A_{H_2} em função da j_e e C_{NaCl}	60
Figura 5.9	Superfície de resposta do Vb_{H_2} em função da j_e e C_{NaCl}	61
Figura 5.10	Superfície de resposta do Rs_{H_2} em função da j_e e C_{NaCl}	61
Figura 5.11	Gráfico de pareto das variáveis independentes e da interação sobre d_{Cl_2}	65
Figura 5.12	Gráfico de pareto das variáveis independentes e da interação sobre $v_{r_{Cl_2}}$	66
Figura 5.13	Gráfico de pareto das variáveis independentes e da interação sobre A_{Cl_2}	66
Figura 5.14	Gráfico de pareto das variáveis independentes e da interação sobre Vb_{Cl_2}	67

Figura 5.15	Gráfico de pareto das variáveis independentes e da interação sobre Rs_{Cl_2}	67
Figura 5.16	Superfície de resposta do d_{Cl_2} em função da j_e e C_{NaCl}	69
Figura 5.17	Superfície de resposta da v_{rCl_2} em função da j_e e C_{NaCl}	70
Figura 5.18	Superfície de resposta da A_{Cl_2} em função da j_e e C_{NaCl}	70
Figura 5.19	Superfície de resposta do Vb_{Cl_2} em função da j_e e C_{NaCl}	71
Figura 5.20	Superfície de resposta do Rs_{Cl_2} em função da j_e e C_{NaCl}	71
Capítulo II	Estudo de transferência de massa	
Figura 2.1	Variáveis que afetam as reações eletroquímicas (Walsh (1993), adaptado)	83
Figura 2.2	Representação esquemática da reação eletroquímica de redução (Coeuret (1992), adaptado)	85
Figura 2.3	Curva da densidade de corrente elétrica em função do potencial do eletrodo (Coeuret (1992), adaptado)	87
Figura 2.4	Representação esquemática da camada limite hidrodinâmica sobre uma placa plana (Coeuret, 1992)	90
Figura 2.5	Perfil de concentração de um reagente versus a distância e a relação entre corrente e potencial eletroquímico: (a) Perfil da camada difusa de Nernst; (b) Perfil de concentração para vários valores de corrente ($I_L > I_2 > I_1 > 0$), em que I_L é a corrente limite; (c) Curva de corrente versus potencial para uma reação perfeitamente reversível (controlada por "puro" transporte de massa) (Walsh (1993), adaptado)	91
Figura 2.6	Esquema ilustrativo de um reator de placas paralelas (Trinidad e Walsh, 1998)	101
Figura 3.1	Distribuição das bolhas de gás ao longo da altura do eletrodo (Fouad e Sedahmed, 1972)	105
Figura 3.2	Célula eletroquímica com destaque para o fluxo das bolhas no compartimento catódico (Fouad e Sedahmed, 1972)	105
Figura 4.1	Fotografia do reator eletroquímico "air lift"	116
Figura 4.2	Esquema ilustrativo das colunas de flotação do reator eletroquímico "air lift" (Desenho: o Autor)	121

Figura 5.1	Percentual de redução versus densidade de corrente elétrica	124
Figura 5.2	Valores de $\overline{k_d^g}$ em função de j_{H_2}	126
Figura 5.3	Valores de $\overline{k_d^g}$ em função de V_{H_2}	126
Figura 5.4	Valores de δ em função de j_{H_2} com o ajuste linear	128
Figura 5.5	Valores de δ em função de j_{H_2} com o ajuste potencial	129
Figura 5.6	Valores de δ em função de V_{H_2} com o ajuste linear	129
Figura 5.7	Valores de δ em função de V_{H_2} com o ajuste potencial	130
Figura 5.8	Representação gráfica do $\log\left(\frac{\overline{Sh}}{Sc^{0.33}}\right)$ em função do $\log(Re)$	133
Figura 5.9	Número médio de Sherwood (\overline{Sh}) versus número de Reynolds (<i>Re</i>)	134
Capítulo III	Estudo do processo de eletroflotação	
Figura 2.1	Planta de extração e processamento de petróleo (Souza Filho (2002), adaptado)	140
	(2002), adaptado)	142
Figura 2.2	Esquema ilustrativo de um reservatório de petróleo (Souza Filho (2002), adaptado)	142
Figura 2.2 Figura 2.3	 (2002), adaptado) Esquema ilustrativo de um reservatório de petróleo (Souza Filho (2002), adaptado) Fluidos produzidos em um poço de petróleo (Souza Filho (2002), adaptado) 	142 143 144
Figura 2.2 Figura 2.3 Figura 2.4	 (2002), adaptado) Esquema ilustrativo de um reservatório de petróleo (Souza Filho (2002), adaptado) Fluidos produzidos em um poço de petróleo (Souza Filho (2002), adaptado) Processo de flotação por ar dissolvido (Souza Filho (2002), adaptado) 	142 143 144 148
Figura 2.2 Figura 2.3 Figura 2.4 Figura 2.5	 (2002), adaptado) Esquema ilustrativo de um reservatório de petróleo (Souza Filho (2002), adaptado) Fluidos produzidos em um poço de petróleo (Souza Filho (2002), adaptado) Processo de flotação por ar dissolvido (Souza Filho (2002), adaptado) Esquema ilustrativo do processo de eletroflotação (Desenho: o Autor) 	142 143 144 148 152
Figura 2.2 Figura 2.3 Figura 2.4 Figura 2.5 Figura 2.6	 (2002), adaptado) Esquema ilustrativo de um reservatório de petróleo (Souza Filho (2002), adaptado) Fluidos produzidos em um poço de petróleo (Souza Filho (2002), adaptado) Processo de flotação por ar dissolvido (Souza Filho (2002), adaptado) Esquema ilustrativo do processo de eletroflotação (Desenho: o Autor) Detalhe ilustrativo da célula eletroquímica com geração de bolhas de gás (Desenho: o Autor) 	142 143 144 148 152 153
Figura 2.2 Figura 2.3 Figura 2.4 Figura 2.5 Figura 2.6 Figura 2.7	 (2002), adaptado) Esquema ilustrativo de um reservatório de petróleo (Souza Filho (2002), adaptado) Fluidos produzidos em um poço de petróleo (Souza Filho (2002), adaptado) Processo de flotação por ar dissolvido (Souza Filho (2002), adaptado) Esquema ilustrativo do processo de eletroflotação (Desenho: o Autor) Detalhe ilustrativo da célula eletroquímica com geração de bolhas de gás (Desenho: o Autor) Etapas do processo de flotação de bolhas e gotículas de óleo em água oleosa (Silva (2008), adaptado) 	142 143 144 144 148 152 153 154

Figura 4.1	Desenho esquemático do reator eletroquímico "air lift" para o tratamento de efluentes da indústria petroquímica (Desenho: o Autor)	171
Figura 4.2	Fotografia do reator eletroquímico "air lift" para o tratamento de efluentes da indústria do petróleo	172
Figura 4.3	Fotografias ilustrativas dos eletrodos usados no reator eletroquímico "air lift": (a) Cátodo de aço inox 316, (b) Ânodo tipo DSA [®] da "De Nora"	173
Figura 4.4	Esquema ilustrativo do sistema experimental para tratamento de efluentes da indústria do petróleo, com destaque para o processo de eletroflotação no reator eletroquímico "air lift" (Desenho: o Autor)	174
Figura 4.5	Esquema ilustrativo do sistema otimizado para produção de emulsão sintética óleo-água (Desenho: o Autor)	176
Figura 4.6	Sistema para produção de emulsão sintética óleo-água em funcionamento	177
Figura 4.7	Reator eletroquímico em funcionamento durante o processo de eletroflotação com a emulsão sintética: (a) vista frontal, (b) vista lateral	180
Figura 4.8	Reservatório de separação óleo-água com a emulsão sintética: (a) vista lateral, (b) vista superior	180
Figura 4.9	Esquema ilustrativo da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) da UTPF/UN-RNCE/PETROBRAS/Guamaré - RN (Desenho: o Autor)	185
Figura 4.10	Reator eletroquímico em funcionamento durante o processo de eletroflotação com a emulsão real: (a) vista diagonal, (b) vista lateral	188
Figura 4.11	Reservatório de separação óleo-água com a emulsão real: (a) vista lateral, (b) vista superior	189
Figura 4.12	Reator eletroquímico em funcionamento durante o processo de eletroflotação com o efluente do emissário: (a) vista frontal, (b) vista lateral	190
Figura 4.13	Vista frontal da base do reator (a) e vista superior do reservatório de separação dos fluidos (b) para o efluente do emissário	190
Figura 5.1	Gráfico de pareto das variáveis independentes e suas interações sobre a taxa de remoção	196

Figura 5.2	Relação entre os valores observados e preditos para a taxa de remoção	198
Figura 5.3	Superfície de resposta da taxa de remoção (<i>TR</i>) em função da densidade de corrente elétrica (j_e) e da concentração de cloreto de sódio (C_{NaCl}), para $Q_v = 0,0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ e $H = 0,4150 \text{ m}$	199
Figura 5.4	Superfície de resposta da taxa de remoção (<i>TR</i>) em função da densidade de corrente elétrica (j_e) e da vazão volumétrica de alimentação (Q_v), para $C_{NaCl} = 10000 \text{ mg L}^{-1}$ e $H = 0,4150 \text{ m}$	201
Figura 5.5	Superfície de resposta da taxa de remoção (<i>TR</i>) em função da densidade de corrente elétrica (j_e) e da altura de alimentação (<i>H</i>), para $C_{NaCl} = 10000 \text{ mg L}^{-1}$ e $Q_v = 0,0450 \text{ m}^3$	202
Figura 5.6	Superfície de resposta da taxa de remoção (<i>TR</i>) em função da concentração de cloreto de sódio (C_{NaCl}) e da vazão volumétrica de alimentação (Q_v), para $j_e = 200,0$ A m ⁻² e $H = 0,4150$ m	203
Figura 5.7	Superfície de resposta da taxa de remoção (<i>TR</i>) em função da vazão volumétrica de alimentação (Q_v) e da altura de alimentação (<i>H</i>), para $j_e = 200,0$ A m ⁻² e $C_{NaCl} = 10000$ mg L ⁻¹	204
Figura 5.8	Superfície de resposta otimizada da taxa de remoção (<i>TR</i>) em função da densidade de corrente elétrica (j_e) e da vazão volumétrica de alimentação (Q_v), para C_{NaCl} = 5000 mg L ⁻¹ e H = 0,4150 m	205
Figura 5.9	Superfície de resposta otimizada da taxa de remoção (<i>TR</i>) em função da concentração de cloreto de sódio (C_{NaCl}) e da vazão volumétrica de alimentação (Q_v), para $j_e = 150,0$ A m ⁻² e $H = 0,4150$ m	206
Figura 5.10	Superfície de resposta otimizada da taxa de remoção (<i>TR</i>) em função da densidade de corrente elétrica (j_e) e da vazão volumétrica de alimentação (Q_v), para C_{NaCl} = 5000 mg L ⁻¹ e H = 0,5750 m	207

xii

Figura 5.11	Superfície de resposta otimizada da taxa de remoção (<i>TR</i>) em função da concentração de cloreto de sódio (C_{NaCl}) e da vazão volumétrica de alimentação (Q_v), para $j_e = 150,0$ A m ⁻² e $H = 0,5750$ m	208
Figura 5.12	Superfície de resposta otimizada da taxa de remoção (<i>TR</i>) em função da densidade de corrente elétrica (j_e) e da concentração de cloreto de sódio (C_{NaCl}), para $Q_v = 0,0348 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ e $H =$ 0,5750 m	211
Figura 5.13	Gráfico de pareto com os efeitos estimados das variáveis independentes e suas interações sobre o consumo energético	215
Figura 5.14	Relação entre os valores observados e preditos para o consumo energético	217
Figura 5.15	Superfície de resposta do consumo energético (<i>CE</i>) em função da densidade de corrente elétrica (j_e) e da concentração de cloreto de sódio (C_{NaCl}), para $Q_v = 0,0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ e $H = 0,4150 \text{ m}$	218
Figura 5.16	Superfície de resposta do consumo energético (<i>CE</i>) em função da densidade de corrente elétrica (j_e) e da vazão volumétrica de alimentação (Q_v), para C_{NaCl} = 10000 mg L ⁻¹ e H = 0,4150 m	219
Figura 5.17	Superfície de resposta do consumo energético (<i>CE</i>) em função da densidade de corrente elétrica (j_e) e da altura de alimentação (<i>H</i>), para $C_{NaCl} = 10000 \text{ mg L}^{-1}$ e $Q_v = 0,0450 \text{ m}^3$	220
Figura 5.18	Superfície de resposta do consumo energético (<i>CE</i>) em função da concentração de cloreto de sódio (<i>C</i> _{NaCl}) e da vazão volumétrica de alimentação (Q_v), para $j_e = 200,0$ A m ⁻² e $H = 0,4150$ m	221
Figura 5.19	Superfície de resposta do consumo energético (<i>CE</i>) em função da vazão volumétrica de alimentação (Q_v) e da altura de alimentação (<i>H</i>), para $j_e = 200,0$ A m ⁻² e $C_{NaCl} = 10000$ mg L ⁻¹	222
Figura 5.20	Taxa de remoção (<i>TR</i>) em função da densidade de corrente elétrica (j_e), para $Q_v = 0,0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, $H = 0,5750 \text{ m} \text{ e } C_{NaCl} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$	225

xiii

Figura 5.21	Taxa de remoção (<i>TR</i>) em função da altura de alimentação (<i>H</i>), para $j_e = 300$ A m ⁻² , $Q_v = 0,0450$ m ³ h ⁻¹ e $C_{NaCl} = 1000$ mg L ⁻¹	226
Figura 5.22	Taxa de remoção (<i>TR</i>) em função da vazão volumétrica de alimentação (Q_v), para $j_e = 300$ A m ⁻² , $H = 0,5750$ m e $C_{NaCl} = 1000$ mg L ⁻¹	227
Figura 5.23	Constante cinética de remoção (k_2) em função da densidade de corrente elétrica (j_e) , para $Q_v = 0.0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, $H = 0.5750 \text{ m} \text{ e}$ $C_{NeCL} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$	229
Figura 5.24	Constante cinética de remoção (k_2) em função da altura de alimentação (H) , para $j_e = 300$ A m ⁻² , $Q_v = 0,0450$ m ³ h ⁻¹ e $C_{NaCl} = 1000$ mg L ⁻¹	229
Figura 5.25	Constante cinética de remoção (k_2) em função da vazão volumétrica de alimentação (Q_v) , para $j_e = 300$ A m ⁻² , $H = 0,5750$ m e $C_{NaCl} = 1000$ mg L ⁻¹	230
Figura 5.26	Taxa constante de remoção (k) em função da densidade de corrente elétrica (j_e) , para $Q_v = 0,0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, $H = 0,5750 \text{ m} \text{ e}$ $C_{NaCl} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$	231
Figura 5.27	Taxa constante de remoção (k) em função da altura de alimentação (H), para $j_e = 300$ A m ⁻² , $Q_v = 0,0450$ m ³ h ⁻¹ e $C_{NaCl} = 1000$ mg L ⁻¹	231
Figura 5.28	Taxa constante de remoção (k) em função da vazão volumétrica de alimentação (Q_v) , para $j_e = 300$ A m ⁻² , $H = 0,5750$ m e $C_{NaCl} = 1000$ mg L ⁻¹	232
Figura 5.29	Tempo médio de meia vida $(t_{e^{(1/2)}})$ em função da densidade de corrente elétrica (j_e) , para $Q_v = 0,0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, $H = 0,5750 \text{ m} \text{ e}$ $C_{NaCl} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$	233
Figura 5.30	Tempo médio de meia vida $(t_{e(1/2)})$ em função da altura de alimentação (<i>H</i>), para $j_e = 300$ A m ⁻² , $Q_v = 0.0450$ m ³ h ⁻¹ e $C_{NaCl} = 1000$ mg L ⁻¹	233
Figura 5.31	Tempo médio de meia vida $(t_{e(1/2)})$ em função da vazão volumétrica de alimentação (Q_v) , para $j_e = 300$ A m ⁻² , $H = 0,5750$ m e $C_{NaCl} = 1000$ mg L ⁻¹	234

Figura 5.32	Consumo energético (<i>CE</i>) em função da densidade de corrente elétrica (j_e), para $Q_v = 0,0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, $H = 0,5750 \text{ m} \text{ e } C_{NaCl} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$	235
Figura 5.33	Potencial médio de célula (E_{med}) em função da densidade de corrente elétrica (j_e) , para $Q_v = 0,0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, $H = 0,5750 \text{ m} \text{ e}$ $C_{NaCl} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$	236
Figura 5.34	Consumo energético (<i>CE</i>) em função da altura de alimentação (<i>H</i>), para $j_e = 300$ A m ⁻² , $Q_v = 0.0450$ m ³ h ⁻¹ e $C_{NaCl} = 1000$ mg L ⁻¹	237
Figura 5.35	Potencial médio de célula (E_{med}) em função da altura de alimentação (H) , para $j_e = 300$ A m ⁻² , $Q_v = 0,0450$ m ³ h ⁻¹ e $C_{NaCl} = 1000$ mg L ⁻¹	238
Figura 5.36	Consumo energético (<i>CE</i>) em função da vazão volumétrica de alimentação (Q_v), para $j_e = 300$ A m ⁻² , $H = 0,5750$ m e $C_{NaCl} = 1000$ mg L ⁻¹	239
Figura 5.37	Potencial médio de célula (E_{med}) em função da vazão volumétrica de alimentação (Q_v) , para $j_e = 300$ A m ⁻² , $H = 0,5750$ m e $C_{NaCl} = 1000$ mg L ⁻¹	240
Figura 5.38	Concentrações normalizadas em função do tempo de eletrólise, para $j_e = 100 \text{ A m}^{-2}$, $Q_v = 0.0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ e $H = 0.5750 \text{ m}$	241
Figura 5.39	Concentrações normalizadas em função do tempo de eletrólise, para $j_e = 150 \text{ Am}^{-2}$, $Q_v = 0.0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ e $H = 0.5750 \text{ m}$	241
Figura 5.40	Concentrações normalizadas em função do tempo de eletrólise, para $j_e = 200 \text{ A m}^{-2}$, $Q_v = 0.0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ e $H = 0.5750 \text{ m}$	242
Figura 5.41	Concentrações normalizadas em função do tempo de eletrólise, para $j_e = 250 \text{ Am}^{-2}$, $Q_v = 0.0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ e $H = 0.5750 \text{ m}$	242
Figura 5.42	Concentrações normalizadas em função do tempo de eletrólise, para $j_e = 300 \text{ Am}^{-2}$, $Q_v = 0.0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ e $H = 0.5750 \text{ m}$	243
Figura 5.43	Concentração de óleo em função do tempo de eletrólise, para $j_e = 100 \text{ A m}^{-2}$, $Q_v = 0.0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ e $H = 0.5750 \text{ m}$	244
Figura 5.44	Concentração de óleo em função do tempo de eletrólise, para $j_e = 150 \text{ A m}^{-2}$, $Q_v = 0.0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ e $H = 0.5750 \text{ m}$	244

Figura 5.45	Concentração de óleo em função do tempo de eletrólise, para $j_e = 200 \text{ A m}^{-2}$, $Q_v = 0.0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ e $H = 0.5750 \text{ m}$	245
Figura 5.46	Concentração de óleo em função do tempo de eletrólise, para $j_e = 250 \text{ A m}^{-2}$, $Q_v = 0.0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ e $H = 0.5750 \text{ m}$	245
Figura 5.47	Concentração de óleo em função do tempo de eletrólise, para $j_e = 300 \text{ A m}^{-2}$, $Q_v = 0.0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ e $H = 0.5750 \text{ m}$	246
Figura 5.48	Redução da concentração de óleo com a densidade de corrente em 30,0 min de eletrólise	247
Figura 5.49	Redução da concentração de óleo com a densidade de corrente em 60,0 min de eletrólise	247
Figura 5.50	Redução da concentração de óleo com a densidade de corrente em 90,0 min de eletrólise	248
Figura 5.51	Redução da concentração de óleo com a densidade de corrente em 120,0 min de eletrólise	248
Figura 5.52	Redução da concentração de óleo com a densidade de corrente em 150,0 min de eletrólise	249
Figura 5.53	Redução da concentração de óleo com a densidade de corrente em 180,0 min de eletrólise	249
Figura 5.54	Comportamento da concentração de óleo em função do tempo de eletrólise, para $j_e = 100,0 \text{ A m}^{-2}$, $Q_v = 0,0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ e $H = 0,5750 \text{ m}$	252
Figura 5.55	Comportamento da concentração de óleo em função do tempo de eletrólise, para $j_e = 150,0$ A m ⁻² , $Q_v = 0,0450$ m ³ h ⁻¹ e $H = 0,5750$ m	253
Figura 5.56	Comportamento da concentração de óleo em função do tempo de eletrólise, para $j_e = 200,0 \text{ A m}^{-2}$, $Q_v = 0,0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ e $H = 0,5750 \text{ m}$	253
Figura 5.57	Comportamento da concentração de óleo em função do tempo de eletrólise, para $j_e = 250,0$ A m ⁻² , $Q_v = 0,0450$ m ³ h ⁻¹ e $H = 0,5750$ m	254
Figura 5.58	Comportamento da concentração de óleo em função do tempo de eletrólise, para $j_e = 300$ A m ⁻² , $Q_v = 0.0450$ m ³ h ⁻¹ e $H = 0.5750$ m	254

Figura 5.59	Taxa de remoção de óleo (<i>TR</i>) para o efluente obtido no emissário em função do tempo de eletrólise (t_e), para $j_e = 300$ A m ⁻² , $H = 0,5750$ m, $Q_v = 0,0450$ m ³ h ⁻¹ e $C_{NaCl} = 1000$ mg L ⁻¹	256
Figura 5.60	Valores da concentração normalizada do efluente obtido no emissário em função do tempo de eletrólise, para $j_e = 300 \text{ A} \text{ m}^{-2}$, $H = 0.5750 \text{ m}$, $Q_v = 0.0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ e $C_{NaCl} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$	257
Figura 5.61	Redução da concentração de óleo do efluente obtido no emissário em função do tempo de eletrólise, para $j_e = 300$ A m ⁻² , $H = 0.5750$ m, $Q_v = 0.0450$ m ³ h ⁻¹ e $C_{NaCl} = 1000$ mg L ⁻¹	258
Figura 5.62	Amostras tratadas com o processo de eletroflotação para o efluente real obtido no emissário	259
Figura 5.63	Amostras com as concentrações inicial e final de óleo para o efluente do emissário	259
Apêndice II	Estudo de transferência de massa	
Figura I.1.1	Sistema experimental para dosagem amperométrica (Vilar, 1996)	293
Figura I.1.2	Polarograma de I_e versus E para os volumes de CoCl ₂ (Vilar, 1996)	294
Figura I.1.3	Corrente limite em função dos volumes de CoCl ₂ (Vilar, 1996)	294
Apêndice III	Estudo do processo de eletroflotação	
Figura I.2.1	Concentrações normalizadas em função do tempo de eletrólise para a faixa de densidade de corrente estudada, em A m ⁻²	306
Figura I.2.2	Redução da concentração de óleo em função do tempo de eletrólise para a faixa de densidade de corrente estudada, em A m ⁻²	306
Figura I.2.3	Taxa de remoção de óleo em função do tempo de eletrólise para a faixa de densidade de corrente estudada, em A m ⁻²	307
Figura I.2.4	Taxa de remoção de óleo em função do tempo de eletrólise, para $j_e = 100,0 \text{ A m}^{-2}$	308
Figura I.2.5	Taxa de remoção de óleo em função do tempo de eletrólise, para $j_e = 150,0 \text{ A m}^{-2}$	308

Figura I.2.6	Taxa de remoção de óleo em função do tempo de eletrólise, para $j_e = 200,0 \text{ A m}^{-2}$	309
Figura I.2.7	Taxa de remoção de óleo em função do tempo de eletrólise, para $j_e = 250,0 \text{ A m}^{-2}$	309
Figura I.2.8	Taxa de remoção de óleo em função do tempo de eletrólise, para $j_e = 300,0 \text{ A m}^{-2}$	310

Lista de Tabelas

Capítulo I	Estudo das bolhas de gás	
Tabela 3.1	Parâmetros relacionados ao tamanho de bolhas (St-Pierre e Wragg, 1993b)	40
Tabela 4.1	Valores reais e codificados das variáveis estudadas para as bolhas de gás hidrogênio	46
Tabela 4.2	Valores reais e codificados das variáveis estudadas para as bolhas de gás cloro	46
Tabela 4.3	Experimentos para geração de bolhas de gás hidrogênio	47
Tabela 4.4	Experimentos para geração de bolhas de gás cloro	47
Tabela 5.1	Propriedades físicas da solução de NaCl	49
Tabela 5.2	Resultados obtidos para as bolhas de H ₂	50
Tabela 5.3	Resultados obtidos para as bolhas de Cl ₂	51
Tabela 5.4.	Análise de variância (ANOVA) para as bolhas de hidrogênio	53
Tabela 5.5	Valores médios e efeitos das variáveis independentes e da interação sobre as dependentes para as bolhas de H_2	58
Tabela 5.6	Análise de variância (ANOVA) para as bolhas de cloro	63
Tabela 5.7	Valores médios e efeitos das variáveis independentes e da interação sobre as dependentes para as bolhas de Cl ₂	68
Capítulo II	Estudo de transferência de massa	
Tabela 2.1	Números adimensionais utilizados em transferência de massa	100
Tabela 3.1	Correlações para o $\overline{k_d^g}$ em função de Vg (Sedahmed e Shemilt, 1981)	113
Tabela 4.1	Valores de intensidade de corrente elétrica, densidade de corrente elétrica e potencial médio de célula	115

Tabela 5.1	Valores experimentais e calculados de j_e , j_{H_2} , $j_{Fe(CN)_6^3}$, $\overline{k_d^g}$, $\delta \in V_{H_2}$	125
Tabela 5.2	Valores experimentais e calculados para \overline{Sh} , Sc e Re	132
Capítulo III	Estudo do processo de eletroflotação	
Tabela 3.1	Análise comparativa da área superficial/tempo/potência produzida para os três processos estudados	168
Tabela 4.1	Variáveis investigadas no processo de eletroflotação para a emulsão sintética	178
Tabela 4.2	Valores reais e codificados para as variáveis independentes	182
Tabela 4.3	Matriz de planejamento experimental	183
Tabela 4.4.	Variáveis investigadas no processo de eletroflotação para a emulsão real	186
Tabela 4.5	Experimentos realizados com a emulsão real	187
Tabela 5.1	Resultados obtidos para a taxa de remoção e para o consumo energético no processo de eletroflotação com a emulsão sintética para 150,0 min de eletrólise	193
Tabela 5.2	Análise de variância (ANOVA) para a taxa de remoção	194
Tabela 5.3	Valores médios e efeitos das variáveis independentes e suas interações sobre a taxa de remoção	197
Tabela 5.4	Análise de variância (ANOVA) para o consumo energético	213
Tabela 5.5	Valores médios e efeitos das variáveis independentes e suas interações sobre o consumo energético	216
Tabela 5.6	Resultados obtidos para <i>TR</i> , k'_2 , k , $t_{e^{(1/2)}}$ e <i>CE</i> no processo de eletroflotação com a emulsão real em 180,0 min de eletrólise	223
Apêndice I	Estudo das bolhas de gás	
Tabela I.1.1	Diâmetros medidos no experimento 1 para as bolhas de H_2	284
Tabela I.1.2	Diâmetros medidos no experimento 2 para as bolhas de H_2	285
Tabela I.1.3	Diâmetros medidos no experimento 3 para as bolhas de H_2	285
Tabela I.1.4	Diâmetros medidos no experimento 4 para as bolhas de H_2	286

Tabela I.1.5	Diâmetros medidos no experimento 5 para as bolhas de H_2	286
Tabela I.1.6	Diâmetros medidos no experimento 6 para as bolhas de H_2	287
Tabela I.1.7	Diâmetros medidos no experimento 7 para as bolhas de H_2	287
Tabela I.2.1	Diâmetros medidos no experimento 1 para as bolhas de Cl_2	288
Tabela I.2.2	Diâmetros medidos no experimento 2 para as bolhas de Cl_2	289
Tabela I.2.3	Diâmetros medidos no experimento 3 para as bolhas de Cl_2	289
Tabela I.2.4	Diâmetros medidos no experimento 4 para as bolhas de Cl_2	290
Tabela I.2.5	Diâmetros medidos no experimento 5 para as bolhas de Cl_2	290
Tabela I.2.6	Diâmetros medidos no experimento 6 para as bolhas de Cl_2	291
Tabela I.2.7	Diâmetros medidos no experimento 7 para as bolhas de Cl_2	291
Apêndice II	Estudo de transferência de massa	
Tabela I.2.1	Concentrações inicial e final de ferricianeto e porcentagem de	200
	redução	296
Tabela I.3.1	redução Parâmetros da modelagem do reator eletroquímico "air lift"	296 297
Tabela I.3.1 Apêndice III	redução Parâmetros da modelagem do reator eletroquímico "air lift" Estudo do processo de eletroflotação	296
Tabela I.3.1 Apêndice III Tabela I.1.1	redução Parâmetros da modelagem do reator eletroquímico "air lift" Estudo do processo de eletroflotação Valores do potencial médio de célula para a emulsão sintética	296 297 301
Tabela I.3.1 Apêndice III Tabela I.1.1 Tabela I.1.2	redução Parâmetros da modelagem do reator eletroquímico "air lift" Estudo do processo de eletroflotação Valores do potencial médio de célula para a emulsão sintética Dados experimentais obtidos para a emulsão sintética	296297301302
Tabela I.3.1 Apêndice III Tabela I.1.1 Tabela I.1.2 Tabela I.1.3	redução Parâmetros da modelagem do reator eletroquímico "air lift" Estudo do processo de eletroflotação Valores do potencial médio de célula para a emulsão sintética Dados experimentais obtidos para a emulsão sintética Concentrações normalizadas para a emulsão sintética	 296 297 301 302 302
Tabela I.3.1 Apêndice III Tabela I.1.1 Tabela I.1.2 Tabela I.1.3 Tabela I.2.1	redução Parâmetros da modelagem do reator eletroquímico "air lift" Estudo do processo de eletroflotação Valores do potencial médio de célula para a emulsão sintética Dados experimentais obtidos para a emulsão sintética Concentrações normalizadas para a emulsão sintética Valores do potencial médio de célula para a emulsão real	 296 297 301 302 302 303
Tabela I.3.1 Apêndice III Tabela I.1.1 Tabela I.1.2 Tabela I.1.3 Tabela I.2.1 Tabela I.2.2	redução Parâmetros da modelagem do reator eletroquímico "air lift" Estudo do processo de eletroflotação Valores do potencial médio de célula para a emulsão sintética Dados experimentais obtidos para a emulsão sintética Concentrações normalizadas para a emulsão sintética Valores do potencial médio de célula para a emulsão real Dados experimentais obtidos para a emulsão real	 296 297 301 302 303 304
Tabela I.3.1 Apêndice III Tabela I.1.1 Tabela I.1.2 Tabela I.1.3 Tabela I.2.1 Tabela I.2.2 Tabela I.2.3	redução Parâmetros da modelagem do reator eletroquímico "air lift" Estudo do processo de eletroflotação Valores do potencial médio de célula para a emulsão sintética Dados experimentais obtidos para a emulsão sintética Concentrações normalizadas para a emulsão sintética Valores do potencial médio de célula para a emulsão real Dados experimentais obtidos para a emulsão real	 296 297 301 302 303 304 304
Tabela I.3.1 Apêndice III Tabela I.1.1 Tabela I.1.2 Tabela I.1.3 Tabela I.2.1 Tabela I.2.2 Tabela I.2.3 Tabela I.2.4	redução Parâmetros da modelagem do reator eletroquímico "air lift" Estudo do processo de eletroflotação Valores do potencial médio de célula para a emulsão sintética Dados experimentais obtidos para a emulsão sintética Concentrações normalizadas para a emulsão sintética Valores do potencial médio de célula para a emulsão real Dados experimentais obtidos para a emulsão real Concentrações normalizadas para a emulsão real Valores do potencial médio de célula para a emulsão real Valores da taxa de remoção em cada tempo de eletrólise para emulsão real	 296 297 301 302 303 304 304 305
Tabela I.3.1 Apêndice III Tabela I.1.1 Tabela I.1.2 Tabela I.1.3 Tabela I.2.1 Tabela I.2.2 Tabela I.2.3 Tabela I.2.4	redução Parâmetros da modelagem do reator eletroquímico "air lift" Estudo do processo de eletroflotação Valores do potencial médio de célula para a emulsão sintética Dados experimentais obtidos para a emulsão sintética Concentrações normalizadas para a emulsão sintética Valores do potencial médio de célula para a emulsão real Dados experimentais obtidos para a emulsão real Concentrações normalizadas para a emulsão real Valores da potencial médio de célula para a emulsão real Concentrações normalizadas para a emulsão real Valores da taxa de remoção em cada tempo de eletrólise para emulsão real	 296 297 301 302 303 304 304 305 305

Apêndice IVAnálises de concentração de óleo e caracterização
físico-química do efluente real

Tabela I.1.1	Análises de concentração para as amostras com o efluente real	311
Tabela I.2.1	Caracterização físico-química do efluente real usado neste estudo	312

Lista de Símbolos

Símbolo	Definição	Unidade
A	Área do eletrodo	m^2
A_{Cl_2}	Área média da seção reta das bolhas de cloro	m^2
A_d	Área média da seção reta das bolhas destacadas	m ²
A_e	Área efetiva do eletrodo	m ²
A_{H_2}	Área média da seção reta das bolhas de hidrogênio	m ²
A_{sr}	Área da seção reta do cilindro externo	m^2
A_{x}	Área da seção transversal ao fluxo no canal	m ²
В	Largura do canal	m
С	Concentração de óleo em um instante "t"	$mg L^{-1}$
C_0	Concentração inicial de óleo (" $t = 0$ ")	$mg L^{-1}$
\overline{C}	Concentração média do íon ferricianeto	mol m ⁻³
C_{ac}	Concentração do agente coagulante	mg dm ⁻³
$C_{amostra}$	Concentração da amostra do íon ferricianeto	М
CE	Consumo energético por unidade de volume do efluente tratado	kWh m ⁻³
C_i	Concentração em quantidade de matéria da espécie "i"	mol m ⁻³
$C_{i \text{ ferri}}$	Concentração inicial de ferricianeto	М
C_{f}	Concentração final de óleo	mg L ⁻¹
C_{fi}	Concentração final de ferricianeto	Μ
\dot{C}_{NaCl}	Concentração de cloreto de sódio	$mg L^{-1}$
C_{0}	Concentração do íon no seio da solução	mol m ⁻³
$(C_{\theta})_{x=\theta}$	Concentração do íon na superfície do eletrodo	$mol m^{-3}$
d	Diâmetro das gotículas de água	m
d_{b}	Diâmetro de uma bolha livre	m
d_{Cl_2}	Diâmetro médio das bolhas de cloro	μm
d_e	Diâmetro hidráulico	m
d_{H_2}	Diâmetro médio das bolhas de hidrogênio	μm
$D_{\scriptscriptstyle AB}$	Coeficiente de difusão	$m^2 s^{-1}$
D_e	Diâmetro do cilindro externo	m
D_{in}	Diâmetro do cilindro interno	m
D_i	Coeficiente de difusão da espécie <i>i</i>	$m^2 s^{-1}$
f_{G}	Eficiência do desprendimento de gás	%
E_{cel}	Potencial da célula eletroquímica	V
E_e	Potencial elétrico do eletrodo	V
E_{eq}	Potencial de equilíbrio	V
E_{med}	Potencial médio de célula	V

F	Constante de Faraday	96500 C mol ⁻¹
F_1	Força de empuxo	N
F_2	Força de arraste	N
Г 3 а	A celeração da gravidade	$m s^{-2}$
g G	Número de Grashof	adm.
$\frac{\overline{G_r}}{\overline{G_r}}$	Número médio de Grashof	adm.
h	Altura do eletrodo	m
h_c	Altura do cilindro externo	m
Н	Altura de alimentação	m
i _b	Densidade de corrente elétrica usada para produção de bolhas de gás	kA m ⁻²
i_g	Densidade de corrente elétrica para a geração total de bolhas de gás	kA m ⁻²
Ι	Intensidade de corrente elétrica	А
I_{e}	Intensidade de corrente elétrica de eletrólise	Α
I_d^g	Intensidade de corrente limite com geração de bolhas de gás	А
$I_{Fe(CN)_6^{3-}}$	Intensidade de corrente para redução do íon ferricianeto	Α
$I_{Fe(CN)_6^{4-}}$	Intensidade de corrente para oxidação do íon ferrocianeto	А
$I_{H_{2}}$	Intensidade de corrente elétrica para produção de	
I	hidrogenio	A
I_L	Intensidade de corrente límite	А
I_{O_2}	hidrogênio	А
j	Densidade de corrente elétrica	$A m^{-2}$
j_g	Densidade de corrente elétrica para produção de gás	$A m^{-2}$
j_e	Densidade de corrente elétrica de eletrólise	$A m^{-2}$
$\dot{J}_{Fe(CN)_6^{3-}}$	Densidade de corrente para redução do íon ferricianeto	$A m^{-2}$
$\dot{J}_{Fe(CN)_6^{4-}}$	Densidade de corrente para oxidação do íon ferrocianeto	$A m^{-2}$
İн	Densidade de corrente elétrica para produção de bolhas de	. 2
<i>i</i>	hidrogênio Densidade de corrente limite	$A m^{-2}$
J_L .	Densidade de corrente elétrica para produção de bolhas de	AIII
J_{O_2}	oxigênio	A m ⁻²
L	Comprimento do eletrodo na direção do fluxo	m
L_c	Dimensão característica	m
k	Taxa constante de remoção para o modelo de segunda ordem	$m^3 mg^{-1} m s^{-1}$
$k_1^{'}$	Constante cinética de remoção para o modelo de primeira ordem	s ⁻¹
k_2	Constante cinética de remoção para o modelo de segunda ordem	$m^3 mg^{-1} s^{-1}$
$\overline{k_d^{g}}$	Coeficiente médio combinado de transferência de massa	m s ⁻¹
k_m	Coeficiente médio de transporte de massa	m s ⁻¹

п	Número de bolhas	-
$\eta_{\scriptscriptstyle b}$	Eficiência de evolução de bolhas gás	adm.
n _e	Número de elétrons que participam da reação	-
n _g	Número de grupos adimensionais	-
N_{di}	Número de dimensões independentes	-
N_D	Densidade do fluxo de gás dissolvido	kg m ⁻³
N_G	Densidade do fluxo da bolha de gás	kg m ⁻³
N_i	Fluxo de quantidade de matéria da espécie "i"	mol s ⁻¹
N_p	Número de parâmetros	-
Р	Pressão atmosférica	101,0 N m ⁻²
P_{e}	Número de Peclet	adm.
P _e	Número médio de Peclet	adm.
Q_{v}	Vazão volumétrica de alimentação	$m^3 h^{-1}$
R	Constante dos gases ideais	8,310 J mol ⁻¹ K ⁻¹
R_d	Raio médio de bolhas destacadas	m
$R_{d,i}$	Raio de uma bolha <i>i</i>	m
R _e	Número de Reynolds	adm.
R _{ed}	Percentual de redução do íon ferricianeto	%
R _{es}	Raio de uma esfera	m
Rs_{Cl_2}	Raio médio de Sauter das bolhas de cloro	m
$\overline{R_e}$	Número médio de Reynolds	adm.
R _s	Raio médio de bolhas de Sauter	m
Rs_{H_2}	Raio médio de Sauter das bolhas de hidrogênio	m
Ω	Resistência Ôhmica total na célula	Ω
	Distância entre os eletrodos	m
\tilde{b}_c	Número de Schmidt	adm.
S_h	Número de Sherwood	adm.
$\overline{S_h}$	Número médio de Sherwood	adm.
<u>.</u>	Tempo de flotação	S
е	Tempo de eletrólise	S
(1/2)	Tempo médio de meia vida	S
	Temperatura	K ou °C
!R 7	l axa de remoção de oleo Volume da célula de eletroflotação	% m ³
7	Volume da amostra do íon ferricianeto	mI.
amostra 7	Volume do compartimento catódico	m ³
v 7 CoCl-	Volume de cloreto de cobalto adicionado	mL
\mathcal{B}_{Ch}	Volume médio das bolhas de cloro	m ³
7 d	Volume médio de bolhas evoluídas	m ³
7	Taxa de fluxo volumétrico de gás	$m^3 m^{-2} s^{-1}$
5		0

V_{g}	Velocidade de fluxo de um conjunto de bolhas de gás	m ⁻¹
Vb_{H_2}	Volume médio das bolhas de hidrogênio	m ³
V_{H_2}	Taxa de fluxo volumétrico das bolhas de hidrogênio	$m^3 m^{-2} s^{-1}$
V_{H_2}	Velocidade de fluxo das bolhas de hidrogênio	m s ⁻¹
V_{O_2}	Velocidade de fluxo das bolhas de oxigênio	m s ⁻¹
v_i	Velocidade de fluxo do eletrólito	m s ⁻¹
$v_{g,b}$	Taxa de produção de gás	m s ⁻¹
$V_{g,o}$	Taxa de produção teórica de bolhas de gás	m s ⁻¹
V_{M}	Volume de 1,0 mol do gás	$m^3 mol^{-1}$
V _r	Velocidade de ascensão de uma única bolha	$m s^{-1}$
v_{rCl_2}	Velocidade média de ascensão das bolhas de cloro	$m s^{-1}$
v_{rH_2}	Velocidade média de ascensão das bolhas de hidrogênio	m s ⁻¹
v_s	Velocidade de ascensão de um conjunto de bolhas	m s ⁻¹
x	Distância percorrida pela espécie i	m
v_{sa}	Velocidade de sedimentação da fase aquosa	$m s^{-1}$
X_L	Dimensão característica do reator eletroquímico	m

Lista de Letras Gregas

Símbolo	Definição	Unidade
δ	Espessura da camada limite de difusão	m
$\delta_{\scriptscriptstyle N}$	Espessura da camada difusiva de Nernst	m
$\sigma_{_i}$	Mobilidade da espécie <i>i</i> na solução	$m^2 s^{-1} V^{-1}$
η	Sobrepotencial do eletrodo	V
η_a	Sobrepotencial anódico	V
η_c	Sobrepotencial catódico	V
θ	Ângulo de contato	0
θ_r	Ângulo de retrocesso	0
θ_a	Ângulo avançado na circunferência da linha do equilíbrio trifásico	0
Θ	Fração de cobertura da bolha na superfície do eletrodo	0
ρ	Densidade	kg m ⁻³
$ ho_a$	Massa específica da fase aquosa	kg m ⁻³
$ ho_e$	Densidade do eletrólito	kg m ⁻³
$ ho_{g}$	Densidade do gás	kg m ⁻³
$ ho_o$	Massa específica da fase oleosa	kg m ⁻³
ζ	Fator de fricção	adm.
μ	Viscosidade dinâmica	kg m ⁻¹ s ⁻¹
μ_{e}	Viscosidade dinâmica do eletrólito	kg m ⁻¹ s ⁻¹
Е	Fração de vazios	adm.
ω	Freqüência de bolhas de gás	$m^{-2} s^{-1}$
\mathcal{U}_e	Viscosidade cinemática da solução	$m^2 s^{-1}$
Δho	Gradiente de densidade	mol m ⁻³
ΔC	Gradiente de concentração	mol m ⁻³
Lista de Siglas e Abreviaturas

Sigla	Significado
ADE	Ânodos dimensionalmente estáveis
BML	Bacia de mistura lenta
BMR	Bacia de mistura rápida
DSA [®]	Dimensionale Stable Anode ([®] De Nora)
ССТ	Centro de Ciências e Tecnologia da UFCG
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DAF	Dissolved air flotation (Flotação por ar dissolvido)
EF	Eletroflotação
ES	Electrostatic Spraying (Pulverização eletrostática)
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
IAF	Indused air flotation (Flotação por ar induzido)
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
LEEq	Laboratório de Engenharia Eletroquímica
PETROBRAS	Empresa de Petróleo Brasileiro S.A.
TOG	Teor de óleos e graxas
TRE	Terminal de Recebimento de Efluente
UAEQ	Unidade Acadêmica de Engenharia Química
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande
UN-RNCE	Unidade Rio Grande do Norte - Ceará
UTPF	Unidade de Tratamento e Processamento de Fluidos

Resumo

O objetivo neste trabalho foi estudar o desempenho de um reator eletroquímico "air lift", em escala semipiloto, no qual se utilizou o processo de eletroflotação aplicado na separação de óleos e graxas em emulsões óleo-água produzidas na indústria do petróleo. Com este estudo, desenvolveu-se um sistema de tratamento da água produzida na indústria petroquímica visando melhorar os aspectos técnico, econômico e ambiental. Para tanto, os seguintes estudos foram realizados: geração, caracterização e comportamento de bolhas de H₂ e Cl₂; transferência de massa e modelagem do reator; e desempenho do reator e do processo de eletroflotação no tratamento de emulsões óleo-água sintética e real. Os experimentos com a emulsão sintética foram realizados em laboratório, e com a emulsão real, na Estação de Tratamento de Efluentes da Unidade de Tratamento e Processamento de Fluidos da PETROBRAS S.A. (ETE/UTPF/UN-RNCE/PETROBRAS) em Guamaré - RN. De acordo com os resultados, o diâmetro, a velocidade, a área, o volume e o raio de Sauter das bolhas de H₂ e Cl₂ foram reduzidos com o aumento da concentração de NaCl e pouco influenciados pela densidade de corrente elétrica. A taxa de transferência de massa no reator aumentou fortemente com a produção de bolhas de gás. A taxa de remoção de óleo na emulsão sintética variou de 55,80 a 90,91% e foi afetada principalmente pela densidade de corrente elétrica e pela concentração de NaCl. O consumo energético variou de 0,5185 a 1,5678 kWh m⁻³ e foi influenciado pela densidade de corrente e vazão volumétrica. Para a emulsão real, a taxa de remoção variou entre 76,92 e 86,96% e o consumo energético de 0,4194 a 2,4138 kWh m⁻³. As variáveis estudadas apresentaram efeitos fenomenológicos semelhantes para as emulsões sintética e real, porém o desempenho do reator foi melhor com a emulsão real. Para a melhor condição experimental ($j_e = 300,0$ A m⁻², $Q_v = 0,0450$ $m^3 h^{-1} e H = 0,5750 m$), e 1000 mg L⁻¹ de NaCl, obteve-se uma taxa de remoção de 86,96%, com redução de 69,0 mg L⁻¹ para 9,0 mg L⁻¹ na concentração de óleo, e um consumo energético equivalente de 1,8467 kWh m⁻³. A cinética de remoção de óleo foi melhor representada pela solução de um modelo de segunda ordem. A concentração de óleo do efluente tratado na ETE da PETROBRAS S.A. foi reduzida cerca de 79,00%, uma redução de 14,0 mg L^{-1} para 3,0 mg L^{-1} , em 120,0 min de eletrólise.

Palavras-chave: eletroflotação, reator eletroquímico, efluentes, petróleo, meio ambiente.

Abstract

The aim in this work is to study the performance of an "air lift" electrochemical reactor, in semipilot scale, which was used in the eletroflotation process applied in the oils and greases separation in oil-water emulsions produced in the petroleum industry. With this study has been developed a treatment system of produced water in the petrochemical industry aiming to improve the technical, economic and environmental aspects. For that, the following studies were performed: generation, characterization and behavior of bubbles of H₂ and Cl₂; mass transfer and modeling of the reactor, and performance of the reactor and of the eletroflotation process in the treatment of synthetic and real oil-water emulsions. The experiments with synthetic emulsion were performed in laboratory, and to real emulsion, in Effluents Treatment Station of the Unit of Treatment and Fluids Processing of PETROBRAS S.A Company (ETE/UTPF/UN-RNCE/PETROBRAS) in "Guamaré - RN". According to the results, the diameter, velocity, area, volume and radius of Sauter to the bubbles of H₂ and Cl₂ have been reduced by the concentration of NaCl and little influenced by the electrical current density. The mass transfer rate in the reactor has been increased greatly by the gas bubbles production. The oil removal rate in synthetic emulsion varied from 55.80 to 90.91% and was affected mainly by the electrical current density and by the concentration of NaCl. The energy consumption varied from 0.5185 to 1.5678 kWh m⁻³ and was influenced by the current density and volumetric flow. For the real emulsion, the removal rate varied between 76.92 and 86.96% and the energy consumption from 0.4194 to 2.4138 kWh m⁻³. The studied variables present phenomenological effects similar to synthetic and real emulsions, but the reactor presented a best performance with the real emulsion. To the best experimental condition ($j_e = 300.0 \text{ m A}^{-2}$, $Q_v = 0.0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ and H = 0.5750 m), with 1000 mg L⁻¹ of NaCl, was obtained a removal rate of 86.96%, with a reduction from 69.0 mg L^{-1} to 9.0 mg L^{-1} of the oil concentration and an energy consumption from 1.8467 kWhm⁻³. The kinetics of oil removal was best represented by the solution of a model of second order. The oil concentration of the treated effluent in Effluents Treatment Station of PETROBRAS S.A. Company was reduced about 79.00%, corresponding to a reduction from 14.0 mg L^{-1} to 3.0 mg L^{-1} , in 120.0 min of electrolysis.

Keywords: eletroflotation, electrochemical reactor, effluents, petroleum, environment.

Introdução geral

A poluição dos corpos aquáticos e terrestres por efluentes oriundos de diversas indústrias aumentou demasiadamente nos últimos anos, em virtude, principalmente, do aumento na produção industrial e o consequente aumento na quantidade dos poluentes presentes nos efluentes.

Entre as indústrias mais poluidoras encontram-se a química e a petroquímica que produzem efluentes altamente concentrados, com óleos e outras substâncias orgânicas, e fazem o lançamento destes efluentes, após tratamento, na maioria das vezes, diretamente no meio ambiente, principalmente nos corpos aquáticos.

De acordo com Souza Filho (2002), a concentração de óleo em efluentes provenientes da produção de petróleo varia entre 2,0 e 565,0 mg L⁻¹ no mundo. A partir desta problemática, surge a necessidade de tratamento destes efluentes, com a finalidade principal de reduzir o potencial impacto ambiental que eles apresentam, além do possível reuso do efluente tratado.

Devido ao aumento na produção de efluentes, tem havido uma intensificação nas exigências da legislação ambiental com relação à concentração máxima de óleo permitida para o efluente tratado, tanto para um possível reuso em atividades no meio social, industrial ou agrícola, quanto para o seu descarte no oceano.

Para o caso específico de efluentes contaminados com óleos e graxas, produzidos na indústria do petróleo, a concentração média mensal permitida para o lançamento em água do mar é 29,0 mg L⁻¹, com valor máximo diário de 42,0 mg L⁻¹ (CONAMA, 2007). Com relação ao lançamento destes efluentes em reservatórios de água doce, o valor máximo permitido para a concentração de óleos e graxas é de 0,50% do volume total do efluente tratado (Nascimento, 2003).

Entre os principais problemas existentes no tratamento de efluentes oriundos da extração e processamento do petróleo destaca-se a separação de suspensões sólidas e emulsões ou de partículas coloidais de petróleo presentes no efluente.

Diversos processos de separação têm sido propostos para o tratamento desses efluentes, porém muitos ainda apresentam pouca aplicação em escala industrial, devido a limitações de ordem técnica, econômica e ambiental. Algumas dessas limitações também são encontradas em processos já utilizados na indústria.

Segundo Silva (2008), existem vários meios de tratamento para a água produzida na indústria petroquímica, como por exemplo, vasos gravitacionais, sistemas de filtração em meio granular, flotação, centrifugação e utilização de hidrociclones, que podem ser utilizados de forma associada.

Um processo bastante usado no tratamento destes efluentes é a "flotação convencional", que consiste na produção de bolhas de ar, geralmente por meios mecânicos, como compressores, que são inseridas na base de uma coluna de separação, na qual as bolhas entram em contato com as partículas de óleo, que são adsorvidas e transportadas para a superfície da coluna, onde ocorre a remoção do óleo. Este processo, por sua vez, apresenta limitações como o tamanho, controle e distribuição não uniforme de bolhas.

Outro processo, ainda em fase de estudo, é conhecido como eletrocoagulação, que é um processo eletroquímico em que as bolhas de gás são geradas a partir de eletrodos "sacrificiais", como os ânodos consumíveis, que acarretam a formação de hidróxidos ou íons inorgânicos (Al³⁺ ou Fe³⁺), também responsáveis pela separação água-óleo em virtude da coagulação do óleo. A eficiência de separação atinge valores acima de 99,00%. Porém, durante este processo são produzidas grandes quantidades de resíduos, resultantes do ataque químico aos eletrodos, tornando-se necessária a manutenção e, posteriormente, substituição alternada destes, o que acarreta um maior risco de poluição ambiental e aumento nos custos do processo.

Diante deste contexto, necessário se faz o estudo e desenvolvimento de novos processos, bem como a otimização dos já existentes, para se obter maior eficiência de separação, menor custo de instalação, manutenção e operacional, e reduzir os riscos de impactos ambientais.

Um processo que vem sendo estudado para o tratamento de efluentes contaminados com óleo é a eletroflotação, que consiste na geração eletroquímica de bolhas de gás (H₂, O₂ ou Cl₂), na base da coluna de flotação de um reator eletroquímico, e que propiciam a separação das partículas coloidais presentes no efluente.

A principal diferença entre a eletroflotação e a eletrocoagulação está relacionada ao uso de eletrodos fabricados com materiais ou composições de materiais que não apresentam geração de resíduos químicos durante as reações de oxidação, o que possibilita a não ocorrência do fenômeno de coagulação. Com isso são reduzidos os custos de operação e manutenção do processo, bem como os impactos ao meio ambiente.

Nos primeiros estudos, o processo de eletroflotação apresentava algumas limitações, como por exemplo, o alto consumo de energia, devido ao uso de eletrodos com

baixa capacidade catalítica. Porém, a partir da década de 60, novos materiais passaram a ser estudados e testados, e com isso foram desenvolvidos os chamados ADE (ânodos dimensionalmente estáveis), como o DSA[®], por exemplo.

Os ânodos dimensionalmente estáveis têm a estrutura constituída pela composição de diferentes materiais, como titânio, rutênio, estanho, entre outros, recobertos com óxidos, que têm a função de proteger a superfície do eletrodo contra incrustações e ataques químicos de componentes da solução. Estes eletrodos apresentam as seguintes vantagens:

• alta capacidade catalítica;

• baixo custo relativo, quando comparados com outros tipos de eletrodos compostos de materiais como alumínio, ferro, cobre, etc.;

• não apresentam produção de resíduos químicos durante as reações de oxidação;

• podem ser usados para produção específica ou preferencial de gases, de acordo com a finalidade do processo.

O desenvolvimento dos ADE contribuiu para que o processo de eletroflotação se tornasse uma alternativa potencialmente competitiva e promissora no tratamento de efluentes oriundos de diversas áreas de atividade, inclusive da indústria do petróleo, em comparação a outros processos já existentes.

Neste trabalho desenvolveu-se o estudo de um reator eletroquímico "air lift", operando com o processo de eletroflotação, no qual foram utilizados eletrodos de placa perfurada de aço inox 316, como cátodo, e eletrodos de placa expandida do tipo DSA[®] ([®]De Nora) para geração preferencial do gás cloro, como ânodo.

A escolha dos eletrodos foi fundamental para a finalidade de aplicação do processo. Nos cátodos de placa perfurada foram geradas as bolhas de hidrogênio, que são as principais responsáveis pela separação óleo-água, uma vez que são produzidas bolhas de pequenos diâmetros, o que aumenta a eficiência de separação no processo.

O uso de ânodos dimensionalmente estáveis, neste caso o DSA[®], além de possibilitar a realização do processo sem produção de resíduos químicos, teve por finalidade a produção preferencial de bolhas do gás cloro no sistema, que, além de contribuir para a separação óleo-água, atuou como agente depurador de materiais indesejáveis no efluente, como mencionado por Crespilho e Resende (2004).

Apesar de estar sendo estudado na literatura desde 1911, o processo de eletroflotação apresenta poucos avanços para fins de aplicação na indústria petroquímica, de modo que a grande maioria dos trabalhos já desenvolvidos apresenta-se ainda em escala de laboratório.

O estudo do reator eletroquímico "air lift" e do processo de eletroflotação foi proposto neste trabalho, com a finalidade de aplicação no tratamento de efluentes contaminados com óleo e graxas produzidos na indústria petroquímica, podendo ainda ser utilizado no tratamento de efluentes originários de outras indústrias, tais como: a indústria química, indústria de minérios, indústria de alimentos, indústria têxtil, indústria de papel e celulose, etc.

O reator eletroquímico "air lift" foi projetado e construído em escala semipiloto, no Laboratório de Engenharia Eletroquímica da Universidade Federal de Campina Grande, no qual foram utilizados eletrodos constituídos de materiais que não apresentam geração de resíduos, como os ânodos dimensionalmente estáveis (ADE) do tipo DSA[®] da "De Nora", compostos por Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂. Isso proporcionou uma redução acentuada no risco ambiental, bem como no custo de manutenção do sistema, uma vez que foi reduzida a necessidade de acompanhamento técnico para manutenção ou substituição, em curto espaço de tempo, dos eletrodos.

Com o desenvolvimento deste estudo, pretendeu-se maximizar o desempenho do reator eletroquímico "air lift" e do processo de eletroflotação, possibilitando um aumento na eficiência de separação óleo-água, menor consumo energético, redução de custos de manutenção e redução de impactos ao meio ambiente, tornando o processo de eletroflotação uma alternativa mais competitiva e com maior perspectiva de aplicação na indústria petroquímica.

Este trabalho está dividido em três Capítulos: no primeiro, apresenta-se o estudo de geração, caracterização e comportamento das bolhas de gás no processo de eletroflotação; no segundo é apresentado o estudo de transferência de massa, essencial para se avaliar o desempenho operacional do reator eletroquímico; e no terceiro é desenvolvido o estudo do processo de eletroflotação, sob diferentes condições experimentais, em que se avaliou o desempenho do reator eletroquímico na separação óleo-água para uma emulsão sintética, produzida em laboratório, e para uma emulsão real.

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Engenharia Eletroquímica, da Unidade Acadêmica de Engenharia Química, vinculada ao Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (LEEq/UAEQ/CCT/UFCG).

A etapa experimental com a emulsão real foi realizada na Estação de Tratamento de Efluentes da Unidade de Tratamento e Processamento de Fluidos da PETROBRAS S.A. (ETE/ UTPF/UN-RNCE/PETROBRAS), localizada no município de Guamaré, no Estado do Rio Grande do Norte.

Objetivo geral

Estudar o desempenho de um reator eletroquímico "air lift", operando com o processo de eletroflotação, utilizando eletrodos comerciais do tipo DSA[®] ([®]De Nora) (Dimensionally Stable Anodes), para ser aplicado na separação e remoção de óleos e graxas presentes na água produzida da indústria petroquímica, possibilitando a reutilização do efluente tratado em setores da própria indústria ou o descarte deste com baixo impacto ao meio ambiente.

Objetivos específicos

• Estudar as principais propriedades físicas e o comportamento de bolhas dos gases hidrogênio (H₂) e cloro (Cl₂) geradas na célula eletroquímica;

• Estudar a transferência de massa e desenvolver a modelagem no reator eletroquímico "air lift";

• Estudar a eficiência do processo de eletroflotação, avaliando a influência da densidade de corrente elétrica, concentração de cloreto de sódio, vazão volumétrica de alimentação e altura de alimentação nos parâmetros cinéticos relacionados à eficiência de separação de óleo-água na emulsão e ao consumo de energia por unidade de efluente tratado, para um efluente sintético;

• Avaliar o desempenho do reator eletroquímico "air lift" estudado no tratamento de um efluente real;

• Comparar o desempenho do reator no tratamento dos efluentes sintético e real;

• Estabelecer uma condição operacional que proporcione o melhor desempenho do sistema de tratamento estudado;

• Propor otimizações para o reator eletroquímico "air lift" desenvolvido neste estudo.

Capítulo I

Estudo das bolhas de gás



"Deus quer, o homem sonha, a obra nasce."

Fernando Pessoa

1. Introdução

O estudo de geração e distribuição de bolhas, seja de ar ou de algum gás específico, como hidrogênio, cloro, oxigênio, etc., tem sido abordado desde o século passado, para o desenvolvimento de sistemas ou processos empregados em diversas áreas da indústria química, petroquímica, mineral, de papel e celulose, etc. Entre as diversas aplicações, o maior destaque dá-se ao tratamento de efluentes industriais e urbanos, que devem ser tratados para um possível reuso ou para serem descartados no meio ambiente com baixos níveis de concentração do contaminante.

Nos últimos anos, diversos processos com base na produção de bolhas de gás têm sido implantados como alternativa a outros antes utilizados, devido às vantagens relacionadas a aspectos técnicos, operacionais, econômicos e ambientais. Entre estes, os processos baseados na geração de bolhas em reatores eletroquímicos têm se mostrado bastante eficientes, principalmente quando comparados àqueles em que se tem a geração mecânica de bolhas, onde os parâmetros como tamanho e distribuição de bolhas, indispensáveis para o desempenho e eficiência do processo, são de difícil controle, diferentemente do que ocorre nos processos eletroquímicos.

De acordo com Joe et al. (1988), um dos principais parâmetros a considerar em um processo com geração de bolhas de gás é o tamanho final atingido pela bolha no momento de sua evolução. No entanto, a mensuração experimental do raio de uma bolha destacada do eletrodo é relativamente difícil porque o ângulo de contato da bolha, que é requerido, não é facilmente conhecido e é difícil de ser determinado.

Desenvolver estudos com sistemas de múltiplas bolhas é importante para uma finalidade prática. Na literatura encontram-se estudos envolvendo sistemas com múltiplas bolhas, porém, ainda são conhecidos poucos resultados experimentais, e alguns pontos ainda são questionáveis (Joe et al., 1988).

Sendo assim, o estudo de geração eletroquímica, distribuição e comportamento de bolhas de gás em líquidos é de grande relevância para processos de separação aplicados no tratamento de efluentes industriais ou urbanos, não apenas para caracterizar a formação e comportamento das bolhas no processo, mas também para estabelecer condições técnicas e de funcionamento, a partir de resultados experimentais, e proporcionar maior eficiência possível associada a um menor custo e à redução de impactos ambientais.

Mediante este contexto, estudar a geração, tamanho e comportamento de bolhas geradas a partir de eletrodos em reatores eletroquímicos, faz-se necessário não somente para caracterizar o desempenho do reator com relação à produção das bolhas de gás, mas também para associar estas variáveis à eficiência do sistema.

Neste Capítulo, faz-se uma abordagem do estudo da geração eletroquímica de bolhas dos gases hidrogênio e cloro, por meio do processo de eletroflotação, em um reator eletroquímico "air lift", no qual as bolhas geradas serão usadas na separação de óleo presente em emulsões óleo-água produzidas durante as atividades de extração e processamento do petróleo.

De acordo com a literatura, as principais características das bolhas de gás como tamanho, velocidade, área superficial, densidade e taxa de fluxo estão diretamente relacionadas à eficiência de separação dos processos de separação. No entanto, neste trabalho dá-se ênfase ao estudo experimental relativo, principalmente, ao diâmetro médio das bolhas de gás hidrogênio e cloro, e suas respectivas velocidades de ascensão, área da secção reta, volume e raio de Sauter, uma vez que estas variáveis são relevantes para a eficiência de separação no processo em estudo.

A determinação experimental do diâmetro e das demais variáveis foi realizada a partir de um planejamento experimental para se avaliar o efeito da densidade de corrente elétrica e concentração de cloreto de sódio nestas variáveis, e, consequentemente, sua relação com a eficiência de separação no processo.

Diante deste contexto, o objetivo geral neste Capítulo foi realizar um estudo das variáveis: diâmetro, velocidade, área, volume e raio de Sauter de bolhas para os gases hidrogênio e cloro, utilizando uma montagem experimental, na qual as bolhas foram geradas em uma célula tipo "H" com condições experimentais semelhantes às do reator eletroquímico "air lift". Este estudo não foi possível no próprio reator devido a grande quantidade de bolhas geradas, o que dificultava a visualização das bolhas a serem medidas.

Os objetivos específicos foram:

• Determinar experimentalmente o diâmetro médio de bolhas para os gases hidrogênio e cloro, a partir de um tratamento estatístico;

• Calcular a velocidade, área da seção reta, volume e raio de Sauter correspondente aos diâmetros, para cada gás;

• Investigar o efeito das variáveis densidade de corrente elétrica e concentração de cloreto de sódio (NaCl) nas variáveis dependentes;

• Obter correlações para as variáveis dependentes em função da densidade de corrente e concentração de cloreto de sódio;

• Relacionar os resultados obtidos no estudo de bolhas com a eficiência do processo de eletroflotação.

2. Fundamentação teórica

2.1. Geração eletroquímica de gás e formação de bolhas de gás na interface eletrodo-eletrólito

Os processos que envolvem produção de bolhas de gás em reatores eletroquímicos vêm ocupando destaque no meio industrial por apresentarem elevada eficiência no tratamento de efluentes, bem como maior facilidade e controle das variáveis operacionais, o que pode propiciar diversas vantagens como, por exemplo, a redução nos custos de operação, facilidade operacional e aumento no rendimento de remoção do contaminante no efluente.

Na literatura encontram-se diversas abordagens teóricas e experimentais relacionadas à formação, desprendimento, coalescência, distribuição e tamanho de bolhas em eletrodos, bem como o seu transporte e ascensão no meio líquido.

De acordo com Vogt (1984a), a teoria de que praticamente todo gás dissolvido gerado em um eletrodo era convertido em bolhas aderidas na fase gasosa não deve ser considerada totalmente correta, uma vez que em condições operacionais industriais, cerca de 30% do gás dissolvido que é gerado pode evoluir no eletrodo, enquanto que o restante é transportado para o seio do eletrólito na forma dissolvida.

Como exemplo, Vogt (1984a) cita o hidrogênio molecular produzido durante uma reação eletroquímica, que deve ser transportado para uma região afastada do eletrodo. Com isso, forma-se um gradiente de concentração suficientemente elevado de hidrogênio dissolvido. Para o caso de uma condição experimental em estado estacionário, a concentração interfacial do eletrólito será demasiadamente maior que no meio líquido, e assim o hidrogênio é transportado para o seio da solução por difusão molecular e convecção simultânea.

Ainda segundo este autor, o aumento da concentração interfacial se dá com uma densidade de corrente elevada, consequentemente equilibrando o fluxo mássico, e neste caso, a concentração não cresce infinitamente. Dependendo das propriedades do eletrólito, do gás e da morfologia da superfície do eletrodo, se a concentração interfacial excede certo valor nuclear, a superfície do eletrodo torna-se ativa e o hidrogênio é convertido em gás.

Quando crescem e atingem um determinado tamanho, as bolhas de gás se soltam do eletrodo caracterizando um segundo mecanismo de transporte.

Vogt (1984a) destacou ainda que no local onde ocorreu a nucleação formou-se uma nova bolha, e, conseqüentemente, o hidrogênio era transportado do eletrodo por meio de dois mecanismos:

1 - transporte convectivo de massa, em que uma substância dissolvida na superfície do eletrodo é transportada para o seio do eletrólito;

2 - transporte primário de massa, em que a substância dissolvida na região próxima ao eletrodo é transportada para a interface gás-líquido, onde ocorre o desenvolvimento das bolhas.

2.2. Mecanismos para geração eletroquímica de bolhas de gás

2.2.1. Mecanismo para geração eletroquímica de bolhas de gás hidrogênio

A tecnologia de eletrólise da água para produção comercial de hidrogênio vem sendo usada desde o início do século passado. Porém, somente a partir da década de 70, com a decorrência da crise do petróleo e com a crescente preocupação com o meio ambiente, intensos programas de pesquisa e desenvolvimento se firmaram e a utilização desta tecnologia tem crescido amplamente (Ticianelli e Gonzalez, 1998).

A geração eletroquímica do gás hidrogênio é resultante basicamente da eletrólise da água, na qual as bolhas de hidrogênio são formadas no cátodo a partir da dissociação da molécula da água. De acordo com Ticianelli e Gonzalez (1998), o desprendimento catódico de hidrogênio em meio alcalino pode ser descrito pela Reação 2.1.

$$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2OH^- \tag{2.1}$$

Como é observado na Reação 2.1, a molécula de H_2O é dissociada, onde os íons H^+ migram para o cátodo e recebem elétrons, ocorrendo a formação do gás hidrogênio (Reação 2.2). A hidroxila OH^- é o subproduto da Reação 2.1.

$$2H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightarrow H_{2(aq/g)}$$

$$\tag{2.2}$$

A Reação 2.1 pode ser desmembrada em um mecanismo formado por uma etapa inicial denominada de reação de descarga ou reação de Volmer, onde as moléculas de água são descarregadas sobre sítios livres da superfície eletródica formando átomos de hidrogênio adsorvidos, como apresentado na Reação 2.3 (Correia e Machado, 1998; Lasia, 1998; Ticianelli e Gonzalez, 1998).

$$H_2O + M + e^- \rightleftharpoons MH + OH^- \tag{2.3}$$

Em que *M* representa o material eletródico.

Após a etapa de descarga, duas etapas de dessorção são possíveis, dependendo do material do eletrodo (Correia e Machado, 1998; Lasia, 1998; Ticianelli e Gonzalez, 1998):

1 - Em alguns casos ocorre uma etapa eletroquímica denominada de reação "átomo-íon" ou reação de Heyrovsky, onde moléculas de água são descarregadas sobre os átomos de hidrogênio adsorvidos (Reação 2.4):

$$MH + H_2O + e^- \rightleftharpoons M + H_2 + OH^- \tag{2.4}$$

2 - Em outros materiais ocorre a dessorção química do hidrogênio atômico formado na Reação 2.3, denominada de reação de recombinação ou reação de Tafel (Reação 2.5):

$$MH + MH \rightleftharpoons 2M + H_2 \tag{2.5}$$

2.2.2. Mecanismo para geração eletroquímica de bolhas de gás cloro

O cloro na forma gasosa é um produto químico largamente utilizado em diversos processos industriais, como por exemplo, na fabricação de plásticos, na produção de diversos tipos de solventes e produtos químicos, na indústria de polpa e papel, na indústria do petróleo, sabão, têxtil, alumínio, etc. (Ticianelli e Gonzalez, 1998).

Para o caso de uma célula eletroquímica operando com um eletrólito composto por água (H_2O) e cloreto de sódio (NaCl), a reação anódica que promove a produção do gás cloro é escrita de acordo com a Reação 2.6:

$$2NaCl \rightleftharpoons 2Na^+ + Cl_2 + 2e^- \tag{2.6}$$

Na Reação 2.6, a molécula de NaCl é desagregada, com a migração dos íons Cl^{-} para o ânodo, que fornecem elétrons, formando o gás cloro (Reação 2.7). O íon Na^{+} é o subproduto da Reação 2.6.

$$2Cl^{-}_{(aq)} \to Cl_{2(aq/g)} + 2e^{-}$$
(2.7)

No compartimento catódico, a geração eletroquímica do gás depende do tipo de célula, eletrodo e eletrólito usados no estudo experimental. Considerando o caso citado anteriormente, em que o eletrólito é formado por água (H_2O) e cloreto de sódio (NaCl), a reação catódica é a mesma em que ocorre a geração do gás hidrogênio (Reações 2.1 e 2.2).

O gás cloro (Cl_2) gerado na Reação 2.7 reage com a hidroxila (OH^-) , subproduto da Reação 2.1, resultando nas reações químicas apresentadas nas Reações 2.8, 2.9 e 2.10.

$$Cl_2 + 2OH^- \rightarrow Cl^- + OCl^- + H_2O \tag{2.8}$$

$$Cl_2 + OH^- \rightarrow Cl^- + HOCl$$
 (2.9)

$$OH^- + HOCl \to ClO^- + H_2O \tag{2.10}$$

O gás cloro (Cl_2) presente no meio aquoso reage ainda com o hidróxido de sódio (NaOH), formado a partir da hidroxila (OH^-) e do íon (Na^+) , subprodutos das Reações 2.1 e 2.6, respectivamente, resultando em cloreto de sódio (NaCl), segundo St-Pierre e Wragg (1993a), como apresentado na Reação 2.11.

$$Cl_2 + 2NaOH \rightleftharpoons 2NaCl + 2OH^-$$
 (2.11)

2.3. Desprendimento de bolhas de gás em eletrodos

A geração eletroquímica e o desprendimento de bolhas de gás na superfície dos eletrodos são bastante abordados na literatura, uma vez que estes fenômenos estão diretamente ou indiretamente relacionados a diversos parâmetros e condições experimentais, tais como formação e comportamento das bolhas geradas, que influenciam diretamente nas etapas posteriores do processo, como transporte das bolhas do gás no meio líquido, contato e adsorção entre bolhas e partículas ou gotículas em suspensão ou emulsificadas em efluentes, rendimento de separação, etc.

Com relação à geração de gás, Vogt (1984a e 1984b) verificou que, com a variação da densidade de corrente de eletrólise, apenas uma pequena porção do gás gerado, em relação ao total, evoluiu do eletrodo na forma de bolhas. Esta fração foi expressa como a eficiência do desprendimento do gás e aumentou com o aumento da densidade de corrente. No primeiro método utilizado para análise, considerou-se como base os cálculos da transferência de massa de gás dissolvido do eletrodo para o seio do eletrólito, e no segundo, a obtenção dos dados de transferência de massa do gás dissolvido para o crescimento da bolha.

Na Equação (2.1) descreve-se a razão entre o gás evoluído sobre o eletrodo e a soma total de gás gerado na forma dissolvida (Vogt, 1984a), que define a eficiência do desprendimento de gás $f_{\rm G}$.

$$f_G \equiv \frac{N_G}{N_D} \tag{2.1}$$

Em que N_G indica a densidade do fluxo da bolha e N_D é a densidade do fluxo de gás dissolvido.

De acordo com estudos realizados por Janssen et al. (1984), o comportamento das bolhas de gás sobre a superfície de um eletrodo apresenta flutuações num estado "quase estacionário", o qual varia lentamente de acordo com o tempo de eletrólise. Janssen et al. (1984) observaram ainda que as bolhas que deixavam as cavidades onde foram originadas, sem se desprender da superfície do cátodo, deslizavam transversalmente pela superfície do eletrodo e colidiam com outras bolhas fixas, fazendo com que surgissem novas bolhas, resultando no fenômeno da coalescência (Figura 2.1). Com isso, as bolhas recentemente formadas deslizavam sobre a superfície do eletrodo deixando para trás "rastros" de bolhas livres na superfície, onde, posteriormente, o ciclo recomeçava nos espaços das bolhas formadas anteriormente.



Figura 2.1. Formação, desprendimento e coalescência de bolhas de gás em eletrodos.

Vogt (1984b), em seu estudo com geração de bolhas de gás em eletrodos, afirma que o desprendimento total das bolhas de gás somente é possível para elevadas densidades de corrente.

Para o caso de uma convecção natural em um eletrodo vertical, as bolhas deslizam principalmente na direção vertical (Figura 2.2a) e, para um eletrodo horizontal, elas deslizam de forma aleatória (Figura 2.2b), sendo que a direção de deslize da bolha depende do fluxo do eletrólito (Jansen et al., 1984).



Figura 2.2. Geração e desprendimento de bolhas de gás em eletrodos vertical (a) e horizontal (b) - (Desenho: o Autor).

Janssen et al. (1984) verificaram ainda que o gás gerado em um eletrodo é transportado para o seio da solução, tanto a partir de bolhas que partem da superfície do eletrodo quanto devido à difusão e convecção do gás dissolvido. Estes autores acrescentam que durante a formação da bolha a supersaturação no eletrodo e a taxa de transporte do gás dissolvido para o seio da solução dependem de vários fatores, entre eles: a taxa de fluxo da solução, a taxa com que o gás é gerado, a densidade de bolhas fixas, a taxa de crescimento das bolhas e o tamanho das bolhas destacadas.

Uma vez que muitos destes fatores podem afetar uns aos outros, não existe nenhuma relação matemática simples para a razão da quantidade de gás transportada pelas bolhas na transferência por difusão de massa e convecção. Todo o gás formado, e que não promove formação das bolhas, é transferido para o seio da solução por difusão de massa e convecção.

Possivelmente, o crescimento da taxa de geração do gás e o decréscimo da velocidade de fluxo da solução aumentam a contribuição das bolhas no transporte do gás. Sendo assim, a aderência de bolhas de gás na superfície do eletrodo provoca um aumento na resistência ôhmica na camada do eletrólito, imediatamente próxima da superfície do eletrodo, indicando que este aumento está relacionado ao volume de bolhas fixas por unidade de superfície, bem como ao raio de partida das bolhas (Janssen et al., 1984).

2.4. Fatores envolvidos na geração e desprendimento de bolhas de gás

Numerosas aplicações envolvendo reações gás-líquido são desenvolvidas no meio industrial em colunas com bolhas de gás dispersas em um líquido. Diferentemente de sistemas sólido-fluido em que a área superficial das partículas é bem definida, propriedades de bolhas de gás tais como: tamanho, forma, velocidade e área interfacial em dispersões gás-líquido dependem largamente da geometria do reator, condições de operação, distribuição do gás e propriedades físico-químicas de ambas as fases (Camarasa et al., 1999).

Entre os fatores mais relevantes no desprendimento de bolhas de gás em eletrodos estão a densidade de corrente elétrica, o tipo de material e a polaridade do eletrodo, e o tipo de eletrólito. Estes parâmetros por sua vez agem de forma indireta. Já a condição do eletrodo, o seio do eletrólito e a concentração de gás dissolvido na solução nas proximidades da superfície do eletrodo interferem ou agem de forma direta no desprendimento. Estes efeitos governam a taxa de crescimento da bolha, a densidade de bolhas aderidas ao eletrodo e o raio de partida da bolha. Estas características são as mais importantes na geração, comportamento e evolução do gás no eletrodo (Vogt, 1985).

Santos (2004) estudou a evolução dos gases hidrogênio e cloro, utilizando como cátodo um eletrodo de platina e fazendo uma comparação entre eletrodos compostos por diferentes materiais (titânio, rutênio, estanho, etc.), funcionando como ânodo, e observou uma considerável influência da superfície do eletrodo na geração, formação e desprendimento das bolhas de gás.

Vogt (1985) verificou que, para baixos valores da velocidade do eletrólito, havia uma grande área interfacial do gás-eletrólito no seio da solução, e a supersaturação do gás dissolvido na solução era razoavelmente pequena. Porém, quando a velocidade do eletrólito era elevada, a área interfacial tornava-se pequena e o gás dissolvido era rapidamente afastado do espaço "intereletródico" com baixa transferência para a fase gasosa. Com isso, não se desenvolvia uma grande concentração do gás na superfície do eletrodo. Este autor verificou ainda a ocorrência de um acréscimo na transferência de massa de dissociação do eletrólito supersaturado, com aumento da temperatura.

A supersaturação no seio do eletrólito é desprezível quando comparada à supersaturação na interface eletrodo-eletrólito, sendo que ela depende da geometria da célula, da velocidade do fluxo, do estado e propriedades do eletrólito, como: temperatura,

pressão, concentração de íons, etc., do tipo de gás gerado, da polaridade, forma, material e condição do eletrodo, e da densidade de corrente elétrica (Vogt, 1985).

2.5. Forças que atuam no desprendimento de bolhas de gás em eletrodos

De forma geral, as bolhas de gás ao serem formadas, crescem e, ainda aderidas ao eletrodo, forçam o eletrólito em todas as direções radiais (Figura 2.3). A força de arraste produzida por este microfluxo ao longo do eletrodo atua na vizinhança das bolhas junto com as forças de empuxo e tensão interfacial afetando o diâmetro de partida da bolha de gás.



Figura 2.3. Esquema ilustrativo da geração e desprendimento de bolhas de gás em eletrodos (Desenho: o Autor).

De acordo com Eigeldinger e Vogt (2000), em um líquido estagnado, a bolha de gás desprende-se do eletrodo no momento em que a diferença entre a força gravitacional e a força de empuxo é maior que a força de adesão. Para o caso de um líquido não estagnado a bolha provavelmente se desprende da superfície quando se move desde o sítio em que ocorre a nucleação, une-se com bolhas aderidas ou colide e é desviada da superfície. A soma da força de arraste com a força de empuxo facilita este processo. Como a força de tensão interfacial paralela à parede é menor que a força de adesão, pode-se estabelecer um balanço a partir da força gravitacional, força de empuxo, força de arraste e força de tensão interfacial.

Nessas condições a forma da bolha aderida pode ser aproximada a uma esfera com raio R_{es} e ângulo de contato θ . A partir destas considerações, Eigeldinger e Vogt (2000) apresentaram o seguinte balanço de forças para o desprendimento das bolhas:

$$F_1 + F_2 - F_3 = 0 \tag{2.2}$$

Em que F_1 representa a força de empuxo, expressa por:

$$F_{1} = \frac{4}{3}\pi R_{es}^{3} g(\rho_{L} - \rho_{G}) \frac{(1 \mp \cos\theta)^{2} (2 - \cos\theta)}{4}$$
(2.3)

 F_2 é a força de arraste, definida por:

$$F_{2} = \frac{15\pi R^{2} \eta_{L} \overline{\nu}}{Y} \left(\frac{1}{1+\sqrt{\Theta}}\right) (1+\cos\theta) \left(1-\frac{\theta-\cos\theta \sin\theta}{\pi}\right)$$
(2.4)

E a força F_3 é a tensão interfacial, calculada pela Equação 2.5.

$$F_3 = 2\pi R \operatorname{sen} \theta \gamma (\cos \theta_r - \cos \theta_a) K_2$$
(2.5)

Em que:

 K_2 é um fator multiplicador igual a 0,25;

 $\theta_r \in \theta_a$ são respectivamente a diferença entre o ângulo de retrocesso e o ângulo avançado na circunferência da linha do equilíbrio trifásico e Θ é a fração de cobertura da bolha na superfície do eletrodo.

Neste estudo, Eigeldinger e Vogt (2000) concluíram que a microconvecção induzida através das bolhas deve ser considerada por exercer uma ação controladora na transferência de massa para eletrodos onde ocorre o desprendimento do gás, sendo que,

Tese de Doutorado em Engenharia de Processos - Fevereiro - 2009 José Cleidimário Araújo Leite 19

para um líquido estagnado, a convecção livre controla a transferência de massa para baixos valores da densidade de corrente. Já para líquidos não estagnados, a macroconvecção sobrepõe outros mecanismos de transferência de massa e interfere na transferência de massa microconvectiva reduzindo fortemente a cobertura da bolha.

2.6. Principais variáveis que influenciam no tamanho de bolhas de gás

Já foi anteriormente mencionado que diversos fenômenos e fatores estão relacionados à geração e desprendimento de bolhas de gás em eletrodos e, consequentemente, ao diâmetro final das bolhas formadas.

Na literatura encontram-se diversos estudos que relatam as variáveis que mais influenciam no tamanho de bolhas. Entre estes estão os citados a seguir, em que suas descrições mais detalhadas, bem como os resultados encontrados pelos respectivos autores, encontram-se apresentadas no Item 3, deste Capítulo.

Joe et al. (1988) avaliaram o efeito da densidade de corrente, velocidade de fluxo da solução e temperatura nos parâmetros relacionados ao tamanho de bolhas de gás cloro, hidrogênio e oxigênio.

Vogt (1992) observou que o tamanho das bolhas de gás no momento da separação e da partida do eletrodo, expresso como o diâmetro de uma esfera de igual volume (diâmetro de partida), é essencial na estimativa das taxas de transferência de massa e calor para eletrodos onde ocorre o desprendimento de gás.

St-Pierre e Wragg (1993a) estudaram o comportamento da evolução de gás hidrogênio e oxigênio em uma célula tipo "narrow gap" e avaliaram a influência da densidade de corrente, espessura do canal (dimensão do eletrodo) e tipo de superfície do eletrodo no tamanho de bolhas.

St-Pierre e Wragg (1993b) desenvolveram um estudo sobre a geração e o comportamento de bolhas de gás cloro em uma célula industrial de membrana tipo "chlor/alkali" e discutiram a influência da geometria do eletrodo, tipo e espaçamento da membrana, e "design" da célula no tamanho de bolhas de gás cloro, e comparam os resultados com os obtidos por St-Pierre e Wragg (1993a).

De acordo com estes autores, o tamanho de bolhas de gás pode ser influenciado por diversas variáveis, entre elas: densidade do eletrólito, tensão superficial, ângulo de contato da bolha, rugosidade da superfície do eletrodo, densidade de corrente elétrica, potencial do eletrodo, pH, surfactantes, taxa de fluxo, temperatura, pressão e geometria do eletrodo. Entretanto, a maioria destes fatores não pode ser usada para eliminar o problema referente às bolhas aderidas à superfície do eletrodo, pois seus valores são mantidos constantes para minimizar outros problemas ou aumentar a eficiência do processo.

Santos (2004) estudou a influência da composição e características da superfície do material anódico, bem como do potencial elétrico, no tamanho de bolhas de gás cloro.

2.6.1. Parâmetros relacionados ao diâmetro de bolhas

De acordo com Vogt (1983), apud St-Pierre e Wragg (1993b), a velocidade de ascensão de uma bolha de gás em um líquido é expressa pela Equação 2.6.

$$v_r = \left[\frac{4gd_b(1-\frac{\rho_g}{\rho_e})}{3\zeta}\right]^{1/2}$$
(2.6)

Sendo:

$$\zeta = \frac{16}{\text{Re}} + \frac{14.9}{[\text{Re}^{0.78}(1+10\,\text{Re}^{-0.6})]}$$
(2.7)

$$R_e = \frac{v_r d_b \rho_e}{\mu_e} \tag{2.8}$$

Em que:

- v_r velocidade de ascensão de uma bolha única, cm s⁻¹;
- g aceleração da gravidade, 980 cm s⁻²;
- d_b diâmetro de uma bolha livre, cm;
- ρ_{g} densidade do gás, g cm⁻³;
- ρ_e densidade do eletrólito, g cm⁻³;
- ζ fator de fricção, adimensional;
- R_e número de Reynolds, adimensional ;
- $\mu_{\scriptscriptstyle e}$ viscosidade dinâmica do eletrólito, g cm^{-1} s^{-1}.

As Equações 2.6, 2.7 e 2.8 podem ser resolvidas graficamente para v_r a partir dos gráficos de v_r^2 versus v_r e $4gd_b(1-\rho_g/\rho_e)/3\zeta$ versus v_r , em que a abscissa do ponto onde ocorre a intersecção das curvas é a solução das Equações 2.6, 2.7 e 2.8, como ilustrado no exemplo da Figura 2.4.



Figura 2.4. Determinação gráfica da velocidade de ascensão de uma bolha de gás em um líquido: (a) para um diâmetro; (b) para os diâmetros a, b, c e d (St-Pierre e Wragg, 1993b).

Vogt (1987), apud St-Pierre e Wragg (1993b), apresenta a Equação 2.9, para estimar a velocidade de ascensão de um conjunto de bolhas e a Equação 2.10, para determinar a taxa de fluxo volumétrico de gás ou velocidade de fluxo de bolhas.

$$v_s = v_r (1 - \varepsilon)^{4,5} \tag{2.9}$$

Em que:

 v_{s} - velocidade de ascensão de um conjunto de bolhas, cm s⁻¹;

- v_r velocidade de ascensão de uma bolha única, cm s⁻¹;
- ε fração de vazios.

$$V_g = \frac{RTj_e}{n_e FP} \tag{2.10}$$

Em que:

- V_{g} taxa de fluxo volumétrico de gás, cm³ cm⁻² s⁻¹;
- *R* constante dos gases ideais, $(8,310 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$;
- T temperatura, K;
- j_e densidade de corrente elétrica, A cm⁻²;

 n_e - número de elétrons que participam da reação;

F - constante de Faraday (96500 C mol⁻¹);

P - pressão atmosférica (10,1 N cm⁻²).

3. Revisão bibliográfica

3.1. Estudos com geração e desprendimento de bolhas de gás em eletrodos

De acordo com a literatura, o comportamento durante a formação, desprendimento e evolução de bolhas de gás geradas em eletrodos ocorre de forma diferenciada dependendo não apenas das condições experimentais e variáveis estudadas, mas também do tipo de gás a ser gerado.

A seguir, serão apresentados alguns estudos realizados com geração, desprendimento e evolução de gás em eletrodos.

3.1.1. Comportamento das bolhas de gás hidrogênio durante a formação e desprendimento em eletrodos

Em seu estudo com produção de bolhas de gás hidrogênio e oxigênio em uma solução alcalina, utilizando eletrodos de níquel, Janssen e Barendrecht (1979) observaram que não houve coalescência das bolhas de hidrogênio, ao contrário das bolhas de oxigênio, nas quais a coalescência ocorreu com frequência.

Jansen et al. (1984) estudaram a geração de bolhas de gás hidrogênio e oxigênio, e notaram que as bolhas de hidrogênio, em soluções alcalinas, não coalesceram tão facilmente quanto as de oxigênio, devido as bolhas de hidrogênio serem menores que as de oxigênio. Com isso, em virtude do pequeno tamanho das bolhas de hidrogênio, a região de influência destas bolhas era relativamente menor que a das bolhas de oxigênio. Sendo assim, devido a estes fenômenos, ocorreram flutuações menores no movimento das bolhas de hidrogênio que nas de oxigênio.

Adicionalmente, estes autores verificaram ainda que ao comparar a evolução de hidrogênio e oxigênio, houve a formação de uma camada de bolhas livres de hidrogênio deslizando sobre a camada de bolhas fixas de hidrogênio, não ocorrendo o mesmo com a evolução de oxigênio.

Vogt (1984b) estudou o desprendimento de bolhas de gás hidrogênio em eletrodos e concluiu que apenas uma fração de todo o gás hidrogênio gerado, na forma dissolvida, foi

transformada em bolhas de gás aderidas ao eletrodo, não somente para baixa, mas também para médias e altas densidades de corrente. De acordo com este autor, a eficiência de desprendimento do gás pode ser estimada de forma quantitativa por duas formas:

1 - A partir dos dados experimentais da concentração de hidrogênio que fica dissolvido a uma distância zero do eletrodo, isto devido ao o efeito da fração de superfície coberta pela bolha que é bastante pequeno e pode ser considerado desprezível para uma pequena variação da densidade de corrente;

2 - Por meio de dados de crescimento das bolhas de gás, juntamente com dados de cobertura da superfície fracionária. Porém, a dispersão nos dados experimentais se torna a principal dificuldade deste método em relação ao anterior.

Este autor concluiu ainda que para determinada densidade de corrente na geração do hidrogênio, a eficiência de desprendimento do gás depende da transferência de massa macroconvectiva. Isso significa que o fluxo hidrodinâmico do eletrólito pode produzir considerável interferência nesse desprendimento.

O efeito do fluxo hidrodinâmico confirma que a fração de superfície coberta pela bolha não depende apenas da morfologia da superfície, mas também das condições hidrodinâmicas do meio. Sendo assim, o número de bolhas aderidas não é conseqüência apenas das condições de transferência de massa, mas também pode ser influenciado pelas forças mecânicas que agem na bolha (Vogt, 1984b).

Santos (2004) estudou a geração e distribuição de bolhas de hidrogênio, em um eletrodo de platina, usando uma solução composta por água e NaCl, com potencial elétrico entre 1142 e 1242 mV. Verificou-se que a variação do potencial não influenciou no tamanho de bolhas e que o diâmetro médio encontrado variou entre 0,22 e 0,26 mm.

St-Pierre e Wragg (1993a) estudaram a formação e desprendimento de bolhas de hidrogênio em uma célula tipo "narrow gap" e verificaram, assim como Jansen et al. (1984), que as bolhas de hidrogênio não coalescem facilmente ao contrário das bolhas de oxigênio. Eles observaram que maior parte das bolhas com pequenos tamanhos se desprendia diretamente do eletrodo (bolhas livres) e uma pequena quantidade de bolhas, de tamanhos muito pequenos e em menor número, ficava aderida no eletrodo e poderiam formar novas bolhas.

Ainda neste estudo, St-Pierre e Wragg (1993a) verificaram a formação, em grande quantidade, de bolhas que inicialmente se aderiam ao eletrodo, e após atingir certo tamanho, se desprendiam dele. Estas bolhas tinham tamanho maior que as bolhas livres em virtude da coalescência que ocorria antes do desprendimento.

De acordo com o exposto, ao estudar a geração de bolhas em eletrodos, em particular do gás hidrogênio, deve-se levar em conta, além de variáveis clássicas como densidade de corrente elétrica, tipo de eletrólito e morfologia do eletrodo, outras variáveis relacionadas às características físico-químicas do fluido, e também à hidrodinâmica e fluidodinâmica do sistema, bem como os componentes presentes na concentração do eletrólito.

3.1.2. Comportamento das bolhas de gás cloro durante sua formação e desprendimento em eletrodos

St-Pierre e Wragg (1993b) estudaram a geração e desprendimento do gás cloro em uma célula industrial de membrana tipo "chlor/alkali" aplicada na produção de cloro, e observaram um comportamento semelhante, ao encontrado por St-Pierre e Wragg (1993a), na formação e desprendimento das bolhas. Eles notaram a formação de bolhas livres que se destacavam diretamente da superfície do eletrodo, e também de bolhas que cresciam na superfície do ânodo e se desprendiam após atingir certo diâmetro ("bridging bubbles"), sendo estas maiores que as bolhas livres.

De acordo com estes autores, os fatores que mais afetaram a formação destas bolhas ("bridging bubbles") foram a fração de vazios, a quantidade de gás presente na célula, que refletia na evolução das bolhas livres, a possibilidade de coalescência das bolhas e a interação entre bolhas.

Neste estudo, St-Pierre e Wragg (1993b) verificaram ainda que:

- para a mesma densidade de corrente, o volume de gás cloro produzido foi igual ao de hidrogênio e duas vezes maior que o de oxigênio, encontrado por St-Pierre e Wragg (1993a);
- a taxa de fluxo volumétrico de gás foi de 100 a 1600 vezes maior no topo que na base do ânodo, com a mesma densidade de corrente aplicada, para um espaçamento entre 0,125 e 2,0 mm do canal e uma altura de 200 mm do ânodo;

a formação e o desprendimento das bolhas de cloro tipo "bridging bubbles" podem influenciar no desempenho da célula industrial e medidas de projeto da célula devem ser realizadas para proporcionar uma redução na formação destas bolhas, principalmente relacionadas à geometria do eletrodo, "design" da célula e aspectos da membrana.

Santos (2004) estudou a evolução de bolhas de cloro, utilizando um eletrodo de platina como cátodo e fazendo uma comparação entre eletrodos compostos por diferentes materiais (titânio, rutênio, estanho, etc.), utilizados como ânodo, variando o potencial elétrico entre 1142 e 1242 mV, e observou que:

- > ocorreu um efeito de borda nas bolhas de cloro devido à geometria dos eletrodos;
- > a espessura do eletrodo favoreceu a coalescência das bolhas;
- para um mesmo eletrodo, foi verificado uma maior facilidade na liberação das bolhas, o que acarretou uma renovação do sítio ativo para produção de novas bolhas;
- as bolhas que deixavam os sítios ativos de onde foram originadas deslizavam no sentido transversal, sem desprender-se da superfície do eletrodo, e em seguida, essas bolhas colidiam com outras bolhas fixas formando novas bolhas por coalescência;
- após formadas, as bolhas partiam da superfície do eletrodo e deixavam os sítios livres, onde se formavam e se desprendiam novas bolhas de gás no espaço livre;
- a composição do eletrodo facilitou a reação e o desprendimento das bolhas do gás, influenciando diretamente no tamanho de bolhas;
- independentemente da composição do eletrodo, o diâmetro de bolhas não variou com o aumento do potencial elétrico;
- para todos os tipos de eletrodos, o diâmetro médio de bolhas de cloro variou nas faixas entre 0,146 e 0,390 mm, e de 0,136 a 0,379 mm;
- o efeito da espessura do eletrodo na coalescência das bolhas de cloro pode ser reduzido isolando a espessura ao longo de sua extensão.

3.2. Principais fatores que influenciam na formação e nos parâmetros de bolhas de gás em eletrodos

Diversos trabalhos são encontrados na literatura nos quais se avalia a influência de diversos fatores, como densidade de corrente elétrica, composição e concentração do eletrólito, velocidade de fluxo do eletrólito, tipo e morfologia do eletrodo, etc., no comportamento de bolhas de gás geradas em eletrodos e no diâmetro de partida das bolhas (Joe et al., 1988; Muller et al., 1989; St-Pierre e Wragg, 1993a; St-Pierre e Wragg, 1993b; Burns et al., 1997; Santos, 2004).

St-Pierre e Wragg (1993a) estudaram o comportamento de bolhas de hidrogênio e oxigênio geradas eletroquimicamente em uma célula tipo "narrow gap" (célula constituída por um canal com pequena abertura), em que avaliaram a influência da densidade de corrente elétrica (entre 0,026 e 0,770 A cm⁻²), do tipo de gás gerado (H₂ e O₂), da espessura do canal (2,0; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,125 mm) e do tipo de superfície do eletrodo (hidrofóbica e hidrofílica) na formação e no tamanho final das bolhas.

O eletrólito era composto por 1,0 M de NaOH e água destilada, e o volume total da célula era de aproximadamente 250,0 cm³. O eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo eram constituídos de níquel. Foram tiradas fotografias durante a geração das bolhas utilizando uma câmera de 35 mm, com lentes de 100 mm, flash eletrônico e um filme "125 ASA".

A célula utilizada por St-Pierre e Wragg (1993a) é apresentada na Figura 3.1.



Figura 3.1. Célula de espessura fina ("thin gap cell") (St-Pierre e Wragg, 1993a).

Na Figura 3.2 são apresentadas fotografias destacando a influência da densidade de corrente elétrica no tamanho de bolhas de gás hidrogênio.



Figura 3.2. Efeito da densidade de corrente sobre o tamanho de bolhas na evolução de hidrogênio para uma espessura do canal de 1,0 mm e superfície hidrofóbica: (a) 0,0500 A cm⁻² e (b) 0,5020 A cm⁻² (St-Pierre e Wragg, 1993a).

O diâmetro equivalente das bolhas foi computado a partir da medição das áreas das "bridging bubbles" (Figura 3.2), assumindo que a bolha era aproximadamente cilíndrica com mesma área aparente.

A influência da espessura do canal no tamanho de bolhas de hidrogênio é mostrada nas fotografias da Figura 3.3.



Figura 3.3. Efeito da espessura do canal sobre o tamanho de bolhas de hidrogênio com superfície hidrofóbica: (a) 2,0 mm de espessura do canal e 0,493 A cm⁻²; (b) 1,0 mm de espessura do canal e 0,502 A cm⁻²; (c) 0,5 mm de espessura do canal e 0,525 A cm⁻² (St-Pierre e Wragg, 1993a).

De acordo com St-Pierre e Wragg (1993a), o tamanho de bolhas de hidrogênio foi caracterizado por uma múltipla distribuição:

- a primeira distribuição era formada por bolhas relativamente pequenas que evoluíram diretamente da superfície do eletrodo de trabalho ("free bubbles");
- a segunda distribuição consistiu em bolhas aderidas diretamente nas paredes da célula ("sticking bubbles"), que poderiam ser precursoras de outros tipos de bolhas.
 Porém, o efeito destas bolhas não foi considerado neste estudo, uma vez que elas apresentavam tamanhos muito pequenos e ocorreram em pequena quantidade;
- a terceira distribuição era formada por bolhas que se aderiram à parede do eletrodo, como na distribuição anterior ("sticking bubbles"), mas que se aglomeravam ao longo da espessura do canal ("bridging bubbles");
- para certas condições, e densidades de corrente suficientemente elevadas, formavase uma única bolha ("blanketing bubbles") que cobria totalmente a área ativa da superfície do eletrodo. Este tipo de bolha, extremamente grande, constituiu a quarta distribuição de tamanho de bolhas.

Observaram-se vários tipos de "bridging bubbles" que começavam a crescer próximo à superfície do eletrodo, como ilustrado na Figura 3.3b-1, e ao atingirem um tamanho suficientemente grande, elas ascendiam assumindo uma forma característica (Figura 3.3b-2). Após se afastar da superfície do eletrodo parte das bolhas ficavam para trás (Figura 3.3b-3 e 4). Em casos extremos, estas últimas bolhas poderiam ficar em contato com a parede do reservatório (Figura 3.3b-5) permanecendo estáveis nesta condição.

Na Figura 3.4 são mostradas fotografias, obtidas por St-Pierre e Wragg (1993a), ilustrando a geração de bolhas de hidrogênio e oxigênio e a influência do tipo de gás no tamanho de bolhas geradas. Eles observaram que a densidade de corrente e o tipo de gás não tiveram efeito significante no tamanho, na quantidade e no comportamento das bolhas tipo "bridging bubbles" (Figuras 3.2 e 3.4). Isso porque as bolhas escapavam da célula e não da superfície dos eletrodos, como as bolhas livres, que foram afetadas pela densidade de corrente. A quantidade de bolhas geradas por unidade de tempo aumentou com o aumento da densidade de corrente, porém o diâmetro de partida permaneceu constante.


Figura 3.4. Efeito do tipo de gás gerado sobre o tamanho de bolhas para espessura do canal de 0,5 mm e superfície hidrofóbica: (a) H₂, 0,306 A cm⁻²; (b) O₂, 0,304 A cm⁻².

As reações que ocorreram na célula estudada foram:

$$2H_2O_{(1)} + 2e^- \rightarrow H_{2(aa/g)} + 2OH^-_{(aa)}$$
 (Reação no cátodo) (3.1)

$$2OH^{-}_{(aq)} \rightarrow 1/2O_{2(aq/g)} + H_2O_{(l)} + 2e^{-}$$
 (Reação no ânodo) (3.2)

De acordo com as Reações 3.1 e 3.2, o volume gerado do gás hidrogênio foi o dobro do volume de oxigênio, para a mesma densidade de corrente, por isso gerou-se uma fração de gás hidrogênio bem maior que do oxigênio.

A partir dos dados experimentais, St-Pierre e Wragg (1993a) obtiveram uma correlação empírica para o volume médio de bolhas evoluídas tipo "bridging bubbles", com a superfície hidrofóbica, por meio das áreas medidas experimentalmente no plano de observação das fotografias e da espessura do canal (Equação 3.1).

$$V_{b} = 2,74 \times 10^{-3} \delta_{c}^{-1,12} \tag{3.1}$$

Em que V_b é o volume de bolhas, em cm³, e δ_c é a espessura do canal, em cm.

Para o caso da superfície hidrofílica, obtida a partir da aplicação de um revestimento na superfície do eletrodo com um material tipo "white plastic primer", não foi possível obter fotografias bem definidas e com bom contraste, uma vez que o revestimento era extremamente transparente. Com isso, as bolhas tipo "bridging bubbles" foram observadas durante sua evolução ao sair do canal, diretamente no reservatório. Sendo assim foi possível encontrar uma correlação empírica para o volume das bolhas geradas (Equação 3.2).

$$V_{b} = 6,32 \times 10^{-5} \delta_{c}^{-1,13} \tag{3.2}$$

Em que V_b é o volume de bolhas, em cm³, e δ_c é a espessura do canal, em cm.

Em seu estudo, St-Pierre e Wragg (1993a) verificaram ainda que:

- > a superfície hidrofílica contribuiu para maior redução do tamanho de bolhas;
- o tamanho das bolhas maiores foi inversamente proporcional à espessura do canal (Figura 3.3);
- as bolhas maiores resultaram em uma distribuição exponencial, enquanto que as bolhas menores (bolhas livres, geradas diretamente na superfície do eletrodo de trabalho) seguiram uma distribuição Gaussiana;
- para certas condições e densidades de corrente suficientemente elevadas, o eletrodo de trabalho foi completamente coberto por bolhas grandes formando um efeito de

cobertura na superfície do eletrodo. A coalescência das bolhas contribuiu para a formação deste fenômeno.

Neste estudo, St-Pierre e Wragg (1993a) não discutiram o efeito de borda do canal que provavelmente influenciou, como pode ser visto nas fotografias (Figuras 3.2, 3.3 e 3.4), na formação e tamanho de parte das bolhas.

St-Pierre e Wragg (1993b) estudaram a geração, desprendimento e evolução do gás cloro em uma célula industrial de membrana, tipo "chlor/alkali", aplicada na produção de cloro, e compararam seu estudo com o realizado por St-Pierre e Wragg (1993a), porém as células utilizadas em ambos os estudos eram diferentes em alguns aspectos, como: orientação e geometria do eletrodo, temperatura, composição do eletrólito, tipo de gás gerado e natureza da superfície do eletrodo. O eletrodo usado como ânodo tinha 200 mm de altura, a densidade de corrente variou de 0,25 a 0,40 A cm⁻² e a solução usada como eletrólito era composta por 25,0% de NaCl e água.

Estes autores verificaram a presença de bolhas tipo "bridging bubbles" e discutiram a influência da geometria do eletrodo, posição da membrana e o "design" da célula na formação e tamanho destas bolhas, bem como condições para se minimizar a sua formação em células industriais, uma vez que elas podem afetar o funcionamento e desempenho destas células.

3.3. Determinação experimental do diâmetro de bolhas de gás

Considerando a importância do diâmetro de bolhas gás, uma vez que este parâmetro está diretamente associado à aplicação ou desempenho do processo, diversos trabalhos na literatura apresentam a determinação experimental deste parâmetro em função de algumas variáveis, como, por exemplo, densidade de corrente elétrica, potencial elétrico, morfologia e geometria do eletrodo e velocidade de fluxo do eletrólito (Joe et al., 1988; Burns et al., 1997; Santos, 2004).

Joe et al. (1988) estudaram o comportamento de bolhas de gás cloro, hidrogênio e oxigênio, geradas eletroquimicamente com convecção forçada, e avaliaram a influência da densidade de corrente elétrica, velocidade de fluxo da solução e temperatura nos parâmetros: raio médio de "Sauter" da bolha, raio médio de bolha, freqüência de bolhas destacadas e eficiência de evolução de bolhas de gás.

A célula usada no estudo experimental era composta por um compartimento com o eletrodo de trabalho e dois compartimentos com os contraeletrodos, ambos separados por uma membrana do tipo "Nafion" (Figura 3.5).

O compartimento do eletrodo de trabalho tinha uma área de seção transversal interna de 1,35 cm² e um comprimento de aproximadamente 10,0 cm. O eletrodo de trabalho era composto por um fio de níquel ou platina com 0,5 mm de diâmetro, com ou sem cobertura da camada de RuO₂ ou Co₃O₄, e foi posicionado verticalmente no meio do tubo oposto a ambas as membranas. O comprimento do fio foi variado entre 2,0 e 4,0 mm. Duas placas de platina, com área de aproximadamente 30,0 mm² cada, foram usadas como contraeletrodo. O volume da solução no compartimento catódico foi de aproximadamente 2000 cm³.



Figura 3.5. Diagrama esquemático da célula eletrolítica usada por Joe et al. (1988).

As bolhas de cloro, hidrogênio e oxigênio foram filmadas em um espaço na parte superior do eletrodo de trabalho, a 1,70 mm de distância acima do eletrodo, com uma câmera de alta definição de 3000 "quadrados" por segundo. Os filmes foram analisados e a eficiência de evolução de gás foi determinada.

Para os experimentos com o cloro foram usadas as soluções de 4,0 M de NaCl e 0,1 M de HCl. Uma solução de 1,0 M de KOH foi usada para geração catódica de hidrogênio e anódica de oxigênio a 298,0 K, e para evolução de hidrogênio a 353,0 K, foi usada uma solução de 6,8 M de NaOH. A escolha do tempo de eletrólise foi baseada nas condições de operação industrial do processo "chlor-alkali".

A partir dos raios de bolhas medidos experimentalmente, Joe et al. (1988) utilizaram as seguintes equações para determinar os parâmetros investigados:

$$A_{d} = \sum_{i=1}^{n} \frac{\pi R_{d,i}^{2}}{n}$$
(3.3)

$$R_{d} = \sum_{i=1}^{n} \frac{R_{d,i}}{n}$$
(3.4)

$$V_d = \sum_{i=1}^n \frac{4}{3} \frac{\pi R_{d,i}^3}{n}$$
(3.5)

$$R_{s} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \frac{R_{d,i}^{3}}{n}}{\sum_{i=1}^{n} \frac{R_{d,i}^{2}}{n}} = \frac{3V_{d}}{4A_{d}}$$
(3.6)

Em que:

 $R_{d,i}$ - raio de uma bolha *i*, m;

n - número de bolhas;

- A_d área média da seção reta das bolhas destacadas, m²;
- R_d raio médio de bolhas destacadas, m;
- V_d volume médio de bolhas evoluídas, m³;
- R_s raio médio de bolhas de Sauter, m.

De acordo com Joe et al. (1988), é preferível o cálculo do raio de bolhas utilizando a Equação 3.6, uma vez que, a Equação 3.4 considera muito mais as bolhas menores que as maiores, que são subestimadas.

A eficiência de evolução de bolhas de gás foi definida por:

$$\eta_b = \frac{v_{g,b}}{v_{g,o}} \tag{3.7}$$

Em que:

 η_b - eficiência de evolução de bolhas gás;

 $v_{g,b}$ - taxa de produção de gás, m s⁻¹;

 $v_{g,o}$ - taxa de produção teórica de bolhas de gás (quando todo gás gerado é convertido em bolhas), m s⁻¹.

A taxa de produção teórica de gás foi calculada por meio da Equação 3.8.

$$v_{g,o} = \frac{i_g V_M}{n_e F} \frac{T}{298}$$
(3.8)

Em que:

 V_{M} - volume de 1,0 mol do gás, $V_{M} = 24,5 \times 10^{-3} m^{3} mol^{-1}$ a 298 K e 101 kPa;

T - temperatura, K;

 i_{e} - densidade de corrente elétrica com geração total de gás, kA m⁻²;

 n_e - número de elétrons que participam da reação;

F - constante de Faraday (96500 C mol⁻¹).

A frequência de bolhas destacadas, que é o número de bolhas desprendidas do eletrodo por segundo e por m^2 de área da superfície do eletrodo, foi obtida a partir da Equação 3.9, resultado de uma correlação encontrada a partir dos dados experimentais.

$$\omega = a_1 i_b^{n_1} \tag{3.9}$$

Em que:

 ω - freqüência de bolhas de gás, m⁻² s⁻¹;

 i_b - densidade de corrente elétrica usada para geração de bolhas de gás, kA m⁻²;

 a_1 e n_1 são parâmetros que dependem fortemente da temperatura.

Na análise dos resultados, Joe et al. (1988) concluíram que:

- ➢ o diâmetro médio de bolhas de Sauter para os gases hidrogênio, cloro e oxigênio foi proporcional à densidade de corrente $i_b^{c_1}$ (i_b entre 0,01 e 5,0 kA m⁻²) e decresceu linearmente com aumento da velocidade de fluxo do eletrólito (0,0 a 0,12 m s⁻²), a uma densidade de corrente elétrica para geração total de gás constante (i_g), sendo c_1 uma constante que depende da temperatura, do tipo de gás gerado, do material do eletrólito, e independe da velocidade de fluxo do eletrólito;
- a freqüência de bolhas destacadas para o hidrogênio, cloro e oxigênio foi proporcional à densidade de corrente i_b^{c₂} e aumentou linearmente com aumento da velocidade de fluxo do eletrólito (0,0 a 0,12 m s⁻²), para i_g constante, sendo c₂ uma constante que depende dos mesmos parâmetros de c₁;
- para uma densidade de corrente com geração total de gás (i_g) constante, a frequência de bolhas destacadas para todos os gases aumentou linearmente com o aumento da temperatura (298 a 353 K);
- para os experimentos com geração de cloro, a temperatura foi estendida para 363 K, e no intervalo de 353 a 363 K, a freqüência de bolhas de cloro aumentou rapidamente com o aumento da temperatura, devido à formação de vapor de água;
- > a eficiência de evolução de gás aumentou com o aumento da densidade de corrente para geração total de gás (i_g), com i_b entre 0,01 e 5,0 kA m⁻², para todos os gases;
- a maior eficiência de evolução de bolhas foi obtida para o gás hidrogênio e a menor para o cloro;
- a eficiência de evolução de bolhas para todos os gases aumentou com o aumento da temperatura até 348 K e decresceu a partir deste valor à medida que se aumentou a temperatura.

Utilizando os dados referentes aos tamanhos de bolhas para os gases hidrogênio, oxigênio e cloro, obtidos por Joe et al. (1988), St-Pierre e Wragg (1993b) determinaram alguns parâmetros de bolhas, entre eles a velocidade de ascensão de uma única bolha, a partir das Equações 2.6, 2.7, 2.8, 2.9 e 2.10, e os resultados encontram-se apresentados na Tabela 3.1.

Parâmetros	Unidade	Gases					
	0	H_2	O_2	Cl ₂			
d_{b}	cm	0,0085-0,0200	0,0085-0,0192	0,0195-0,0240			
V _r	cm s ⁻¹	0,54-2,45	0,54-2,28	3,94-5,30			
V _s	cm s ⁻¹	0,53-2,03	0,53-2,08	3,77-5,02			
V_{g}	cm s ⁻¹	0,00329-0,0975	0,00165-0,0488	0,0386-0,0617			

Tabela 3.1. Parâmetros relacionados ao tamanho de bolhas (St-Pierre e Wragg, 1993b).

Em que d_b é o diâmetro de bolhas obtido por Joe et al. (1988), e os demais parâmetros já foram descritos no Item 2.6.1, deste Capítulo.

4. Material e métodos

A metodologia utilizada no estudo de bolhas de gás foi adaptada a partir de alguns trabalhos encontrados na literatura (Joe et al., 1988; Burns et al., 1997; Wongsuchoto et al., 2003; Santos, 2004). Neste estudo fez-se a medição experimental do diâmetro de bolhas em função de algumas variáveis e condições experimentais, e obtiveram-se ainda alguns parâmetros característicos de bolhas a partir de cada diâmetro medido.

4.1. Medição experimental do diâmetro de bolhas de gás

4.1.1. Material utilizado

O conjunto de materiais utilizados no estudo de geração de bolhas foi composto basicamente por: uma fonte estabilizada de tensão (marca Power supply/DMM, modelo EMG 18136); uma Célula "H" de vidro; eletrodos (Cátodo - aço inox 316; ânodo DSA[®]); uma câmera digital (marca "Microsoft", modelo "Webcam" 600) com alta resolução; uma "lâmpada estroboscópica" (marca Monarch), um microcomputador (marca "Samsung", modelo Pentium 4); soluções de cloreto de sódio e cabos elétricos.

4.1.2. Eletrodos utilizados

Os eletrodos utilizados no estudo de geração de bolhas são compostos do mesmo material, morfologia e geometria dos eletrodos que compõem a célula do reator eletroquímico "air lift", uma vez que as condições experimentais foram mantidas mais próximas possíveis as deste reator, para relacionar o comportamento das bolhas geradas e os respectivos diâmetros com o desempenho do processo de eletroflotação.

O cátodo é composto por uma placa perfurada de aço inox 316 com área efetiva de 6,2706 cm² e o ânodo é constituído de uma placa expandida de DSA[®] (Dimensionale Stable Anode) da "De Nora", com a composição de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, e área efetiva de aproximadamente 7,9702 cm² (Figura 4.1).



Figura 4.1. Eletrodos utilizados no estudo das bolhas de gás: (a) Cátodo de aço inox 316, (b) Ânodo tipo DSA[®].

4.1.3. Composição do eletrólito

Assim como para os eletrodos, o eletrólito usado possuía características e composição o mais similares possível às usadas no reator eletroquímico "air lift", com exceção do óleo, uma vez que este não permitiria a visualização das bolhas no interior da célula.

A solução usada como eletrólito foi composta de H_2O e NaCl nas concentrações de 5000, 10000 e 15000 mg L⁻¹. O volume da solução para cada ensaio foi de 100,0 mL, que corresponde ao volume total da célula "H".

4.1.4. Determinação de parâmetros físicos da solução de NaCl

Foram determinados a densidade, viscosidade dinâmica e cinemática da solução de NaCl para as três concentrações: 5000, 10000 e 15000 mg L^{-1} .

A densidade foi determinada experimentalmente por meio de picnômetros de precisão e a viscosidade cinemática por meio de viscosímetros de "Cannon-Fenske", em um sistema experimental composto por uma bomba peristáltica (marca SCHOTT, modelo AVS 350) e um controlador de temperatura, (marca SCHOTT, modelo CT 52). Todas as determinações foram realizadas à temperatura controlada de 25,0 °C.

A viscosidade dinâmica foi calculada pela relação entre a viscosidade cinemática e a densidade da solução, para cada concentração de cloreto de sódio (Equação 4.1).

$$\mu_e = \rho_e \upsilon_e \tag{4.1}$$

Em que:

 μ_e - viscosidade dinâmica da solução, kg m⁻¹ s⁻¹;

 ρ_e - densidade da solução, kg m⁻³;

 v_e - viscosidade cinemática da solução, m² s⁻¹.

4.1.5. Montagem experimental

Um esquema ilustrativo da montagem experimental do sistema utilizado para o estudo de geração de bolhas é apresentado na Figura 4.2.



Figura 4.2. Esquema ilustrativo da montagem experimental utilizada para o estudo de bolhas de gás: (a) fonte estabilizada de tensão; (b) célula "H" de vidro; (c) câmera digital; (d) microcomputador.

Na Figura 4.3 são apresentadas fotografias do sistema experimental montado em laboratório (LEEq/UAEQ/CCT/UFCG).



Figura 4.3. Fotografias da montagem experimental utilizada para o estudo de bolhas de gás: (a) vista frontal, (b) detalhe da célula eletroquímica.

4.1.6. Procedimento experimental

Para a realização dos ensaios, aplicou-se uma intensidade de corrente elétrica aos eletrodos correspondente à condição experimental estabelecida. As bolhas geradas no interior da célula "H" foram filmadas e fotografadas por meio de uma câmera digital (Marca Microsoft, Modelo "Webcam 600"), em que os filmes e fotografias eram gravados diretamente no microcomputador.

As análises para medição de diâmetro das bolhas foram realizadas utilizando o software "Image Tool". Para melhor visualização das bolhas na imagem, utilizou-se uma "lâmpada estroboscópica" (marca Monarch).

O tempo de eletrólise para cada experimento foi de 20,0 min. Obtiveram-se um total de cinco fotografias por experimento, tiradas a cada 5,0 min, sendo que a primeira fotografia foi tirada após 10,0 s de eletrólise.

Em cada fotografia fez-se a escolha aleatória de 10 bolhas, o que totaliza 50 bolhas por experimento. Além da escolha aleatória das bolhas, o critério de seleção obedeceu ao tamanho mais uniforme de bolhas que predominavam na imagem (Figura 4.4) e que apresentassem os menores diâmetros. O diâmetro final das bolhas em cada experimento foi obtido a partir da média aritmética das 50 bolhas.



Figura 4.4. Fotografias dos eletrodos utilizados na medição dos diâmetros das bolhas: (a) Cátodo - bolhas de hidrogênio, (b) Ânodo - bolhas de cloro.

Vale salientar que o diâmetro medido não correspondeu ao menor diâmetro de bolhas produzidas na célula, uma vez que a grande maioria das bolhas, que era bem menor que as medidas, não pôde ser identificada na imagem com precisão, não sendo possível a medição de diâmetro.

4.2. Planejamento experimental

O planejamento experimental é uma ferramenta investigativa de natureza estatística, que nos fornece a relação de influência das variáveis de entrada sobre as respostas que serão obtidas em cada processo. Em geral, nos trabalhos encontrados na literatura, os parâmetros são analisados de forma separada, onde se verifica apenas a influência de um parâmetro específico com todas as demais variáveis constantes.

Neste estudo, e no estudo do processo de eletroflotação (Capítulo III), o planejamento experimental será utilizado como ferramenta indispensável, devido ao número de variáveis envolvidas no processo, bem como para verificar o efeito de cada uma delas e ainda de suas interações nas variáveis dependentes.

O planejamento experimental adotado para o estudo de bolhas de gás foi o Fatorial n^k , em que "n" é o número de níveis e "k" é o número de variáveis independentes (Barros Neto et al., 1996).

Para a análise estatística e obtenção das superfícies de resposta utilizou-se o programa "STATISTICA 5.0" (Barros Neto et al., 1996; Barros Neto et al., 2001; Calado e Montgomery, 2003).

As variáveis independentes foram a densidade de corrente elétrica (j_e) e a concentração de NaCl (C_{NaCl}) .

Os valores utilizados para a intensidade de corrente elétrica foram de 0,02, 0,03 e 0,04 A, respectivamente, para os gases hidrogênio e cloro, selecionados de acordo com as áreas dos eletrodos e com a quantidade de bolhas produzidas que pudessem ser medidas.

As concentrações de cloreto de sódio foram as mesmas usadas na produção da emulsão sintética óleo-água utilizada no estudo do processo de eletroflotação apresentado no Capítulo III.

Nas Tabelas 4.1 e 4.2 são apresentados os valores reais e codificados das variáveis independentes para as bolhas de hidrogênio e cloro, respectivamente.

Tabela 4.1. Valores reais e codificados das variáveis estudadas para as bolhas de gás hidrogênio.

0	4
0	1
47,84	63,79
10000	15000
	47,84 10000

Área efetiva catódica = $627,06 \ 10^{-6} \ m^2$.

Variáveis	Valores reais e codificados				
	-1	0	1		
$j_e (A m^{-2})$	25,09	37,64	50,19		
$C_{NaCl} (\mathrm{mg} \mathrm{L}^{-1})$	5000	10000	15000		

Tabela 4.2. Valores reais e codificados das variáveis estudadas para as bolhas de gás cloro.

Área efetiva anódica = $797,02 \ 10^{-6} \ m^2$.

As variáveis dependentes foram os valores médios dos diâmetros, velocidade de ascensão, área da seção reta, volume e raio de Sauter das bolhas de gás.

4.2.1. Matriz de planejamento experimental

A matriz de planejamento experimental com o número total de experimentos, sendo três repetições no ponto central, para os gases hidrogênio e cloro, estão apresentadas nas Tabelas 4.3 e 4.4, respectivamente.

Experimentos	Variáveis	codificadas	Ordem
	<i>j</i> e	C_{NaCl}	aleatória
1	-1	-1	2
2	+1	-1	5
3	-1	+1	6
4	+1	+1	3
5	0	0	7
6	0	0	4
7	0	0	1

Tabela 4.3. Experimentos para geração de bolhas de gás hidrogênio.

Tabela 4.4. Experimentos para geração de bolhas de gás cloro.

Experimentos	Variáveis	Variáveis codificadas			
Lapermentor	<i>j</i> e	C_{NaCl}	aleatória		
1	-1	-1	3		
2	+1	-1	1		
3	-1	+1	4		
4	+1	+1	6		
5	0	0	2		
6	0	0	7		
7	0	0	5		

4.3. Avaliação dos dados experimentais

A partir dos valores medidos para os diâmetros médios das bolhas de gás hidrogênio e cloro, obtiveram-se as velocidades para cada diâmetro utilizando as Equações 2.6, 2.7 e 2.8 (Item 2.6.1, deste Capítulo), segundo Vogt (1983), apud St-Pierre e Wragg (1993b), e ainda a área da secção reta, o volume e o raio de Sauter, calculados por meio das Equações 3.3, 3.5 e 3.6 (Item 3.3, deste Capítulo), respectivamente, de acordo com Joe et al. (1988).

A análise estatística foi realizada por meio do programa "STATISTICA 5.0", a partir do qual foram obtidas superfícies de resposta e modelos empíricos para as respostas estudadas em função da densidade de corrente de eletrólise e da concentração de NaCl.

Fez-se comparações dos parâmetros de bolhas de gás, bem como do comportamento experimental deles, com alguns trabalhos encontrados na literatura, desenvolvidos em condições experimentais semelhantes a este estudo.

Os resultados obtidos foram discutidos e previamente relacionados ao processo de eletroflotação, porém, levando-se em consideração as diferenças existentes entre as condições experimentais adotadas no estudo de bolhas de gás na célula "H" e no reator eletroquímico "air lift".

5. Resultados e discussão

5.1. Características físicas da solução de NaCl

Na Tabela 5.1 apresentam-se os valores experimentais obtidos para a densidade, viscosidade cinemática e dinâmica da solução de cloreto de sódio para cada concentração.

$C_{\scriptscriptstyle NaCl}$	$ ho_{e}$	\mathcal{U}_e	μ_{e}
$(mg L^{-1})$	$({\rm kg \ m^{-3}})$	$(10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1})$	$(\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1})$
5000	1098,50	9,6869	0,00106
10000	1104,00	9,7400	0,00107
15000	1107,00	9,7737	0,00108

Tabela 5.1. Propriedades físicas da solução de NaCl.

De acordo com os dados experimentais apresentados na Tabela 5.1, a variação na concentração da solução de cloreto de sódio praticamente não influenciou na densidade e viscosidade dinâmica da solução, para a faixa de concentração estudada.

Com este resultado, acredita-se que a concentração de NaCl, nesta faixa experimental estudada, possivelmente não afetará de forma considerável o tamanho de bolhas, tanto para o hidrogênio quanto para o cloro. Isso porque a composição do eletrólito, e em particular a concentração do NaCl, está diretamente relacionada às forças que atuam na formação da bolha de gás, como foi observado nas Equações citadas por Eigeldinger e Vogt (2000), apresentadas no Item 2.5, deste Capítulo.

O efeito da concentração de cloreto de sódio na formação das bolhas de gás e no processo de eletroflotação será melhor avaliado na análise estatística e das superfícies de resposta apresentadas, respectivamente, nos Itens 5.4 e 5.5 deste Capítulo, e ainda no Capítulo III, no qual se apresenta o estudo do processo de eletroflotação.

5.2. Resultados obtidos para as bolhas de gás hidrogênio

Na Tabela 5.2 são apresentados os valores médios obtidos para o diâmetro, velocidade, área, volume e raio de Sauter das bolhas de hidrogênio, distribuídos de acordo com a ordem do planejamento experimental.

Experimentes	d_{H_2}	V_{rH_2}	A_{H_2}	Vb_{H_2}	Rs_{H_2}
Experimentos	(µm)	(m s ⁻¹)	(10^{-9} m^2)	(10^{-13} m^3)	$(10^{-5} \mathrm{m})$
1	64,739	0,00342	3,2954	1,4254	3,2441
2	63,488	0,00324	3,1682	1,3430	3,1793
3	51,807	0,00225	2,1112	0,7313	2,5981
4	51,577	0,00224	2,0925	0,7217	2,5867
5	52,472	0,00231	2,1634	0,7574	2,6259
6	54,355	0,00242	2,3216	0,8422	2,7206
7	54,991	0,00250	2,3775	0,8734	2,7553

Tabela 5.2. Resultados obtidos para as bolhas de H₂.

Na Tabela 5.2 observa-se que o diâmetro médio obtido experimentalmente para as bolhas de hidrogênio, varia de 51,577 a 64,739 μ m e a velocidade média de 0,00224 a 0,00342 m s⁻¹.

Os resultados encontrados para o diâmetro de bolhas de hidrogênio (Tabela 5.2) são bem menores que os obtidos por Joe et al. (1988), que estudaram a geração de bolhas de hidrogênio em uma solução de NaOH, sob convecção forçada, e obtiveram uma faixa de diâmetro entre 0,085 e 0,20 mm (85,0 a 200,0 μ m), de acordo com St-Pierre e Wragg (1993b).

Os diâmetros encontrados para as bolhas de gás hidrogênio são ainda menores que os obtidos por Santos (2004) para bolhas de hidrogênio geradas em eletrodo de platina, em uma solução de cloreto de sódio, que obteve diâmetros médios entre 0,22 e 0,26 mm (220,0 e 260,0 μ m).

Quanto às velocidades médias das bolhas (Tabela 5.2), os valores encontrados neste trabalho são bem inferiores aos encontrados por St-Pierre e Wragg (1993b) que obtiveram valores entre 0,540 e 2,450 cm s⁻¹ (0,0054 a 0,0245 m s⁻¹), utilizando para o cálculo os diâmetros de bolhas de hidrogênio determinados por Joe et al. (1988).

Os valores médios obtidos para os parâmetros de bolhas de hidrogênio são bem menores que os verificados na maior parte dos trabalhos da literatura, provavelmente devido a maior precisão do sistema experimental para medição do diâmetro de bolhas utilizado neste trabalho, possibilitando assim a obtenção de menores valores para os demais parâmetros, que foram calculados em função do diâmetro. Adicionalmente, as diferenças encontradas entre os parâmetros medidos e calculados neste trabalho e os obtidos na literatura para as bolhas de hidrogênio estão também associadas às diferentes condições experimentais em que se realizou cada estudo.

Todos os resultados experimentais obtidos nas medições das bolhas de hidrogênio encontram-se apresentados no Item I.1, Apêndice I.

5.3. Resultados obtidos para as bolhas de gás cloro

Encontram-se apresentados na Tabela 5.3 os resultados obtidos para o diâmetro, velocidade, área, volume e Raio de Sauter das bolhas de cloro, distribuídos de acordo com a ordem dos experimentos.

Experimentos	d_{Cl_2}	v_{rCl_2}	A_{Cl_2}	Vb_{Cl_2}	Rs_{Cl_2}
	(µm)	$(m s^{-1})$	$(10^{-9} \mathrm{m}^2)$	(10^{-13} m^3)	$(10^{-5} \mathrm{m})$
1	120,621	0,0110	11,4293	9,1943	6,0334
2	121,790	0,0112	11,7051	9,595	6,1479
3	95,510	0,0045	7,1805	4,5925	4,7969
4	95,842	0,0047	7,2242	4,6282	4,805
5	108,442	0,0090	9,2372	6,6797	5,4235
6	104,234	0,0085	8,5509	5,9664	5,2331
7	101,032	0,0078	8,0262	5,4185	5,0633

Tabela 5.3. Resultados obtidos para as bolhas de Cl₂.

Na Tabela 5.3 verifica-se que o diâmetro médio das bolhas de cloro varia de 95,510 a 121,790 μ m e a velocidade média de 0,0045 a 0,0112 m s⁻¹.

Os diâmetros obtidos para as bolhas de cloro também são bem menores que os obtidos por Joe et al. (1988), que estudaram a geração de bolhas de cloro em uma solução

de NaCl, sob convecção forçada, obtendo diâmetros entre 0,1950 e 0,2400 mm (195,0 e 240,0 µm), segundo St-Pierre e Wragg (1993b).

Estes diâmetros medidos são ainda menores que os obtidos por Santos (2004), no estudo com evolução de bolhas de cloro, em uma solução de NaCl, que obteve diâmetros médios entre 0,146 e 0,390 mm (146,0 e 390,0 μ m), e entre 0,136 e 0,379 mm (136,0 e 379,0 μ m), para diferentes tipos de ânodos.

As velocidades médias medidas para as bolhas de cloro neste trabalho são bem inferiores às determinadas por St-Pierre e Wragg (1993b), que obtiveram uma faixa de valores entre 3,940 e 5,300 cm s⁻¹ (0,0394 e 0,0530 m s⁻¹) calculados a partir dos diâmetros de bolhas para o cloro, obtidos no trabalho de Joe et al. (1988).

Ao comparar os dados apresentados nas Tabelas 5.2 e 5.3, verifica-se que os valores dos diâmetros médios e velocidades médias para as bolhas de cloro são bem maiores que os respectivos valores encontrados para as bolhas de hidrogênio.

Este resultado confirma que a eficiência de separação para as bolhas de hidrogênio no processo de eletroflotação é muito maior que para as bolhas de cloro, uma vez que, a eficiência de separação neste processo é bem maior para bolhas com menor diâmetro, por apresentarem maior área superficial ativa em conjunto e menor velocidade de ascensão, o que resulta num maior tempo de residência das bolhas e maior possibilidade de contado destas com as gotículas de óleo na coluna de separação do reator.

Os valores encontrados neste trabalho para os parâmetros de bolhas de cloro são bem menores que os observados na maioria dos trabalhos da literatura, provavelmente em virtude da maior precisão do sistema experimental utilizado na medição do diâmetro de bolhas. No entanto, as diferenças encontradas entre os parâmetros medidos e calculados e os encontrados na literatura para as bolhas de cloro podem estar ainda associadas às diferentes condições experimentais em cada estudo.

Os resultados experimentais obtidos nas medições das bolhas de cloro estão apresentados no Item I.2, Apêndice I.

5.4. Resultados estatísticos para as bolhas de gás hidrogênio

5.4.1. Análise de variância para as bolhas de H2

Na Tabela 5.4 encontra-se apresentada a análise de variância (ANOVA) obtida a partir da regressão linear dos dados experimentais para as bolhas de hidrogênio, na qual se avalia a precisão dos modelos empíricos que apresentam as respostas d_{H_2} , v_{rH_2} , A_{H_2} , Vb_{H_2} e Rs_{H_2} em função das variáveis independentes estudadas, para um nível de confiança de 95,00%.

Análise estatística	d_{H_2}	V_{rH_2}	A_{H_2}	Vb_{H_2}	Rs_{H_2}
% de variância explicada	83,63	81,97	82,57	81,54	83,08
Coeficiente de correlação	0,9145	0,9054	0,9087	0,9030	0,9115
Teste F calculado	19,09	4,56	4,74	4,42	4,91
Teste F tabelado com 95,00% de confiança	4,53	4,53	4,53	4,53	4,53
$F_{calculado}/F_{tabelado}$	4,21	1,01	1,05	0,98	1,08

Tabela 5.4. Análise de variância (ANOVA) para as bolhas de hidrogênio.

De acordo com a Tabela 5.4, a variância explicada, que indica a qualidade do ajuste do modelo, ou seja, o quanto a soma quadrática do modelo é representada pela regressão dos dados experimentais, está acima de 81,00%, enquanto que, os coeficientes de correlação entre os valores experimentais e os valores preditos pelos modelos empíricos obtidos para as bolhas de hidrogênio estão acima de 90,00%, para todas as respostas avaliadas.

No teste F (Tabela 5.4), que permite avaliar se o modelo explica uma quantidade significativa da variação dos dados obtidos nos experimentos, a relação $F_{calculado}/F_{tabelado}$ é igual a 4,21, para a resposta d_{H_2} . Isso indica que o modelo estatístico de primeira ordem (Equação 5.1) encontrado para d_{H_2} é estatisticamente significativo e preditivo, visto que a relação $F_{calculado}/F_{tabelado}$ é maior que 4 (Barros Neto et al., 1996).

Já para as respostas v_{rH_2} , A_{H_2} e Rs_{H_2} , a relação $F_{calculado}/F_{tabelado}$ está entre 1,00 e 1,10, o que indica que o $F_{calculado}$ é maior que o $F_{tabelado}$, e que os modelos empíricos de

primeira ordem encontrados para estas respostas (Equações 5.2, 5.3 e 5.5) são estatisticamente significativos, não sendo preditivos.

Para a resposta Vb_{H_2} (Tabela 5.4), a relação $F_{calculado}/F_{tabelado}$ é inferior a 1,00, o que indica que o $F_{calculado}$ é menor que o $F_{tabelado}$, e, com isso, o modelo estatístico de primeira ordem obtido para esta resposta (Equação 5.4) não é estatisticamente significativo.

Os modelos empíricos obtidos por meio da regressão linear dos dados experimentais de cada resposta em função das variáveis independentes (densidade de corrente elétrica e concentração de cloreto de sódio) para as bolhas de hidrogênio estão apresentados, respectivamente, nas Equações de 5.1 a 5.5.

$$d_{H_2} = 5,6204 * -0.0370 j_e - 0.6211 * C_{NaCl} + 0.0255 j_e C_{NaCl}$$
(5.1)

$$v_{rH_{2}} = \mathbf{0.2626} * -0.0048 \, j_{e} - \mathbf{0.0542} * C_{NaCl} + 0.0042 \, j_{e} \cdot C_{NaCl}$$
(5.2)

$$A_{H_{\gamma}} = 2,5043 * -0,0365 j_e - 0,5650 * C_{NaCl} + 0,0271 j_e C_{NaCl}$$
(5.3)

$$Vb_{H_{\gamma}} = \mathbf{0.9563} * \mathbf{-0.0230} \, j_e - \mathbf{0.3289} * C_{NaCl} + \mathbf{0.0182} \, j_e \cdot C_{NaCl}$$
(5.4)

$$Rs_{H_{2}} = 2,8157 * -0.0190 j_{e} - 0.3097 * C_{NaCl} + 0.0134 j_{e} C_{NaCl}$$
(5.5)

De acordo com os modelos empíricos apresentados nas Equações de 5.1 a 5.5, observa-se que os efeitos das médias e da concentração de NaCl, representados com asterisco e em negrito, são estatisticamente significativos, o que indica uma maior influência da variável concentração de NaCl no tamanho médio de bolhas e, consequentemente, na respostas estudadas, como será observado na análise dos efeitos no Item 5.4.2, deste Capítulo.

A análise fenomenológica dos efeitos das variáveis independentes sobre as respostas, bem como o comportamento experimental dos dados obtidos para cada resposta em função das variáveis independentes, para as bolhas de hidrogênio, serão apresentados no Item 5.4.3, deste Capítulo.

5.4.2. Estudo dos efeitos das variáveis independentes sobre as dependentes para as bolhas de H₂

Nas Figuras de 5.1 a 5.5 apresentam-se os gráficos de pareto obtidos de acordo com o teste "t", nos quais são mostrados os valores estimados das variáveis independentes e sua interação sobre as variáveis dependentes, para cada resposta estudada, com um nível de 95,00% de confiança.



Figura 5.1. Gráfico de pareto das variáveis independentes e da interação sobre d_{H_2} .



Figura 5.2. Gráfico de pareto das variáveis independentes e da interação sobre v_{rH_2} .



Efeito estimado (valor absoluto)





Figura 5.4. Gráfico de pareto das variáveis independentes e da interação sobre Vb_{H_2} .





Nas Figuras de 5.1 a 5.5 constata-se, de acordo com os valores do teste "t", que a concentração de NaCl apresenta um efeito estatisticamente significativo para todas as respostas, como já observado nos modelos apresentados nas Equações de 5.1 a 5.5.

Os valores com sinais negativos, observados para os efeitos principais, indicam que ocorre uma redução nas respostas quando os valores das variáveis independentes são variados do menor (-1) para o maior nível (+1), ou seja, o valor de cada resposta é reduzido quando os valores das variáveis independentes aumentam. Isso ocorre principalmente para a concentração de NaCl que apresentou efeito estatisticamente significativo, o que é favorável para este estudo, uma vez que as bolhas com menor diâmetro e, consequentemente, menor velocidade, área da seção reta, volume e raio de Sauter têm maior eficiência de separação no processo de eletroflotação.

Na Tabela 5.5 encontram-se apresentados os valores médios, os efeitos estimados das variáveis independentes e da interação sobre as variáveis dependentes, para as bolhas de hidrogênio, com um nível de 95,00% de confiança.

Variáveis independentes e interação	d_{H_2}	V _{rH2}	A_{H_2}	Vb_{H_2}	Rs_{H_2}
Média	5,6204*	0,2626*	2,5043*	0,9563*	2,8157*
j_e	-0,0740	-0,0095	-0,0730	-0,0460	-0,0381
$C_{\scriptscriptstyle Nacl}$	-1,2422*	-0,1085*	-1,1300*	-0,6577*	-0,6193*
$j_{e}.C_{\scriptscriptstyle Nacl}$	0,0510	0,0085	0,0542	0,0364	0,0267

Tabela 5.5. Valores médios e efeitos das variáveis independentes e da interação sobre as dependentes para as bolhas de H_2 .

Na Tabela 5.5 verifica-se que apenas a média e a concentração de cloreto de sódio foram estatisticamente significativas, apresentando maior influência nas respostas estudadas, e que a densidade de corrente e sua interação com a concentração de cloreto não apresentam efeito estatisticamente significativo, como já visto anteriormente nas Equações de 5.1 a 5.5 e nas Figuras de 5.1 a 5.5 (Itens 5.4.1 e 5.4.2, deste Capítulo).

5.4.3. Superfícies de resposta para as bolhas de H₂

Nas Figuras de 5.6 a 5.10 são apresentadas as superfícies de resposta das variáveis dependentes, d_{H_2} , v_{rH_2} , A_{H_2} , Vb_{H_2} e Rs_{H_2} , em função das variáveis independentes, respectivamente, para as bolhas de gás hidrogênio.



Figura 5.6. Superfície de resposta do d_{H_2} em função da j_e e C_{NaCl} .



Figura 5.7. Superfície de resposta da v_{rH_2} em função da $j_e \in C_{NaCl}$.



Figura 5.8. Superfície de resposta da A_{H_2} em função da j_e e C_{NaCl} .



Figura 5.9. Superfície de resposta do Vb_{H_2} em função da $j_e \in C_{NaCl}$.



Figura 5.10. Superfície de resposta do Rs_{H_2} em função da $j_e \in C_{NaCl}$.

Verifica-se na Figura 5.6 que o diâmetro médio para as bolhas de hidrogênio diminui com o aumento da concentração de NaCl. Isso ocorre porque o aumento da quantidade de NaCl reduz a tensão superficial do meio líquido e, consequentemente, as forças interfaciais que atuam na formação e desprendimento das bolhas, possibilitando assim a ascensão delas ao atingirem um menor diâmetro de partida possível, o que aumenta a eficiência de separação no processo de eletroflotação.

De acordo com Hosny (1992), o aumento da concentração de NaCl reduz o diâmetro de bolhas, principalmente de hidrogênio, aumentando a remoção de óleo no processo de eletroflotação.

Resultado semelhante ao deste trabalho, para o efeito do cloreto de sódio, foi encontrado por Nascimento (2003), que também estudou o processo de eletroflotação com produção de bolhas de hidrogênio.

Ben Mansour e Chalbi (2006) estudaram o processo de eletroflotação e observaram que o aumento da concentração de cloreto de sódio aumentou a taxa de remoção do óleo até um determinado valor de densidade de corrente (120,0 A m⁻²), e reduziu o índice de remoção a partir deste valor. Isso significa que a concentração de cloreto, mesmo reduzindo o diâmetro de bolhas, não é suficiente, dependendo das condições experimentais e variáveis investigadas, para o aumento da eficiência de remoção.

Como a velocidade é diretamente proporcional ao diâmetro, esta também diminui quando a quantidade de NaCl aumenta (Figura 5.7), o que também é um aspecto positivo para a maior remoção de óleo no processo de eletroflotação, uma vez que, as bolhas com menor velocidade têm maior tempo de residência na coluna de separação e, consequentemente, maior probabilidade de contato com as gotículas de óleo presentes no efluente.

O mesmo efeito da concentração de cloreto de sódio é verificado para a área, volume e raio de Sauter das bolhas de hidrogênio (Figuras 5.8, 5.9 e 5.10), já que estas respostas são diretamente proporcionais ao diâmetro de bolhas.

O aumento da densidade de corrente elétrica acarretou uma leve redução, porém não estatisticamente significativa, no diâmetro médio e nas demais variáveis dependentes, v_{rH_2} , A_{H_2} , Vb_{H_2} e Rs_{H_2} (Figuras 5.6, 5.7, 5.8, 5.9 e 5.10), para as bolhas de hidrogênio. Isso ocorre, possivelmente, devido o aumento na quantidade de bolhas produzidas proporcionar uma renovação na superfície dos eletrodos, ao remover as bolhas aderidas, reduzindo a coalescência e possibilitando a ascensão das bolhas com menor diâmetro. Burns et al. (1997), estudando a geração de bolhas de hidrogênio e oxigênio no processo de eletroflotação, observaram que a densidade de corrente apresentou pouco efeito sobre o diâmetro de bolhas, para valores entre 4,0 e 21,0 mA cm⁻², sendo o tamanho de bolhas mais influenciado pela concentração de íons da solução.

5.5. Resultados estatísticos para as bolhas de gás cloro

5.5.1. Análise de variância para as bolhas de Cl₂

Na Tabela 5.6 encontra-se a análise de variância (ANOVA) obtida por meio da regressão linear dos valores experimentais para as bolhas de cloro, na qual se avalia a precisão dos modelos empíricos que apresentam as respostas d_{Cl_2} , v_{rCl_2} , A_{Cl_2} , Vb_{Cl_2} e Rs_{Cl_2} em função das variáveis independentes estudadas, para um nível de 95,00% de confiança.

Análise estatística	d_{Cl_2}	V_{rCl_2}	A_{Cl_2}	Vb_{Cl_2}	Rs_{Cl_2}
% de variância explicada	92,45	97,00	91,47	90,36	92,39
Coeficiente de correlação	0,9615	0,9849	0,9564	0,9506	0,9612
Teste F calculado	12,24	32,26	10,72	9,38	12,14
Teste F tabelado com 95,00% de confiança	4,53	4,53	4,53	4,53	4,53
$F_{calculado}/F_{tabelado}$	2,70	7,12	2,37	2,07	2,68

Tabela 5.6. Análise de variância (ANOVA) para as bolhas de cloro.

Observa-se na Tabela 5.6 que a variância explicada apresenta valores acima de 90,00% e que os coeficientes de correlação entre os valores experimentais e os valores preditos pelos modelos empíricos determinados para as bolhas de cloro são maiores que 95,00%, para todas as respostas.

Nota-se ainda na Tabela 5.6 que os valores encontrados para a variância explicada e para o coeficiente de correlação em cada variável são maiores que os encontrados para as bolhas de hidrogênio (Tabela 5.4), indicando que os modelos empíricos encontrados no estudo das bolhas de cloro apresentam um melhor ajuste aos dados experimentais que os encontrados para o gás hidrogênio. Isso pode estar relacionado à precisão na medição dos

diâmetros das bolhas, uma vez que as bolhas de cloro têm maior diâmetro, possibilitando uma medição mais precisa, ou seja, menor erro experimental.

De acordo com o teste F (Tabela 5.6), a relação $F_{calculado}/F_{tabelado}$ para as respostas d_{Cl_2} , A_{Cl_2} , Vb_{Cl_2} e Rs_{Cl_2} é maior que 1,00 e menor que 4,00, o que indica que os modelos empíricos de primeira ordem encontrados para estas respostas em função das variáveis independentes são estatisticamente significativos (Equações 5.6, 5.8, 5.9 e 5.10).

Para a resposta v_{rCl_2} , a relação $F_{calculado}/F_{tabelado}$ é maior que 5,00, indicando que o modelo estatístico de primeira ordem obtido para esta resposta (Equação 5.7) em função das variáveis independentes é significativo e preditivo (Barros Neto et al., 1996).

Nas Equações de 5.6 a 5.10 encontram-se apresentados os modelos empíricos obtidos a partir da regressão linear dos dados experimentais de cada resposta, para as bolhas de cloro, em função das variáveis independentes (densidade de corrente elétrica e concentração de cloreto de sódio).

$$d_{Cl_{2}} = 10,6782 * +0,0375 j_{e} - 1,2765 * C_{NaCl} - 0,0209 j_{e} \cdot C_{NaCl}$$
(5.6)

$$v_{rCl_2} = \mathbf{0,8100} * +0,0100 \, j_e - \mathbf{0,3250} * C_{NaCl}$$
(5.7)

$$A_{Cl_2} = 9,0505 * +0,0799 j_e - 2,1824 * C_{NaCl} - 0,0580 j_e \cdot C_{NaCl}$$
(5.8)

$$Vb_{Cl_2} = 6,5821 * +0,1091 j_e - 2,3922 * C_{NaCl} - 0,0912 j_e C_{NaCl}$$
(5.9)

$$Rs_{Cl_{2}} = 5,3576 * +0,0307 j_{e} - 0,6449 * C_{NaCl} - 0,0266 j_{e}.C_{NaCl}$$
(5.10)

Nos modelos empíricos apresentados nas Equações de 5.6 e 5.10 observa-se que os efeitos das médias e da concentração de NaCl, representados com asterisco e em negrito, são estatisticamente significativos, indicando maior influência da variável concentração de NaCl nas respostas avaliadas, o que será verificado na análise dos efeitos no Item 5.5.2, deste Capítulo.

A análise fenomenológica do comportamento experimental dos dados obtidos para as bolhas de cloro, e também dos efeitos das variáveis independentes sobre as respostas, será apresentada no Item 5.5.3, deste Capítulo, onde será discutido ainda o efeito da densidade de corrente em aumentar os valores das respostas, como visto nas Equações 5.6 a 5.10, ao contrário do observado para as bolhas de hidrogênio.

5.5.2. Estudo dos efeitos das variáveis independentes sobre as dependentes para as bolhas de Cl₂

Nas Figuras 5.11 a 5.15 são apresentados os gráficos de pareto, de acordo com o teste "t", onde se encontram os valores estimados para as variáveis independentes e sua interação sobre as variáveis dependentes, para cada resposta estudada, e com um nível de 95,00% de confiança.



Figura 5.11. Gráfico de pareto das variáveis independentes e da interação sobre d_{Cl_2} .



Figura 5.12. Gráfico de pareto das variáveis independentes e da interação sobre v_{rCl_2} .







Figura 5.14. Gráfico de pareto das variáveis independentes e da interação sobre Vb_{Cl_2} .





Observando os valores do teste "t" para as variáveis independentes e sua interação, apresentados nas Figuras de 5.11 a 5.15, constata-se que a concentração de NaCl apresenta efeito estatisticamente significativo nos modelos empíricos encontrados para todas as respostas, como já observado nas Equações de 5.6 e 5.10.

Assim como para o caso do hidrogênio, o valor com sinal negativo para o efeito do NaCl indica uma redução nos valores de cada resposta quando ocorre uma variação na concentração de NaCl do menor (-1) para o maior nível (+1), ou seja, as respostas diminuem quando a concentração de NaCl aumenta.

Para o caso deste estudo, este efeito do cloreto de sódio nas bolhas de cloro é favorável, uma vez que as bolhas com menor diâmetro, e consequentemente, menor velocidade, área, volume e raio de Sauter, têm maior eficiência de separação no processo de eletroflotação, e ainda porque as bolhas menores têm menor probabilidade de coalescer, que é uma característica mais observada na geração de bolhas de cloro.

Com relação à densidade de corrente, nota-se, nas Figuras de 5.11 a 5.15, que esta variável apresenta valores com sinais positivos para seu efeito sobre todas as respostas, indicando que, ao contrário do efeito desta variável nas bolhas de gás hidrogênio, ocorre um aumento nas respostas quando os valores da densidade de corrente aumentam do menor (-1) para o maior (+1) nível. Isso ocorre provavelmente devido ao fenômeno da coalescência de bolhas, o que será melhor discutido no Item 5.5.3, deste Capítulo.

Na Tabela 5.7 estão apresentados os valores médios e os efeitos estimados das variáveis independentes e a correspondente interação sobre as variáveis dependentes para as bolhas de cloro, com um nível de confiança de 95,00%.

Variáveis independentes e interação	d_{Cl_2}	v_{rCl_2}	A_{Cl_2}	Vb _{Cl₂}	Rs _{Cl₂}
Média	10,6782*	0,8100*	9,0505*	6,5821*	5,3576*
j_e	0,0750	0,0200	0,1598	0,2182	0,0613
$C_{\scriptscriptstyle Nacl}$	-2,5530*	-0,6500*	-4,3649*	-4,7843*	-1,2897*
$j_e.C_{Nacl}$	-0,0419	0,0000	-0,1160	-0,1825	-0,0532

Tabela 5.7. Valores médios e efeitos das variáveis independentes e da interação sobre as dependentes para as bolhas de Cl₂.
Verifica-se na Tabela 5.7 que a média e a concentração de cloreto de sódio são estatisticamente significativas, apresentando maiores efeitos nas variáveis dependentes em estudo, e que a densidade de corrente e sua interação com a concentração de cloreto não apresentam efeito significativo para as respostas, como já foi observado nas Equações de 5.6 a 5.10 e nas Figuras de 5.11 a 5.15.

5.5.3. Superfícies de resposta para as bolhas de Cl₂

As superfícies de resposta obtidas para as variáveis dependentes, d_{Cl_2} , v_{rCl_2} , A_{Cl_2} , Vb_{Cl_2} e Rs_{Cl_2} , em função das variáveis independentes, para as bolhas de cloro, são apresentadas nas Figuras de 5.16 a 5.20, respectivamente.



Figura 5.16. Superfície de resposta do d_{Cl_2} em função da j_e e C_{NaCl} .



Figura 5.17. Superfície de resposta da v_{rCl_2} em função da j_e e C_{NaCl} .



Figura 5.18. Superfície de resposta da A_{Cl_2} em função da $j_e \in C_{NaCl}$.



Figura 5.19. Superfície de resposta do Vb_{Cl_2} em função da $j_e \in C_{NaCl}$.



Figura 5.20. Superfície de resposta do Rs_{Cl_2} em função da $j_e \in C_{NaCl}$.

Na Figura 5.16 nota-se que o diâmetro médio das bolhas de cloro diminui com o aumento da quantidade de NaCl, já que o aumento da concentração de NaCl na solução diminui a tensão superficial do meio líquido, como já discutido anteriormente (Item 5.4.3, deste Capítulo). Este resultado está de acordo com os resultados obtidos no estudo realizado por Hosny (1992).

No entanto, a redução do diâmetro com o aumento da concentração de NaCl e seu efeito no processo de separação dependem de outras variáveis que possam interferir neste fenômeno, como, por exemplo, a densidade de corrente, de acordo com resultados apresentados em Ben Mansour e Chalbi (2006).

Uma vez que as outras repostas avaliadas, v_{rCl_2} , A_{Cl_2} , Vb_{Cl_2} e Rs_{Cl_2} , são diretamente proporcionais ao diâmetro das bolhas, estas também diminuem com o aumento da quantidade de NaCl (Figuras 5.17, 5.18, 5.19 e 5.20).

Observando ainda as Figuras de 5.16 a 5.20, verifica-se um leve aumento do diâmetro médio e, por conseqüência, dos valores médios da velocidade, área, volume e raio de Sauter das bolhas de cloro, com o aumento da densidade de corrente, ao contrário do observado para as bolhas de hidrogênio.

Este fenômeno está provavelmente relacionado à quantidade produzida de bolhas, que aumenta com a densidade de corrente, e que por sua vez aumenta a probabilidade de ocorrer a coalescência entre elas, formando bolhas com maiores diâmetros, o que é mais comum nas bolhas de cloro que nas de hidrogênio.

Burns et al. (1997), que estudaram a produção de bolhas de hidrogênio e oxigênio no processo de eletroflotação, observaram um pequeno aumento no diâmetro das bolhas de oxigênio com o aumento da densidade de corrente, dentro da faixa experimental estudada.

6. Conclusões

De acordo com a análise e discussão dos resultados, concluiu-se que:

6.1. Bolhas de gás hidrogênio

1. O diâmetro médio de bolhas para o hidrogênio variou entre 51,577 e 64,739 μ m e a velocidade média de 0,00224 a 0,00342 m s⁻¹;

2. Os valores médios do diâmetro, velocidade, área da seção reta, volume e raio de Sauter obtidos para as bolhas de hidrogênio foram compatíveis com os dados da literatura;

3. Os modelos empíricos de primeira ordem obtidos para as respostas d_{H_2} , v_{rH_2} , A_{H_2} e Rs_{H_2} foram estatisticamente significativos, sendo preditivo apenas para o d_{H_2} , e não significativo para Vb_{H_2} ;

4. A média e a concentração de NaCl apresentaram efeito estatisticamente significativo nas respostas d_{H_2} , v_{rH_2} , A_{H_2} , Vb_{H_2} e Rs_{H_2} ;

5. As variáveis d_{H_2} , v_{rH_2} , A_{H_2} , Vb_{H_2} e Rs_{H_2} diminuíram com o aumento da concentração de NaCl e apresentaram uma leve redução com o aumento da densidade de corrente;

6. Os valores médios dos diâmetros e das demais respostas, obtidos para as bolhas de hidrogênio, foram cerca de 50,00% menores que os encontrados para as bolhas de cloro, confirmando a maior eficiência das bolhas de gás hidrogênio para o processo de eletroflotação;

7. As variáveis densidade de corrente elétrica e concentração de NaCl provavelmente não apresentaram efeito na coalescência para as bolhas de hidrogênio.

6.2. Bolhas de gás cloro

1. O diâmetro médio para as bolhas de cloro variou de 95,510 a 121,790 μ m e a velocidade média de 0,0045 a 0,0112 m s⁻¹, aproximadamente o dobro dos valores encontrados para as bolhas de hidrogênio;

2. Os valores médios do diâmetro, velocidade, área da seção reta, volume e raio de Sauter obtidos para as bolhas de cloro também foram compatíveis com os valores encontrados na literatura;

3. Os modelos empíricos de primeira ordem encontrados para as respostas d_{Cl_2} , v_{rCl_2} , A_{Cl_2} , Vb_{Cl_2} e Rs_{Cl_2} foram estatisticamente significativos, sendo também preditivo para a v_{rCl_2} ;

4. A média e a concentração de NaCl apresentaram efeito significativo nas variáveis dependentes d_{Cl_2} , v_{rCl_2} , A_{Cl_2} , Vb_{Cl_2} e Rs_{Cl_2} ;

5. As variáveis d_{Cl_2} , v_{rCl_2} , A_{Cl_2} , Vb_{Cl_2} e Rs_{Cl_2} diminuíram com o aumento da concentração de NaCl, e aumentaram levemente com o aumento da densidade de corrente elétrica, ao contrário do efeito da corrente elétrica observado para as bolhas de hidrogênio;

6. As respostas para as bolhas de cloro apresentaram valores médios cerca de 50,00% maiores que as bolhas de hidrogênio, confirmando o menor potencial de separação para as bolhas de gás cloro no processo de eletroflotação;

7. A densidade de corrente elétrica provavelmente influenciou para o aumento da coalescência das bolhas de cloro.

7. Principais contribuições com o estudo das bolhas de gás

Entre as principais contribuições apresentadas neste trabalho com o estudo de bolhas, destacam-se:

• Modificação e otimização da técnica e montagem experimental para a medição dos diâmetros de bolhas, a partir da utilização de recursos que possibilitaram maior precisão na medição, como por exemplo, uma câmera digital com alta resolução e a "lâmpada estroboscópica", equipamento essencial para melhor visualização e definição das bolhas. Além disso, esse equipamento permite a detecção da bolha na imagem com uma velocidade "aparente" bem menor que a real, facilitando a sua visualização e medição com maior precisão. Devido a isso, possivelmente, obtiveram-se diâmetros de bolhas para o gás hidrogênio e para o gás cloro bem inferiores aos encontrados na maioria dos trabalhos da literatura;

• O estudo de diversas variáveis independentes, como diâmetro, velocidade, área da seção reta, volume e raio de Sauter de bolhas em função da composição da solução de NaCl e da densidade de corrente elétrica, para os dois tipos de gás: hidrogênio e cloro. A determinação de todos estes parâmetros em um mesmo trabalho, e também a relação entre eles e as variáveis envolvidas, como abordado neste trabalho, não se encontram em apenas um único trabalho da literatura, e muito menos, para o estudo de dois tipos de gás, em que geralmente dá-se ênfase apenas a um tipo de gás específico de interesse do estudo;

• Os estudos encontrados na literatura, em geral, limitam-se apenas a caracterizar o comportamento das bolhas sem discutir ou direcionar o mesmo para uma finalidade específica, ao contrário do que se realizou neste trabalho, em que o estudo foi destinado à aplicação de um processo específico, processo de eletroflotação, e os resultados foram associados à eficiência deste processo;

• A aplicação do planejamento experimental como ferramenta no estudo de bolhas, além de permitir o conhecimento do efeito das variáveis independentes sobre cada variável

dependente avaliada, bem como os efeitos das interações entre elas e cada resposta, possibilitou um maior entendimento do comportamento dessas variáveis no processo de geração eletroquímica de bolhas, bem como as condições que permitem a otimização deste processo. Já os trabalhos encontrados na literatura avaliavam, em geral, apenas a influência de uma variável, mantendo-se as demais constantes, o que nem sempre define um comportamento físico ou o conhecimento do fenômeno em estudo de forma concisa;

• Por fim, a metodologia usada, a utilização do planejamento experimental, a análise e discussão dos resultados obtidos neste estudo de bolhas são de grande valia, como fonte de pesquisa para literatura e também como base para o planejamento de aplicações em diversos processos eletroquímicos, em especial àqueles que têm como finalidade o tratamento de efluentes.

8. Referências bibliográficas

BARROS NETO, B. de; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. Planejamento e otimização de experimentos. 2 Ed. Editora da Unicamp, Campinas, São Paulo, Brasil, 1996, 299 p.

BARROS NETO, B. de; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na pesquisa e na indústria. Editora da UNICAMP, Campinas, São Paulo, Brasil, 2001, 401 p.

BEN MANSSUR, L.; CHALBI, S. Removal of oil from oil/water emulsions using electroflotation process. Journal of Applied Electrochemistry, v. 36, pp. 577-581, 2006.

BURNS, S. E.; YIACOUMI, S.; TSOURIS, C. Microbubble generation for environmental and industrial separations. Separation and Purification Technology, v. 11, pp. 221-232, 1997.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. Planejamento de experimentos usando o Statistica. E - Papers Serviços Editoriais, Rio de Janeiro, Brasil, 2003, 260 p.

CAMARASA, E; VIAL, C.; PONCIN, S.; WILD, G.; MIDOUX, N.; BOUILLARD, J. Influence of coalescence behavior of the liquid and of gas sparging on hydrodynamics and bubble characteristics in a bubble column. Chemical Engineering and Process, v. 38, pp. 329-344, 1999.

CORREIA, A. N.; MACHADO, S. A. S. Hydrogen evolution on electrodeposited Ni and Hg ultramicroelectrodes. Electrochimica Acta, v. 43, pp. 367-373, 1998.

EIGELDINGER, J.; VOGT, H. The bubble coverage of gas-evolving electrodes in a flowing electrolyte. Electrochimica Acta, v. 45, pp. 4449-4456, 2000.

HOSNY, A. Y. Separation of oil from oil/water emulsions using an electroflotation cell with insoluble electrodes. Filtration & Separation, v. 29, n. 05, pp. 419-423, 1992.

JANSSEN, L. J. J.; BARENDRECHT, E. The effect of electrolytic gas evolution on mass transfer at electrodes. Electrochimica Acta, v. 24, pp. 693-699, 1979.

JANSSEN, L. J. J.; SILLEN, C. W. M. P.; BARENDRECHT, E.; Van Stralen, S. J. D. Bubble behavior during oxygen and hydrogen evolution at transparent electrodes in KOH solution. Electrochimica Acta, v. 29, pp. 630-642, 1984.

JOE, J. M. C. K.; JANSSEN, L. J. J.; VAN STRELEN, S. J. D.; VERBUNT, J. H. G.; SLUYTER, W. M. Bubble parameters and efficiency of gas bubble evolution for a chlorine, a hydrogen-evolving and an oxygen-evolving wire electrode. Electrochimica Acta, v. 33, n. 06, pp. 769-779, 1988.

LASIA, A. Hydrogen evolution/oxidation reactions on porous electrodes. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 454, pp. 115-121, 1998.

MÜLLER, L.; KRENZ, M.; RÜBNER, K. On the relation between the transport of Electrochimically evolved Cl_2 and H_2 into the electrolyte bulk by convective diffusion and by gas bubbles. Electrochimica Acta, v. 34, pp. 305-308, 1989.

NASCIMENTO, M. R. A Utilização da eletroflotação como alternativa na remoção de óleos emulsificados em efluentes da indústria de petróleo. 125 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande - CPGEM/UFCG, Campina Grande, Paraíba, Brasil, 2003.

SANTOS, A. G. Efeito da substituição de titânio por estanho no comportamento eletroquímico do sistema $Ti/Ru_xN_{1-x}O_2$. 93 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande, Paraíba, Brasil, 2004.

ST-PIERRE, J.; WRAGG, A. A. Behaviour of electrogenerated hydrogen and oxygen bubbles in narrow gap cells - Part I. Experimental. Electrochimica Acta, v. 38, n. 10, pp. 1381-1390, 1993a.

ST-PIERRE J.; WRAGG A. A. Behaviour of electrogenerated hydrogen and oxygen bubbles in narrow gap cells - Part II. Application in chloride production. Electrochimica Acta, v. 38, n. 13, pp. 1705-1710, 1993b.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Eletroquímica - Princípios e aplicações. Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 1998, 219 p.

VOGT, H. The rate of gas evolution at electrodes - I. An estimate of efficiency of gas evolution from the supersaturation of electrolyte adjacent to a gas-evolving electrode. Electrochimica Acta, v. 19, pp. 167-173, 1984a.

VOGT, H. The rate of gas evolution at electrodes - II. An estimate of the efficiency of gas evolution on the basis of bubble growth data. Electrochimica Acta, v. 29, n. 2, pp. 175-180, 1984b.

VOGT, H. Studies on gas-evolving electrodes the concentration of dissolved gas in electrolyte bulk. Electrochimica Acta, v. 30, pp. 265-270, 1985.

VOGT, H. The role of single-phase free convection in mass transfer at gas evolving electrodes - I. Theoretical. Electrochimica Acta, v. 28, pp. 1421-1426, 1992.

WONGSUCHOTO, P.; CHARINPANITKUL, T.; PAVASANT, P. Bubble size distribution and gas-liquid mass transfer in airlift contactors. Chemical Engineering Journal, v. 92, pp. 81-90, 2003.

Capítulo II

Estudo de transferência de massa



"Ninguém é tão grande que não possa aprender e nem tão pequeno que não possa ensinar."

Píndaro - Poeta Grego

1. Introdução

De forma geral, o estudo de transferência de massa em reatores eletroquímicos tem por finalidade a obtenção de um diagnóstico referente à capacidade de conversão ou desempenho do reator durante um determinado processo. Este desempenho está diretamente relacionado a diversos fatores como a densidade de corrente elétrica, potencial de célula, o tipo, composição e morfologia dos eletrodos, composição e velocidade de fluxo da espécie eletrolítica, além de outros fenômenos ocorridos na interface eletrodoeletrólito, como por exemplo, a geração de bolhas de gás na superfície do eletrodo.

O objetivo do estudo de transporte de massa é avaliar, a partir de uma investigação experimental, o comportamento e os efeitos das variáveis envolvidas na operação unitária de transferência de massa no reator, e a partir daí estabelecer uma condição experimental e técnica, que promova ou caracterize um maior desempenho possível para o reator eletroquímico. Vale salientar que esta condição de desempenho deve estar associada não apenas à eficiência de conversão, mas também a fatores de projeto, como, por exemplo, o consumo de energia, a análise de custos e a proteção ambiental.

O estudo de transferência de massa em eletrodos com produção de bolhas de gás apresenta uma considerável atenção devido a sua importância teórica e técnica (Fouad e Sedahmed, 1973).

Alguns estudos foram desenvolvidos para avaliar a viabilidade da substituição da convecção forçada por agitação proveniente da evolução de bolhas de gás, o que torna o sistema mais econômico (Fouad e Sedahmed, 1972; Fouad e Sedahmed 1973).

O movimento das bolhas de gás produzidas nos eletrodos acarreta a formação de um fluxo do eletrólito na célula (Janssen e Barendrecht, 1979). Assim, a convecção promovida aumenta o coeficiente de transferência de massa.

As características de desempenho dos reatores eletroquímicos podem ser melhoradas pelo aumento da área da superfície por unidade de volume do reator, o que intensifica a taxa de transferência de massa. A agitação das bolhas de gás é um dos métodos usados para aumentar a taxa de transferência de massa em células industriais, e alguns trabalhos foram desenvolvidos para medir o efeito da agitação das bolhas (Sedahmed e Shemilt, 1981).

Neste Capítulo foi realizado o estudo de transferência de massa no reator eletroquímico "air lift", a partir da redução do íon indicador ferricianeto de potássio, em uma solução equimolar de $K_3Fe(CN)_6 e K_4Fe(CN)_6$.

Um estudo preliminar de transferência de massa foi realizado no reator eletroquímico "air lift", no qual se avaliaram as variáveis: densidade de corrente elétrica, vazão volumétrica de alimentação e altura de alimentação no reator, a partir de um planejamento experimental. Concluiu-se que apenas a densidade de corrente elétrica apresentou efeito estatisticamente significativo no coeficiente de transferência de massa.

Com isso, para a realização dos experimentos, após esta fase de testes, apenas a densidade de corrente foi avaliada como variável de entrada, em que se investigou seu efeito no coeficiente de transferência de massa, na espessura da camada limite de difusão e, consequentemente, na taxa de transferência de massa.

Diante do contexto exposto, os objetivos neste Capítulo foram:

• Determinar o coeficiente médio combinado de transferência de massa em função da densidade de corrente elétrica aplicada à redução do íon indicador da solução de ferricianeto de potássio, durante a produção de bolhas de gás hidrogênio;

• Calcular a espessura da camada limite de difusão a partir do coeficiente médio combinado de transferência de massa;

 Obter correlações para o coeficiente médio combinado de transferência de massa e para a espessura da camada limite de difusão em função da densidade de corrente e da velocidade de fluxo de bolhas durante a produção de bolhas de hidrogênio;

• Relacionar a taxa de transferência de massa com a eficiência do processo de eletroflotação;

• Desenvolver a modelagem do reator eletroquímico "air lift".

2. Fundamentação teórica

2.1. Variáveis que influenciam em uma reação eletroquímica

De acordo com Walsh (1993), muitas variáveis podem afetar a reação eletroquímica, principalmente as apresentadas na Figura 2.1.



Figura 2.1. Variáveis que afetam as reações eletroquímicas (Walsh (1993), adaptado).

O ideal em um estudo experimental é controlar o maior número possível de variáveis, mas como nem sempre isso é possível, deve-se escolher aquelas que mais influenciam no desempenho da célula eletroquímica, e consequentemente no processo estudado. Entre estas, pode-se citar: potencial do eletrodo, intensidade de corrente elétrica, material do eletrodo, concentração das espécies eletroativas e temperatura.

2.1.1. Sobrepotencial do eletrodo

Quando uma intensidade de corrente elétrica é aplicada a um eletrodo, que se encontra em um potencial de equilíbrio (E_{eq}) e em que não há corrente resultante, tem-se uma variação do potencial, de acordo com a Equação 2.1. Essa diferença de potencial é denominada sobrepotencial do eletrodo.

$$\eta = E_e - E_{eq} \tag{2.1}$$

Em que:

 η - sobrepotencial do eletrodo, V;

 E_e - potencial elétrico do eletrodo, V;

 E_{eq} - potencial de equilíbrio, V, calculado por meio da Equação de Nernst.

Segundo Walsh (1993), geralmente ocorre, mesmo para baixos valores de densidade de corrente, uma variação do potencial de equilíbrio, sendo que a magnitude desta está relacionada às condições experimentais e ao tipo de reação de redução dos íons.

2.1.2. Potencial elétrico em uma célula eletroquímica

De forma geral, o potencial de uma célula eletroquímica é composto por:

- potencial de equilíbrio;
- sobrepotencial catódico (η_c);
- sobrepotencial anódico (η_a);

 os componentes de queda ôhmica (resistência elétrica) no eletrólito, nos eletrodos e conexões das fontes de corrente elétrica para os eletrodos, separadores de célula (se houver).

O potencial total da célula eletroquímica é obtido por meio da Equação 2.2, de acordo com Walsh (1993).

$$E_{cel} = E_{eq} + \eta_a + \eta_c + R_\Omega \tag{2.2}$$

Em que:

 E_{cel} - potencial da célula eletroquímica, V;

 E_{eq} - potencial de equilíbrio, V;

 η_a - sobrepotencial anódico, V;

 η_c - sobrepotencial catódico, V;

 R_{Ω} - queda Ôhmica total da célula (resistência elétrica), Ω .

2.2. Princípio da cinética eletroquímica e do transporte de massa

De acordo com Coeuret (1992), o transporte de massa em um processo eletroquímico, onde se tem um sistema formado por dois eletrodos, cátodo e ânodo, e um material eletrolítico, que é o meio condutor, é composto basicamente por três etapas:

1 - Transporte de íons do seio da solução eletrolítica para a superfície do eletrodo;

- 2 As reações eletroquímicas nos eletrodos, redução (cátodo) e oxidação (ânodo);
- 3 O transporte de íons da superfície do eletrodo para o seio da solução eletrolítica.

Uma representação esquemática ilustrando estas três etapas que ocorrem no transporte de massa, para o caso específico de uma reação catódica, é apresentada na Figura 2.2.



Figura 2.2. Representação esquemática da reação eletroquímica de redução (Coeuret (1992), adaptado).

De acordo com a Figura 2.2, os íons da espécie A são atraídos para a superfície do eletrodo, onde recebem elétrons e são transformados em íons da espécie B, que são transportados para o seio do eletrólito.

Segundo Walsh (1993), outras etapas fundamentais podem ocorrer na prática, tais como:

1 - Reação química: reações químicas puras podem ocorrer antes, durante ou após a transferência de elétrons;

2 - Adsorção: a transferência de elétrons ocorre na superfície do eletrodo, porém, sem a formação de um vínculo entre a superfície e as espécies A ou B. Em alguns casos, para que ocorra esta transferência é necessário que os reagentes sejam adsorvidos à superfície do eletrodo;

3 - Formação de fase na superfície do eletrodo: ocorre quando a reação no eletrodo pode resultar na formação de uma nova fase, como por exemplo, a deposição de metais.

De acordo com Albuquerque (2006), o transporte de reagentes para a superfície do eletrodo constitui a etapa essencial em um processo eletroquímico e o conhecimento deste transporte de massa é essencial para elaboração do projeto de reatores eletroquímicos. Muitos projetos contam com elevadas taxas de transporte de massa no eletrodo de trabalho e isto é alcançado por meio do movimento do fluido entre o eletrodo e o eletrólito.

É comum se obter uma grande região de sobrepotencial na qual a taxa de reação é controlada em parte pelo suprimento do reagente e em parte pela transferência de elétrons, em que estas condições de reação ocorrem sob "controle misto" (Walsh, 1993).

Na Figura 2.3 observa-se com detalhes os fenômenos que relacionam a intensidade de corrente elétrica e o sobrepontencial, assim como os respectivos efeitos sobre as reações que ocorrem no sistema.



Figura 2.3. Curva da densidade de corrente elétrica em função do potencial do eletrodo (Coeuret (1992), adaptado).

Os mecanismos pelos quais ocorre a transferência de massa em processos eletroquímicos são: difusão, migração e convecção (Coeuret, 1992; Goodrige e Scott, 1995).

O mecanismo de difusão consiste no movimento de espécies químicas a partir de um gradiente de concentração, em que a concentração nas proximidades do eletrodo diminui em relação ao seio da solução.

A convecção é caracterizada pelo movimento de uma espécie devido à movimentação ou deslocamento do fluido (eletrólito). Quando este mecanismo é induzido por movimentação ou agitação da solução eletrolítica na célula, tem-se uma convecção forçada, que também pode ser elevada com a movimentação do eletrodo no interior da célula. Para o caso da convecção natural, este fenômeno ocorre devido a gradientes de temperatura no eletrólito. Quando a convecção ocorre em uma célula eletroquímica, ela será predominante em relação à difusão e migração.

A migração é o movimento de espécies químicas carregadas eletricamente em função de um gradiente de potencial (campo elétrico).

2.3. Teoria da transferência de massa em reatores eletroquímicos

De forma geral, as células eletroquímicas utilizadas nos processos industriais, podem operar sem agitação do eletrólito, com agitação do eletrodo, como no processo de eletrodeposição, e com agitação da solução eletrolítica por meios mecânicos que controlam a velocidade de fluxo, como por exemplo, as células que operam no tratamento de efluentes.

Uma vez que o fluxo da solução eletrolítica em geral não ocorre na mesma direção da superfície dos eletrodos, as equações relacionadas ao transporte de massa podem ser escritas no sistema cartesiano tridimensional. Sendo assim, os mecanismos típicos de transporte de massa descritos anteriormente (Coeuret, 1992; Goodrige e Scott, 1995) podem ser escritos para um modelo unidimensional (Equação 2.3).

$$N_{i} = -D_{i} \left(\frac{dC_{i}}{dx}\right) + C_{i} v_{i} - \sigma_{i} C_{i} \left(\frac{dE}{dx}\right)$$
(2.3)

Em que:

 N_i - fluxo de quantidade de matéria da espécie "*i*", mol s⁻¹;

 D_i - coeficiente de difusão da espécie "*i*", m² s⁻¹;

 C_i - concentração em quantidade de matéria da espécie "*i*", mol m⁻³;

 v_i - velocidade de fluxo do eletrólito, m s⁻¹;

- σ_i mobilidade da espécie *i* na solução, m² s⁻¹ V⁻¹;
- *E* potencial elétrico aplicado, V;
- x distância percorrida pela espécie i, m.

Na Equação 2.3, o primeiro termo do segundo membro refere-se à contribuição devido à difusão; o segundo representa a contribuição devido à convecção e o terceiro refere-se ao mecanismo de migração.

Como as soluções eletrolíticas em geral possuem elevada condutividade elétrica, devido ao excesso do eletrólito de suporte, a contribuição do fluxo de íons ou mobilidade

iônica devido à migração pode ser desprezada. Nessa condição, o gradiente de potencial é aproximadamente zero e o efeito da migração é desconsiderado (Coeuret, 1992). Sendo assim, o terceiro termo da Equação 2.3 pode ser descartado resultando na Equação 2.4.

$$N_i = -D_i \left(\frac{dC_i}{dx}\right) + C_i v_i$$
(2.4)

Com relação ao segundo termo, como a velocidade do eletrólito na interface eletrodo-eletrólito é nula, este termo também pode ser desconsiderado (Coeuret, 1992), e a Equação 2.4 se reduz a Equação 2.5 que é representada pela Lei de Fick para o fluxo de uma espécie *i* qualquer em um plano paralelo à superfície do eletrodo.

$$N_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} \tag{2.5}$$

Livi (2004) apresenta a Lei de Fick para a difusão molecular de um componente numa mistura binária.

O mecanismo de convecção pode se tornar importante para manter a concentração dos íons metálicos constante entre a camada difusa e o seio da solução.

2.4. Principais camadas existentes na interface eletrodo-eletrólito

De acordo com o estudo da hidrodinâmica, o escoamento sobre um corpo sólido é dividido em duas regiões, uma camada limite adjacente ao corpo, na qual os efeitos viscosos são importantes, e um campo de escoamento externo, no qual a teoria do escoamento de fluido pode ser operada.

Alguns fatores relacionados à camada limite podem ser considerados, entre eles, a velocidade de escoamento, a concentração da espécie eletroativa na interface e o potencial eletródico.

Por sua vez, a camada limite é formada basicamente por três diferentes camadas: a dupla camada elétrica, uma camada de concentração e uma camada hidrodinâmica.

A dupla camada elétrica mede cerca de 5,00 nm e pode ser variável de acordo com o potencial elétrico.

A camada de concentração, que ocorre devido o efeito de difusão, depende da concentração de reagentes e produtos. Esta camada mede aproximadamente 0,10 mm.

A camada hidrodinâmica é resultante do efeito de convecção e depende da velocidade do eletrólito. Sua espessura é menor que 1,00 mm.

Na Figura 2.4 é apresentada um esboço esquemático da camada limite em uma placa plana.



Figura 2.4. Representação esquemática da camada limite hidrodinâmica sobre uma placa plana (Coeuret, 1992).

2.5. A camada limite difusional de Nernst

Em geral é comum que as espécies eletroativas sejam transportadas para a superficie do eletrodo por meio de uma combinação dos fenômenos de difusão e convecção. A combinação desses mecanismos de difusão e convecção pode produzir velocidades "complexas" e perfis de concentração nas proximidades da superfície do eletrodo. Entretanto, um tratamento simples é possível, conhecido como o modelo da camada de difusão de Nernst (Walsh, 1993).

De acordo com o modelo da camada limite difusional de Nernst, a camada do eletrólito nas proximidades da superfície do eletrodo pode ser dividida em duas zonas, como apresentado na Figura 2.5 (a).



Figura 2.5. Perfil de concentração de um reagente versus a distância e a relação entre corrente e potencial eletroquímico: (a) Perfil da camada difusa de Nernst; (b) Perfil de concentração para vários valores de corrente ($I_L > I_2 > I_1 > 0$), em que I_L é a corrente limite; (c) Curva de corrente versus potencial para uma reação perfeitamente reversível (controlada por "puro" transporte de massa) (Walsh (1993), adaptado).

Tese de Doutorado em Engenharia de Processos - Fevereiro - 2009 José Cleidimário Araújo Leite 91

Nas proximidades da superfície, assume-se a existência de uma camada com espessura δ totalmente estagnada, onde o transporte de massa ocorre apenas por difusão. Quando $x \ge \delta$, fora desta camada, ocorre maior convecção. Entretanto, não há um limite exato entre uma total difusão e uma total convecção em $x = \delta$, mas sim uma transição gradual entre estes mecanismos (Figura 2.5 (b)). Este comportamento pode ser explicado considerando um transporte de massa "puro", controlando a reação e uma série de valores de corrente variando de zero (I = 0) até certo valor limite da corrente elétrica, em que se tem a máxima taxa de reação, ou seja, $I = I_L$ (Figura 2.5(c)).

Em circuito aberto, a concentração do reagente nas proximidades da superfície permanece igual à concentração no seio do eletrólito, C_0 , uma vez que nenhuma transformação ocorre de A para B. No entanto, se a corrente é elevada para I_1 , a espécie A é convertida para espécie B e a concentração do reagente próximo à superfície deve diminuir, sendo que este decréscimo aumenta quando a corrente é elevada para I_2 . Com isso, em certo momento, a intensidade de corrente será tão grande que a concentração do reagente na superfície atingirá um valor zero, em que a intensidade de corrente nessa condição corresponde a corrente limite (I_L) , que independente do potencial do eletrodo e aparece como um platô, como apresentado na Figura 2.5 (c).

De acordo com Walsh (1993), a densidade de corrente elétrica durante a "difusãoconvectiva" pode ser obtida por meio da Equação 2.6.

$$j_{e} = n_{e} F D_{0} \left[\frac{C_{0} - (C_{0})_{x=0}}{\delta_{N}} \right]$$
(2.6)

O gradiente de concentração é dado por:

$$\left(\frac{dC_0}{dx}\right)_{x=0} = \frac{C_0 - (C_0)_{x=0}}{\delta_N}$$
(2.7)

Em que:

 j_e - densidade de corrente elétrica, A m⁻²;

 n_e - número de elétrons que participam da reação;

- F constante de Faraday, C mol⁻¹;
- D_0 coeficiente de difusão, m² s⁻¹;
- C_0 concentração do íon no seio da solução, mol m⁻³;

 $(C_0)_{x=0}$ - concentração do íon na superfície do eletrodo, mol m⁻³;

 $\delta_{\scriptscriptstyle N}$ - espessura da camada difusiva de Nernst, m.

Na densidade de corrente limite $(C_0)_{x=0} = 0$ e a Equação 2.6 é reduzida a:

$$j_L = \frac{nFD_0C_0}{\delta_N} \tag{2.8}$$

A intensidade de corrente limite é igual ao produto da densidade de corrente limite pela área do eletrodo (Equação 2.9).

$$I_L = j_L A_e \tag{2.9}$$

Em que:

 I_L - intensidade de corrente limite, A;

 j_L - densidade de corrente limite, A m²;

 A_e - área do eletrodo, m².

Substituindo-se a Equação 2.8 na Equação 2.9, obtém-se a seguinte expressão para a intensidade de corrente limite:

$$I_L = \frac{nFA_e D_0 C_0}{\delta_N} \tag{2.10}$$

A Equação 2.10 indica que, para uma dada reação entre eletrodo e eletrólito, a intensidade de corrente limite pode ser elevada nas seguintes condições:

• aumentando-se a área ativa do eletrodo (A_e) ;

• aumentando-se o coeficiente de difusão (D_0) , elevando-se a temperatura, por exemplo;

• aumentando-se a concentração do reagente (C_0) ;

• reduzindo-se a espessura da camada de difusão de Nernst (δ_N), ajustando o movimento relativo entre eletrodo e eletrólito.

O conceito de uma camada de difusão é bastante usado, mas não é usualmente possível a medição direta do valor de δ_N experimentalmente (Walsh, 1993). Por isso, é preferível escrever a Equação 2.10 como:

$$I_L = n_e F A_e k_m C_0, \qquad (2.11)$$

em que k_m é uma taxa constante de transporte de massa e é conhecido como coeficiente de transporte de massa (m s⁻²).

De acordo com a Equação 2.11, o coeficiente de transporte de massa pode ser escrito como:

$$k_m = \frac{I_L}{nFA_eC_0},\tag{2.12}$$

ou ainda, a partir da Equação 2.8, como apresentado na Equação 2.13:

$$k_m = \frac{j_L}{nFC_0},\tag{2.13}$$

em que k_m pode ser obtido experimentalmente.

Das Equações 2.10 e 2.11, tem-se que k_m está diretamente relacionado ao coeficiente de difusão e à camada de difusão de Nernst (Equação 2.14).

$$k_m = \frac{D_0}{\delta_N} \tag{2.14}$$

O coeficiente de transporte de massa (k_m) está associado a uma determinada área da superfície do eletrodo, por isso é conhecido também como coeficiente de transferência de massa local. Sendo assim, a média da distribuição de todos os k_m na superfície do eletrodo, ou para uma área total de eletrodos, representa o coeficiente médio de transporte de massa $\overline{k_m}$, que pode ser determinado experimentalmente ou por meio de cálculo analítico.

2.6. Influência das bolhas de gás na transferência de massa

Na literatura são encontrados diversos estudos em que se investiga a influência da geração de bolhas de gás em células eletroquímicas na transferência de massa (Fouad e Sedahmed, 1972; Fouad e Sedahmed, 1973; Janssen e Barendrecht, 1979; Sedahmed e Shemilt, 1981; Elsner, 1984; Janssen e Barendrecht, 1985).

Em alguns destes trabalhos os autores fazem uma comparação entre células eletroquímicas com agitação mecânica (circulação forçada) e células com geração de bolhas de gás, em que as bolhas promovem a agitação do eletrólito, como alternativa de substituição à agitação mecânica. De acordo com estes trabalhos, dependendo das condições experimentais, as bolhas de gás geradas têm, entre outras vantagens, os seguintes efeitos:

influência sobre a hidrodinâmica, favorecendo as reações na superfície dos eletrodos;

- redução no custo de energia em relação a sistemas com circulação forcada;
- aumento na taxa de transferência de massa;

• podem tornar o sistema com geração de bolhas mais viável que o sistema com agitação mecânica do fluido, no que se refere aos aspectos de custo e eficiência.

De acordo com Elsner (1984), um sistema bastante eficiente nas células eletroquímicas aplicado para aumentar a taxa de transferência de massa de uma espécie eletroativa para a superfície do eletrodo consiste na circulação do eletrólito, utilizando para isso as bolhas de gás formadas. Neste aspecto, pode-se distinguir dos casos possíveis:

1 - Eletrodos com produção de bolhas de gás, em que as bolhas são formadas eletroliticamente;

2 - Compartimentos catódicos ou células com agitação promovida pelas bolhas de gás produzidas no contraeletrodo através do espaço intereletródico ou de uma parede porosa.

Segundo Albuquerque (2006), atualmente a maioria dos eletrodos utilizados em diferentes tipos de sistemas é considerada para o caso de eletrolisadores fechados, em que o movimento do eletrólito ocorre devido à transferência de quantidade de movimento entre o eletrólito e as bolhas de gás que ascendem. No entanto, estas condições não são as mais usadas no meio industrial onde ocorre geralmente a superposição de movimento devido às bolhas de gás e à circulação forçada do eletrólito para minimizar o consumo energético da célula, que, por sua vez, é fortemente afetado pela redução da condutibilidade elétrica aparente da solução, devido às bolhas presentes no espaço intereletródico.

Este tipo de sistema foi pouco estudado, os resultados relatados na literatura referem-se somente ao caso em que as bolhas de gás são introduzidas no espaço intereletródico através da parede porosa (Albuquerque, 2006).

A simplificação da célula eletroquímica devido à eliminação da agitação mecânica reduz os custos iniciais da célula (Fouad e Sedahmed, 1972). Isso se torna ainda mais viável quando se tem uma conservação ou aumento da taxa de transferência de massa.

Fouad e Sedahmed (1972) estudaram o efeito de bolhas de gás hidrogênio e oxigênio na transferência de massa em eletrodos verticais e avaliaram a viabilidade de usar a evolução de bolhas como meio de agitação do eletrólito para aumentar a taxa de produção em células eletroquímicas, em alternativa ao método de agitação por circulação forçada.

Estes autores concluíram que, para uma mesma taxa de transferência de massa, a potência consumida no sistema com agitação mecânica é maior que no sistema com agitação de bolhas de gás, e que a diferença aumenta com o aumento da densidade de corrente. Com isso, verificaram que a agitação por meio das bolhas de gás é um meio econômico quando comparado ao sistema com circulação forçada, dentro da taxa de densidade de corrente avaliada, que foi entre 0,0065 e 0,0330 A cm⁻².

Fouad e Sedahmed (1973) estudaram o efeito da evolução de bolhas dos gases hidrogênio e oxigênio na taxa de transferência de massa, usando soluções de ferricianeto de potássio ($K_3Fe(CN)_6$) e ferrocianteto de potássio ($K_4Fe(CN)_6$) com eletrodos de níquel nas configurações vertical e horizontal, e concluíram que o coeficiente de transferência de massa foi muito maior em eletrodos horizontais que para os eletrodos verticais.

Elsner e Marchiano (1982) concluíram que as bolhas de gás influenciaram fortemente as condições hidrodinâmicas do sistema e, consequentemente, a taxa de transferência de massa, que foi afetada pela velocidade e formação das bolhas.

2.7. Determinação experimental do coeficiente médio combinado de transferência de massa

Para determinação do coeficiente combinado de transferência de massa pode ser utilizada a técnica conhecida por "Dosagem Amperométrica", na qual a concentração do íon ferricianeto de potássio é determinada por meio de uma solução de cloreto de cobalto (Lingane, 1964; Couret, 1992; Vilar, 1996). Esta técnica encontra-se descrita no Item I.1, Apêndice II.

A solução usada como eletrólito é composta por ferricianeto de potássio $(Fe(CN)_6K_3)$ e ferrocianteto de potássio $(Fe(CN)_6K_4)$ em concentrações de acordo com as condições experimentais em estudo.

Neste caso, as reações que ocorrem simultaneamente na superfície do eletrodo de trabalho são:

$$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \to Fe(CN)_6^{4-} \tag{2.1}$$

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \tag{2.2}$$

De acordo com as Reações 2.1 e 2.2, a intensidade de corrente elétrica aplicada aos eletrodos será dividida para a redução do ferricianeto de potássio (Reação 2.1) e para produção do gás hidrogênio a partir da eletrólise da água (Reação 2.2). Sendo assim, não é possível a determinação da intensidade de corrente limite por métodos tradicionais, como o método voltamétrico.

O método experimental para determinar o coeficiente de transferência de massa entre o eletrólito e o eletrodo, consiste no acompanhamento da variação de concentração, durante um intervalo de tempo, da espécie eletroativa presente na solução de ferricianeto. A concentração do íon fericianeto antes e após o tempo de eletrólise é obtida por dosagem amperométrica em que é utilizado um eletrodo rotante de platina e um agente titulante que é o cloreto de cobalto (Item I.1, Anexo II).

A partir das concentrações inicial e final obtidas, determina-se a intensidade de corrente limite com produção de bolhas de gás, por meio da Equação 2.15.

$$I_d^g = \frac{n_e F \Delta C V_c}{t_e} \tag{2.15}$$

Em que:

 I_d^g - intensidade de corrente limite com geração de bolhas de gás, A;

 n_e - número de elétrons que participam da reação;

F - constante de Faraday, 96500 C mol⁻¹;

 ΔC - gradiente de concentração, mol m⁻³;

 V_c - volume do compartimento catódico, m⁻³;

 t_e - tempo de eletrólise, s.

O coeficiente médio combinado de transferência de massa com produção de bolhas de gás é calculado a partir dos valores médios da intensidade de corrente limite, como apresentado na Equação 2.16.

$$\overline{k_d^g} = \frac{I_d^g}{nFA_e\overline{C}}$$
(2.16)

Em que:

 $\overline{k_d^g}$ - coeficiente médio combinado de transferência de massa, com produção de bolhas de gás, m s⁻¹;

 A_e - área efetiva do eletrodo de trabalho, m²;

 \overline{C} - concentração média do íon ferricianeto entre os tempos inicial e final da eletrólise, mol m⁻³.

2.8. Modelagem de reatores eletroquímicos

2.8.1. Análise dimensional

A análise dimensional de determinado fenômeno físico, no qual pode ocorrer de forma simultânea o transporte de duas ou mais grandezas físicas, como por exemplo, quantidade de movimento, massa ou calor, permite estabelecer relações ou grupos adimensionais em que é possível uma investigação, por meio da similaridade hidrodinâmica e geométrica, do comportamento de um protótipo a partir de uma escala modelo reduzida, ou de forma inversa, o que se denomina "scale down" ou "scale up", respectivamente.

A vantagem da análise dimensional está na redução considerável do número de experimentos que seriam necessários para estabelecer uma relação entre os principais parâmetros envolvidos no comportamento experimental. Dentro das possibilidades do estudo, devem-se considerar todos os parâmetros do sistema que sejam significativos no fenômeno estudado.

A partir da análise dimensional é possível estabelecer uma correlação empírica que relacione o transporte de massa (número de Sherwood), propriedades hidrodinâmicas do fluido (número de Schmidt), convecção natural no sistema (número de Grashof) e propriedades cinemáticas do fluido (número de Reynolds) (Brasileiro, 2006).

2.8.2. Números adimensionais utilizados em transferência de massa

Na Tabela 2.1 estão apresentados os números adimensionais mais usados na literatura, com os respectivos significados físicos, de acordo com Coeuret (1992).

Número Adimensional	Símbolo	Relação experimental	Aplicação	Significado físico
Chamuaad	Sh	$\frac{k_{_d}L_{_c}}{D_{_{AB}}}$	local	(transporte de massa por
Snerwood	\overline{Sh}	$rac{\overline{k_d}L_c}{D_{_{AB}}}$	médio	massa por difusão molecular)
Davmalda	Re	$\frac{v\rho L_c}{\mu}$ ou $\frac{vL_c}{\upsilon}$	local	(forças inerciais)/(forças
Reynolds	\overline{Re}	$\frac{\overline{v}\rho L_c}{\mu}$ ou $\frac{\overline{v}L_c}{\upsilon}$	médio	viscosas)
	Gr	$\left(I^{3} \sigma\right)$	local	(forcas de empuxo)/(forcas
Grashof	ou \overline{Gr}	$\left(\frac{L_c g}{\mu^2}\right)\Delta\rho$	ou médio	viscosas)
Schmidt	Sc	$\frac{\mu}{\rho D_{AB}}$ ou $\frac{\upsilon}{D_{AB}}$	local	(difusividade molecular da quantidade de movimento)/(difusividade molecular da matéria)
	Pe	<i>ReSc</i> ou $\frac{vL_c}{D_{AB}}$	local	(contribuição convectiva ao
Peclet	\overline{Pe}	\overline{ReSc} ou $\frac{\overline{vL_c}}{D_{AB}}$	médio	escoamento)/(contribuição difusiva)

Tabela 2.1. Números adimensionais utilizados em transferência de massa.

Em geral, a correlação encontrada para representar um sistema experimental pode ser definida de acordo com as relações ou grupos adimensionais apresentados nas Equações 2.17, 2.18 e 2.19, de acordo com Coeuret (1992), em que a ocorrência ou não de cada número adimensional, bem como o modelo encontrado para o sistema experimental, dependem da particularidade do sistema.

$$Sh \, ou \, Sh = aRe^{b}Gr^{c}Sc^{d} \quad (relação geral) \tag{2.17}$$

$$Sh ou Sh = a' Re^{b'} Sc^{c'}$$
(convecção forçada) (2.18)

$$Sh \, ou \, \overline{Sh} = d' Gr^e Sc^f \text{ (convecção natural)} \tag{2.19}$$

Em que:

Sh - número de Sherwood, adimensional;

Re - número de Reynolds, adimensional;

Gr - número de Grashof, adimensional;

Sc - número de Schmidt, adimensional;

a, *a*', *b*, *b*', *c*, *c*', *d*, *d*', *e* e *f* - parâmetros obtidos experimentalmente.

De acordo com Coeuret (1992), as correlações podem apresentar $Re \ e \ Gr$ para os casos intermediários em que ocorre "convecção mista", como citado na Equação 2.17.

2.8.3. Dimensão característica de um sistema experimental

A geometria de reatores com placas paralelas é a mais comumente usada em reatores eletroquímicos industriais, sendo também bastante usada em laboratório para o estudo de corrosão, deposição de metais e eletrosíntese, nos casos em que se tem uma placa plana como eletrodo de trabalho (Brasileiro, 2006).

Para o caso de reatores de placas paralelas o comportamento do fluxo é semelhante ao que percorre um canal retangular, como apresentado na Figura 2.6.





Considerando que o fluxo está bem distribuído na seção do canal retangular, a correlação dos grupos adimensionais é, em geral, representada como na Equação 2.20.

$$\overline{Sh} = aRe^{b}Sc^{c}L_{c}^{d}$$
(2.20)

A velocidade característica usada para calcular o número de Reynolds é usualmente a velocidade média linear, definida de acordo com a Equação 2.21, que relaciona a vazão volumétrica (Q_v) com a área da seção transversal ao fluxo no canal (A_r).

$$v = \frac{Q_v}{A_x} = \frac{Q_v}{BS}$$
(2.21)

Em que B é a largura e S a espessura do canal ou a distância entre os eletrodos.

A dimensão característica para *Sh* e *Re* é dada pelo diâmetro hidráulico (d_e), que é definido como a razão de 4 vezes a seção transversal ao fluxo pelo perímetro molhado na seção, como apresentado na Equação 2.22.

$$d_e = \frac{4BS}{2B+2S} = \frac{2BS}{B+S} \tag{2.22}$$

O grupo adimensional L_c é dado pela razão entre o diâmetro hidráulico (d_e) e o comprimento do eletrodo (L) na direção do fluxo (Equação 2.23).

$$L_c = \frac{d_e}{L} \tag{2.23}$$

3. Revisão bibliográfica

3.1. Transferência de massa em reatores eletroquímicos

3.1.1. Principais variáveis que influenciam no transporte de massa

As principais variáveis que apresentam influência na formação de bolhas de gás e consequentemente na transferência de massa têm sido investigadas por diversos autores da literatura (Fouad e Sedahmed, 1972; Fouad e Sedahmed, 1973; Janssen e Barendrecht, 1979; Sedahmed e Shemilt, 1981; Janssen e Barendrecht, 1985; Vogt, 1992; Albuquerque, 2006).

Em seu estudo com eletrodos verticais, Fouad e Sedahmed (1972) avaliaram a influência da velocidade de fluxo de bolhas de gás, densidade de corrente, altura dos eletrodos e distância entre eletrodo-diafragma na taxa de transferência de massa.

Fouad e Sedahmed (1973) estudaram o efeito da densidade de corrente, velocidade de fluxo de bolhas de gás, diâmetro do eletrodo, posição do eletrodo (horizontal e vertical) e composição da solução eletrolítica no coeficiente de transferência de massa.

A influência da velocidade de fluxo de bolhas de gás na espessura da camada limite de Nernst e na transferência de massa foi estudada no trabalho de Janssen e Barendrecht (1979).

Sedahmed e Shemilt (1981) investigaram a influência da velocidade de fluxo de bolhas de gás oxigênio, concentração do eletrólito e altura do cátodo no coeficiente de transferência de massa.

Janssen e Barendrecht (1985) estudaram um modelo para transferência de massa em função da velocidade de fluxo do eletrólito na geração de bolhas de hidrogênio e oxigênio.

Vogt (1992) concluiu que o tamanho das bolhas de gás desprendidas foi essencial na estimativa das taxas de transferência de massa para eletrodos com produção de bolhas de gás.

Albuquerque (2006) estudou o efeito da produção de gás sob a transferência de massa, em um sistema com circulação forçada, voltado para a produção de hidrogênio,

para o caso particular de um compartimento de pequena espessura. As variáveis analisadas foram: geometria do eletrodo e velocidade de alimentação do eletrólito.

3.2. Estudos de transferência de massa com produção de bolhas de gás

Fouad e Sedahmed (1972) estudaram o efeito da evolução de bolhas de gás hidrogênio e oxigênio na transferência de massa em eletrodos verticais sem circulação forçada. A célula eletroquímica usada era retangular com um compartimento catódico e outro anódico, separados por um diafragma. As variáveis estudadas foram: velocidade de fluxo de bolhas de gás (função da densidade de corrente elétrica), altura dos eletrodos e distância entre eletrodo-diafragma.

A solução usada era composta por $K_3Fe(CN)_6$ e $K_4Fe(CN)_6$, com concentrações iguais de 0,2 M, e NaOH como eletrólito de suporte. O eletrodo de trabalho e o contraeletrodo eram de níquel, com iguais dimensões, sendo 5,0 cm de largura e 50,0 cm de altura, com distância máxima de 8,0 cm entre eletrodos.

A densidade de corrente máxima foi limitada em 0,08 A cm². A velocidade de fluxo de bolhas de gás foi determinada pela Lei de Faraday. A corrente elétrica correspondente à velocidade de fluxo de bolhas de gás (I_{H_2} e I_{O_2}) foi determinada por meio da diferença entre a corrente de eletrólise (I_e) e a corrente correspondente à redução da concentração do íon indicador, $I_{Fe(CN)_6^{2-1}}$ (K₃Fe(CN)₆) e $I_{Fe(CN)_6^{4-1}}$ (K₄Fe(CN)₆).

Os resultados foram expressos por meio da espessura da camada de difusão em função da velocidade de fluxo de bolhas $(V_{H_2} \ e \ V_{O_2})$ e respectivas densidades de corrente elétrica para cada gás $(j_{H_2} \ e \ j_{O_2})$.

Nas Figuras 3.1 e 3.2 são apresentadas, respectivamente, a distribuição das bolhas de gás ao longo da altura do eletrodo e a célula eletroquímica, com destaque para o comportamento das bolhas de hidrogênio no compartimento catódico.


Figura 3.1. Distribuição das bolhas de gás ao longo da altura do eletrodo (Fouad e Sedahmed, 1972).



Figura 3.2. Célula eletroquímica com destaque para o fluxo das bolhas no compartimento catódico (Fouad e Sedahmed, 1972).

Fouad e Sedahmed (1972) observaram que a redução de $K_3Fe(CN)_6$ a $K_4Fe(CN)_6$ durante o tempo de eletrólise nos compartimentos catódico e anódico, respectivamente, foi cerca de 5,0 %, e que a distribuição das bolhas de gás aumentou com a altura do eletrodo, como mostrado na Figura 3.1. Estes autores observaram três zonas distintas na célula (Figura 3.2) durante o tempo de eletrólise: uma zona na parte superior, onde as bolhas formaram redemoinhos; uma zona na parte central, na qual se tinha uma dispersão gáslíquido; e uma zona na parte inferior, que era composta apenas pela solução sem a presença de bolhas de gás. Eles notaram que o tamanho relativo dessas zonas era dependente da velocidade de fluxo das bolhas de gás, da altura do eletrodo e da distância eletrododiafragma. Neste estudo, Fouad e Sedahmed (1972) concluíram ainda que:

- as bolhas de gás ao se desprender da superfície do eletrodo, moviam-se verticalmente em paralelo ao eletrodo até a superfície do eletrólito, onde parte delas se desintegrava para atmosfera e a outra parte formava um fluxo descendente, em paralelo ao diafragma, o que causava uma recirculação de bolhas na parte superior do compartimento (Figura 3.2), contribuindo com a transferência de massa para a superfície do eletrodo;
- devido à viscosidade da solução, o fluxo de bolhas recicladas sofreu uma redução na velocidade de circulação formando uma dispersão de movimentos. Nessas condições, as bolhas ascendiam em virtude das forças de flutuação e contribuíam para o aumento da convecção;
- para determinada distância entre eletrodo-diafragma, o movimento das bolhas era intensificado com o aumento da velocidade de fluxo das bolhas de gás;
- já para uma determinada velocidade de fluxo das bolhas, o movimento dos redemoinhos de bolhas era intensificado com a redução da distância eletrododiafragma, o que causava um considerável aumento na transferência de massa;
- a redução da distância entre eletro-diafragma, provocava um deslocamento das bolhas para baixo, aumentando a sua zona de influência ao longo da altura do eletrodo;
- quando a distância eletrodo-diafragma tornava-se muito pequena, o fluxo descendente de bolhas de gás se chocava com o fluxo ascendente próximo à superfície do eletrodo, o que reduzia a velocidade de ascensão das bolhas de gás, reduzindo o efeito da convecção e, consequentemente, a taxa de transferência de massa para o eletrodo;
- a altura do eletrodo também afetou o comportamento das bolhas recicladas. Para eletrodos com alturas maiores (50,0 cm) as bolhas se concentravam na parte superior da solução, e para as alturas menores (2,5 cm) as bolhas se concentravam em toda solução.

Fouad e Sedahmed (1973) desenvolveram um estudo de transferência de massa com evolução de bolhas de gás em eletrodos horizontais, sem circulação forcada, e avaliaram o efeito da densidade de corrente, velocidade de fluxo de bolhas de gás, diâmetro do eletrodo, e composição da solução eletrolítica no coeficiente de transferência de massa.

A célula eletroquímica usada nesse estudo era composta por um cilindro vertical "Perspex" com volume de 250,0 cm³. O eletrólito era composto por uma solução equimolar de $K_3Fe(CN)_6$ e $K_4Fe(CN)_6$, nas concentrações de 0,20 M, 0,10 M, e 0,05 M, com NaOH como eletrólito de suporte na concentração de 2,0 N. Um disco de níquel, com 6,0 cm de diâmetro, foi usado como eletrodo de trabalho, e como contraeletrodo usou-se um disco também de níquel com 1,0 cm de diâmetro, distanciado 3,0 cm do eletrodo de trabalho.

A densidade de corrente foi de 105,0 mA cm⁻². A velocidade de fluxo de bolhas de gás foi determinada pela Lei de Faraday, e a corrente elétrica correspondente à velocidade de fluxo de bolhas de gás (I_{H_2} e I_{O_2}) foi determinada por meio diferença entre a corrente de eletrólise(I_e) e a corrente correspondente à redução da concentração do íon indicador, $I_{Fe(CN)_{6}^{2-}}$ (K₃Fe(CN)₆) e $I_{Fe(CN)_{6}^{4-}}$ (K₄Fe(CN)₆).

Os resultados foram expressos a partir de relações entre o coeficiente de transferência de massa com geração de bolhas de gás e a velocidade de fluxo das bolhas para o hidrogênio (V_{H_2}) e para o oxigênio (V_{O_2}) .

Fouad e Sedahmed (1973) encontraram uma redução da concentração do íon indicador, para o $K_3Fe(CN)_6$ e $K_4Fe(CN)_6$, em torno de 2,0 a 3,0 % durante o tempo de eletrólise para todos os experimentos. Neste trabalho, estes autores também estudaram a taxa de transferência de massa com produção de bolhas de gás em eletrodos verticais usando uma célula retangular tipo "Plexiglass" dividida em dois compartimentos separados por um diafragma, onde se utilizou eletrodos de níquel com dimensões iguais de 10,0 cm de altura e 2,5 cm de largura, com espaçamento de 2,0 cm entre o eletrodo e o diafragma. Eles concluíram que:

o coeficiente de transferência de massa com produção de bolhas de gás foi maior nos eletrodos horizontais que nos verticais, para os gases hidrogênio e oxigênio, sendo a maior diferença para o gás hidrogênio;

- o coeficiente de transferência de massa aumentou com a velocidade de fluxo de bolhas para ambos os gases, com valores maiores para o oxigênio;
- com a redução da concentração da solução (K₃Fe(CN)₆ e K₄Fe(CN)₆), ocorreu um aumento do coeficiente de transferência de massa com geração de bolhas para os dois gases estudados;
- para uma mesma velocidade de fluxo de bolhas e concentração constante da solução, o coeficiente de transferência de massa foi maior para o oxigênio que para o hidrogênio;
- a variação do diâmetro do eletrodo não apresentou efeito sobre o coeficiente de transferência de massa.

A diferença observada nos valores do coeficiente de transferência de massa entre os eletrodos horizontais e verticais pode ser atribuída aos efeitos da altura, devido a formação de uma camada de fronteira hidrodinâmica e uma camada de difusão, cuja espessura aumenta ao longo da altura do eletrodo. Neste aspecto, a situação é similar ao caso de convecção natural em eletrodos horizontais e verticais (Fouad e Sedahmed, 1973).

Segundo Fouad e Sedahmed (1972), na posição horizontal todos os efeitos devido à altura do eletrodo são eliminados e os fatores que afetam a taxa de transferência de massa ocorrem em menor proporção em eletrodos horizontais.

Albuquerque (2006) estudou o efeito da produção de bolhas de gás hidrogênio na transferência de massa utilizando um sistema com circulação forçada e avaliou a influência da geometria do eletrodo e velocidade de alimentação do eletrólito, para o caso particular de um compartimento de pequena espessura. O eletrólito usado era composto pelas soluções de $K_3Fe(CN)_6$ e $K_4Fe(CN)_6$ nas concentrações de 0,05 e 0,005 M, respectivamente. Foram usados dois tipos de eletrodos de trabalho: placa perfurada e tela. O contra-eletrodo foi do tipo DSA[®]. De acordo com os resultados concluiu-se que:

- a geometria de placa perfurada não favoreceu o desprendimento das bolhas devido ao aparecimento de zonas estagnadas na parte posterior do eletrodo, diminuindo a superfície ativa e, consequentemente, diminuindo o coeficiente médio combinado de transferência de massa, à medida que se aumentou a velocidade de percolação;
- já para a geometria tipo tela, o coeficiente médio combinado de transferência de massa aumentou em virtude dos efeitos microconvectivos de ascensão de bolhas

associado ao aumento da velocidade de percolação da solução que, neste caso, contribui para o desprendimento das bolhas aderidas;

o tipo de geometria catódica influenciou mais que a velocidade de percolação do eletrólito no coeficiente médio combinado de transferência de massa.

3.3. Efeito das bolhas de gás na espessura da camada limite de difusão e na transferência de massa

De acordo com Venczel e Ibl (1970), apud Fouad e Sedahmed (1972), que mediram a taxa de transferência de massa dos íons Fe^{3+} e Ce^{4+} em uma solução de ácido sulfúrico e eletrodos com altura máxima de 20,0 cm, a espessura da camada limite de difusão não foi influenciada pela altura do eletrodo.

Janssen e Hoogland (1970), apud Fouad e Sedahmed (1972), concluíram que a espessura da camada limite de difusão aumentou com a altura do eletrodo de acordo com a relação: log (δ) = a + 0,13 log (l), em que l é a altura do eletrodo. Os eletrodos usados tinham altura máxima de 16,0 mm.

Janssen e Barendrecht (1979) estudaram o efeito da evolução de bolhas de gás hidrogênio e oxigênio na transferência de massa em uma solução alcalina. Estes autores avaliaram a influência da densidade de corrente elétrica e da velocidade de fluxo de bolhas na espessura da camada de difusão de Nernst.

A célula eletroquímica utilizada era dividida em dois compartimentos por uma membrana (Nafion 425). O eletrólito era composto por uma solução equimolar, com 0,03 M de K_3 Fe(CN)₆ para geração de hidrogênio e 0,03 M de K_4 Fe(CN)₆ para geração de oxigênio. Como eletrólito de suporte foi usado 1,0 M de KOH. Os eletrodos eram constituídos com discos de níquel de 0,80 cm de diâmetro. A faixa de densidade de corrente usada foi de 10,0 a 200,0 A m⁻²;

Verificou-se um decréscimo de 2,00% na concentração do íon indicador durante o tempo de eletrólise.

A espessura da camada limite com produção de bolhas para cada gás $(j_{H_2} e j_{O_2})$ foi determinada em função da densidade de corrente, de acordo com as Equações 3.1 e 3.2.

$$j_e = j_{H_2} + j_{Fe(CN)_6^{3-}}$$
(3.1)

$$j_e = j_{O_2} + j_{Fe(CN)_6^{4-}}$$
(3.2)

Em que:

 j_e - densidade de corrente elétrica de eletrólise, A m⁻²; j_{H_2} - densidade de corrente elétrica para produção do gás hidrogênio, A m⁻²; $j_{Fe(CN)_6^{3-}}$ - densidade de corrente elétrica para redução do K₃Fe(CN)₆, A m⁻²; j_{O_2} - densidade de corrente elétrica para produção do gás oxigênio, A m⁻²; $j_{Fe(CN)_6^{4-}}$ - densidade de corrente elétrica para oxidação do K₄Fe(CN)₆, A m⁻².

Janssen e Barendrecht (1979) avaliaram ainda a influência da concentração de KOH na espessura da camada de difusão para as concentrações de 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0 M.

Neste trabalho, estes autores observaram que:

- a espessura da camada de difusão diminuiu linearmente com a densidade de corrente, para ambos os gases, sendo a redução maior para os maiores valores de densidade de corrente;
- com o aumento da concentração de KOH durante a produção do gás hidrogênio, ocorreu um leve aumento da espessura da camada de difusão. A espessura da camada de difusão para a concentração de 4,0 M KOH foi 20,0 % maior que para a concentração de 1,0 M KOH.

Fouad e Sedahmed (1972) estudaram o efeito da velocidade de fluxo de bolhas de gás, da altura dos eletrodos (2,5 cm; 5,0 cm; 10,0 cm; 20,0 cm; 35,0 cm; 50,0 cm) e da distância eletrodo-diafragma (1,0 cm; 2,5 cm; 4,0 cm; 6,0 cm) na geração de bolhas de gás hidrogênio e oxigênio em eletrodos verticais, e o efeito das bolhas na espessura da camada limite de difusão e na taxa de transferência de massa. Estes autores concluíram que:

➢ para as alturas de 2,5 cm, 5,0 cm e 10,0 cm, a espessura da camada de difusão diminuiu com o aumento da velocidade de fluxo de bolhas de hidrogênio, até o valor de $V_g = 1,25 \ 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} (0,01 \text{ A cm}^{-2})$, e aumentou com o aumento da densidade de corrente e com a altura de 2,5 cm até 10,0 cm;

- já para as alturas de 20,0 cm, 35,0 cm e 50,0 cm, a espessura da camada de difusão diminuiu com o aumento da altura e da velocidade de fluxo das bolhas de hidrogênio, ou seja, para as maiores alturas de eletrodo houve uma redução da espessura da camada limite e maior taxa de transferência de massa;
- para o caso do oxigênio, a espessura da camada de difusão diminuiu com o aumento da altura e da velocidade de fluxo, para todas alturas estudas.

O efeito da altura do eletrodo na espessura da camada limite foi atribuído aos fatores que afetam a transferência de massa com produção de bolhas. O fato da espessura da camada de difusão decrescer com o aumento da altura, ocorre devido ao aumento da quantidade de bolhas de gás ao longo da altura do eletrodo, o que acarreta uma elevação na velocidade de fluxo ascendente das bolhas na solução que, por sua vez, aumenta a convecção e a taxa de transferência de massa.

Por outro lado, a cobertura de parte da superfície do eletrodo por bolhas aderidas foi reduzida com o aumento da altura quando o fluxo ascendente de líquido-gás arrastou as bolhas aderidas, proporcionando assim uma maior área ativa livre do eletrodo para aumentar a transferência de massa.

O aumento da espessura da camada de difusão com a altura, para as alturas de 2,5 cm, 5,0 cm e 10,0 cm, com a evolução de bolhas de hidrogênio, foi explicado pelo mesmo comportamento que se ocorre na convecção forçada, em que a espessura da camada de difusão aumenta com o aumento da altura, de acordo com a teoria da camada de fronteira (Fouad e Sedahmed, 1972).

Com relação à influência da distância eletrodo-diafragma na produção de bolhas de gás hidrogênio e o respectivo efeito das bolhas na camada de difusão, Fouad e Sedahmed (1972) concluíram que:

- com o aumento da velocidade de fluxo de bolhas de gás hidrogênio, a espessura da camada de difusão aumentou para as distâncias de 4,0 e 6,0 cm, e diminui para as distâncias de 1,0 e 2,5 cm. Com isso, a transferência de massa foi maior para as distâncias de 1,0 e 2,5 cm que para 4,0 e 6,0 cm;
- para uma mesma velocidade de fluxo de bolhas, a espessura da camada de difusão aumentou com o aumento da distância de 4,0 para 6,0 cm, e diminui com a redução da distância de 2,5 para 1,0 cm, em que a transferência de massa aumentou com a redução da distância.

De acordo com estes autores, o aumento da transferência de massa com a redução distância eletrodo-diafragma atribui-se ao movimento dos redemoinhos de bolhas formados desde a base até a superfície do eletrodo, que foram intensificados com a redução da distância, por isso a espessura média da camada de difusão foi menor para as menores distâncias entre o eletrodo e o diafragma.

3.4. Relação entre o coeficiente médio combinado de transferência de massa e a velocidade de fluxo das bolhas de gás

Fouad e Sedahmed (1973) estudaram o efeito da velocidade de fluxo de bolhas de gás e composição da solução eletrolítica no coeficiente de transferência de massa com evolução de bolhas de gás, para os gases hidrogênio e oxigênio, em uma solução de $K_3Fe(CN)_6$ e $K_4Fe(CN)_6$ e eletrodos de níquel. Os autores obtiveram relações lineares para o coeficiente médio de transferência de massa em função da velocidade de fluxo das bolhas, para o hidrogênio (Equação 3.3) e oxigênio (Equação 3.4).

$$\log(k_d^g) = a + 0,25\log(V_g)$$
(3.3)

$$\log(k_d^g) = a + 0,40\log(V_g)$$
(3.4)

Sedahmed e Shemilt (1981) avaliaram o coeficiente médio de transferência de massa com produção de bolhas de gás, no estudo de deposição do cobre em solução acidificada de sulfato de cobre em eletrodos verticais. As variáveis estudadas foram a velocidade do fluxo das bolhas de oxigênio, a concentração do eletrólito e a altura do eletrodo. Eles encontraram uma relação linear para o coeficiente médio de transferência de massa em função da velocidade do fluxo de bolhas (Equação 3.5).

$$\log(k_d^g) = a + 0,296\log(V_g)$$
(3.5)

Estes autores apresentam algumas correlações obtidas em outros estudos de transferência de massa com geração de gás, que relacionavam o coeficiente médio

combinado de transferência de massa com a velocidade de fluxo de bolhas de gás, de acordo com a Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Correlações para o k_d^g	em função de Vg	(Sedahmed e Shemilt, 1981).
3 1 <i>a</i>	,		/

Autores	Correlações	Observações		
Ibl et al. (1971)	$\overline{k_d^g} = a V_g^{0,36}$	Eletrodo metálico poroso (não especifica o tipo de gás estudado)		
Fouad e Sedahmed (1975)	$\overline{k_d^g} = a V_g^{0,29}$	Deposição do cobre em uma solução acidificada de sulfato de cobre, em eletrodos horizontais.		
Sedahmed (1978)	$\overline{k_d^g} = a V_g^{0,377}$	Deposição do cobre, em eletrodos horizontais: cátodo de tela e ânodo de chumbo.		
Sedahmed (1980)	$\overline{k_d^g} = \frac{65,8 \times 10^{-4} V_g^{0,358}}{h^{0,29}}$	Estudo similar ao de Sedahmed (1978), em eletrodos horizontais: cátodo - cilindro vertical e ânodo - disco de chumbo, (<i>h</i> - altura do eletrodo).		
Sedahmed e Shemilt (1981)	$\overline{k_d^g} = a V_g^{0,37}$	Estudo similar ao de Sedahmed (1980).		

As diferentes correlações aqui apresentadas para o coeficiente médio de transferência de massa $(\overline{k_d^g})$ em função da velocidade de fluxo de bolhas de gás (V_g) ou outras correlações encontradas na literatura, que relacionam $\overline{k_d^g}$ com a densidade de corrente para produção de bolhas de gás (j_g) , ou ainda apresentam a espessura da camada de difusão em função de j_g ou V_g , dependem das variáveis e demais condições experimentais estudadas, podendo assim, assumir diferentes modelos ou funções (linear, exponencial, logarítmica, potencial, etc.). Portanto, os coeficientes, índices e correlações que compõem os modelos dependem do comportamento físico das variáveis e parâmetros estudados em cada caso, e estão limitados à faixa experimental estudada.

4. Material e métodos

O estudo de transferência de massa foi realizado no reator eletroquímico "air lift" utilizado no processo de eletroflotação. Neste Capítulo apresentar-se-á apenas uma breve descrição do reator, destacando-se os aspectos referentes ao estudo de transferência de massa, sendo que os demais detalhes e o princípio de funcionamento do processo de eletroflotação serão apresentados e discutidos no Capítulo III.

Este estudo foi realizado com produção eletroquímica de bolhas de gás hidrogênio e oxigênio, no qual se determinaram o coeficiente médio combinado de transferência de massa e a espessura da camada de difusão, a partir do cálculo analítico da redução de concentração do íon indicador ferricianeto de potássio ($Fe(CN)_6K_3$), na área efetiva catódica.

A partir dos dados experimentais, obtidos no estudo de transferência de massa, e de uma análise dimensional do sistema experimental, desenvolveu-se ainda a modelagem do reator eletroquímico "air lift".

4.1. Solução eletrolítica

A solução utilizada nos experimentos foi composta por ferricianeto de potássio $(Fe(CN)_6K_3)$, ferrocianeto de potássio $(Fe(CN)_6K_4)$ e hidróxido de sódio (NaOH) como eletrólito de suporte, nas seguintes concentrações:

- $Fe(CN)_6K_3 = 0,001 M$
- $Fe(CN)_6K_4 = 0,001 M$
- NaOH = 0,500 M

4.2. Variáveis estudadas

Na Tabela 4.1 são apresentados, respectivamente, os valores da intensidade de corrente elétrica (I_e) e densidade de corrente elétrica de eletrólise (j_e) , usados nos

experimentos, e ainda a diferença de potencial médio de célula (E_{med}), que foi monitorada durante os experimentos.

Experimentos	$I_{e}\left(\mathbf{A} ight)$	j_e (A m ⁻²)	$E_{med}\left(\mathbf{V}\right)$
1	5,30	150,00	4,10
2	7,00	200,00	4,60
3	8,80	250,00	4,87
4	10,00	284,00	5,20

Tabela 4.1. Valores de intensidade de corrente elétrica, densidade de corrente elétrica e potencial médio de célula.

4.3. Procedimento experimental

O volume da solução utilizada no reator foi de 56,4 L e os experimentos foram realizados sem recirculação do fluido, ou seja, sem circulação forçada do eletrólito.

Os eletrodos utilizados no reator eletroquímico "air lift" são constituídos por cátodos de placas perfuradas de aço inox, com área efetiva de 351,1417 cm², e ânodos de placas expandidas de DSA[®] da "De Nora", com área efetiva de 350,0200 cm², distanciados 6,0 mm.

Para cada experimento, o tempo total de eletrólise foi de 40,0 min. Uma amostra da solução de ferricianeto de potássio, com volume igual 60,0 mL, foi coletada antes e após a eletrólise para se verificar a variação na concentração do íon indicador na solução no tempo avaliado. As amostras foram coletadas em um ponto específico situado na base do reator, a uma distância de aproximadamente 10,0 cm a partir da extremidade superior dos eletrodos, como apresentado na Figura 4.1, na qual se encontra uma fotografia do reator eletroquímico "air lift".



Figura 4.1. Fotografia do reator eletroquímico "air lift".

4.4. Principais reações eletroquímicas

As principais reações eletroquímicas ocorridas durante os experimentos estão apresentadas nas Reações 4.1, 4.2 e 4.3.

$$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$$
 (Reação de redução do $Fe(CN)_6^{3-}$) (4.1)

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$$
 (Reação global) (4.2)

$$2H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightarrow H_{2(aq/g)}$$
 (Reação local) (4.3)

4.5. Determinação da concentração de ferricianeto

As concentrações inicial e final das amostras foram obtidas por meio da técnica de "Dosagem Amperométrica", na qual a concentração do íon ferricianeto de potássio foi determinada a partir da titulação de uma solução de cloreto de cobalto, de acordo com Lingane (1964), Couret (1992) e Vilar (1996). Esta técnica encontra-se descrita no Item I.1, Apêndice II.

4.6. Determinação da intensidade de corrente elétrica de redução

A partir dos valores das concentrações inicial e final das amostras do íon indicador, obtidos a partir da técnica de "Dosagem Amperométrica" (Equação 1, Item I.1, Apêndice II), fez-se a determinação da corrente limite com geração de bolhas de gás, ou intensidade de corrente para redução do íon indicador, por meio da Equação 2.15, apresentada no Item 2.7, deste Capítulo (Lingane, 1964; Couret, 1992; Vilar, 1996).

$$I_d^g = \frac{n_e F \Delta C V_c}{t_e} \tag{2.15}$$

Em que:

 I_d^g - intensidade de corrente limite com geração de bolhas de gás, A;

 n_e - número de elétrons que participam da reação;

F - constante de Faraday, 96500 C mol⁻¹;

 ΔC - variação de concentração, mol m⁻³;

 V_c - volume do compartimento catódico, m³;

 t_e - tempo de eletrólise, s.

4.7. Determinação do coeficiente médio combinado de transferência de massa

Uma vez determinada a corrente limite de redução (I_d^g) , o valor do coeficiente médio combinado de transferência de massa foi calculado por meio da Equação 2.16, também apresentada no Item 2.7, deste Capítulo (Lingane, 1964; Couret, 1992; Vilar, 1996).

$$\overline{k_d^g} = \frac{I_d^g}{nFA_e\overline{C}}$$
(2.16)

Em que:

 $\overline{k_d^g}$ - coeficiente médio combinado de transferência de massa, m s⁻¹;

 A_e - área efetiva do eletrodo de trabalho, m²;

 \overline{C} - concentração média do íon ferricianeto entre os tempos inicial e final de eletrólise, mol m⁻³.

A partir dos valores de $\overline{k_d^g}$, fez-se o cálculo da espessura da camada limite de difusão, de acordo com a Equação 4.1 (Walsh, 1993).

$$\delta = \frac{D_{AB}}{\overline{k_d^g}} \tag{4.1}$$

Em que:

 $\delta\,$ - espessura da camada limite de difusão de Nernst, m;

 D_{AB} - coeficiente de difusão para a solução usada nos experimentos na mesma concentração, $D_{AB} = 5,88 \ 10^{-10} \ \text{m}^2 \ \text{s}^{-1}$ (Vilar, 1996).

A velocidade de fluxo de bolhas de gás foi determinada de acordo com St-Pierre e Wragg (1993b), como apresentado na Equação 4.2.

$$V_g = \frac{RTj_g}{nFP} \tag{4.2}$$

Em que:

- V_g velocidade de fluxo volumétrico de bolhas de gás, m s⁻¹;
- *R* constante universal dos gases, $8,314 \text{ J}(\text{mol K})^{-1}$;
- *T* temperatura, K;
- j_g densidade de corrente elétrica para geração de bolhas de gás , A m⁻²;
- n número de elétrons que participam da reação;
- F constante de Faraday, 96480 C mol⁻¹;
- P pressão atmosférica, N m⁻².

4.8. Análise dos resultados para o estudo de transferência de massa

Os valores do coeficiente médio combinado de transferência de massa $(\overline{k_d^g})$ e da espessura da camada limite de difusão (δ) foram apresentados em função da densidade de corrente para produção de bolhas de hidrogênio (j_{H_2}) e da respectiva velocidade de fluxo de bolhas (V_{H_2}) .

A velocidade de fluxo de bolhas de hidrogênio (V_{H_2}) foi determinada por meio da Equação 4.2, e a densidade de corrente para produção de bolhas de hidrogênio (j_{H_2}) foi determinada por meio da Equação 3.1, apresentada no Item 3.3, deste Capítulo, de acordo com Fouad e Sedahmed (1972), Fouad e Sedahmed (1973) e Janssen e Barendrecht (1979).

$$j_e = j_{H_2} + j_{Fe(CN)_6^{3-}}$$
(3.1)

Em que:

 j_e - densidade de corrente elétrica de eletrólise, A m⁻²;

 j_{H_2} - densidade de corrente elétrica para geração de bolhas de hidrogênio, A m⁻²;

 $j_{Fe(CN)_6^{3-}}$ - densidade de corrente elétrica para redução do K₃Fe(CN)₆, A m⁻².

Da Equação 3.1, para a mesma área efetiva dos eletrodos, pode-se deduzir que:

$$I_e = I_{H_2} + I_{Fe(CN)_6^{3-}}$$
(4.3)

Em que:

 I_e - intensidade de corrente elétrica de eletrólise, A;

 I_{H_2} - intensidade de corrente elétrica para geração de bolhas de hidrogênio, A; $I_{Fe(CN)_6^{3-}}$ - intensidade de corrente elétrica para redução do K₃Fe(CN)₆, A, sendo $I_{Fe(CN)_6^{3-}} = I_d^g$. A densidade de corrente elétrica para redução do $K_3Fe(CN)_6$ $(j_{Fe(CN)_6^3})$ foi determinada a partir da relação entre a intensidade de corrente limite para redução do $K_3Fe(CN)_6$ (I_d^g) e a área efetiva catódica dos eletrodos.

A partir do tratamento e representação gráfica dos dados experimentais foram obtidas correlações para o coeficiente médio combinado de transferência de massa e para a espessura da camada limite de difusão em função da densidade de corrente elétrica de eletrólise e da velocidade de fluxo de bolhas de hidrogênio.

4.9. Modelagem do reator eletroquímico "air lift"

4.9.1. Análise dimensional

A modelagem do reator eletroquímico em estudo foi realizada a partir de uma análise dimensional de acordo com as seguintes etapas:

- escolha dos parâmetros envolvidos no sistema experimental;
- definição da dimensão característica do reator;
- aplicação do Teorema "π" de Buckingham;
- determinação dos grupos adimensionais;
- obtenção do modelo matemático para o reator a partir dos dados experimentais de transferência de massa.

4.9.2. Parâmetros envolvidos

Os parâmetros envolvidos no sistema experimental foram selecionados de acordo com a geometria, fluidodinâmica, fenômenos relacionados ao transporte de massa e quantidade de movimento, que caracterizam o desempenho do reator eletroquímico. Os parâmetros escolhidos no estudo foram:

- dimensão característica que foi definida a partir de uma relação entre os diâmetros interno e externo do reator;
- densidade do fluido (líquido);

- viscosidade do fluido (líquido);
- velocidade do fluido (gás-líquido);
- coeficiente de difusão molecular;
- coeficiente médio combinado de transferência de massa.

4.9.3. Dimensão característica

A dimensão característica para o reator em estudo foi definida em função dos diâmetros dos cilindros interno (D_{in}) e externo (D_e) do reator, de acordo com a Equação 2.22 (Item 2.8.3, deste Capítulo), que relaciona a área da seção reta com o perímetro molhado do fluxo na seção considerada. Para o caso em questão, foram consideradas as contribuições dos fluxos interno e externo ao cilindro central, como ilustrado na Figura 4.2.



Figura 4.2. Esquema ilustrativo das colunas de flotação do reator eletroquímico "air lift" (Desenho: o Autor).

De acordo com a Equação 2.22 (Item 2.8.3, deste Capítulo) e as relações geométricas apresentadas na Figura 4.2, tem-se que a dimensão característica (X_L) para o reator é dada por:

$$X_{L} = \frac{A_{T}}{P_{T}} = \frac{A_{1}}{P_{1}} + \frac{A_{2}}{P_{2}}$$
(4.4)

Em que A_T e P_T são respectivamente a área e o perímetro molhado total da seção considerada.

Substituindo-se os valores de A_T e P_T , de acordo com a Figura 4.2, na Equação 4.4, tem-se que:

$$X_{L} = \frac{4\left(\left(\frac{\pi}{4}\right)\left(D_{e}^{2} - D_{in}^{2}\right)\right)}{\pi\left(D_{e} + D_{in}\right)} + \frac{4\left(\frac{\pi}{4}\left(D_{in}^{2}\right)\right)}{\pi D_{in}}$$
(4.5)

Simplificando a Equação 4.5, tem-se:

$$X_{L} = (D_{e} - D_{in}) + D_{in}$$
(4.6)

Logo:

$$X_L = D_e \tag{4.7}$$

4.9.4. Teorema " π " de Buckingham

O Teorema " π " de Buckingham é uma técnica sistemática aplicada na determinação dos grupos adimensionais que descrevem o comportamento físico do sistema experimental tornando mais simples sua compreensão.

De acordo com Welty et al. (1976), o passo inicial para se aplicar o Teorema de Buckingham requer a escolha de uma lista de variáveis que sejam significantes para o estudo em questão.

A aplicação deste teorema consiste nas seguintes etapas:

- definir o número de parâmetros avaliados (N_p);
- selecionar as dimensões independentes (N_{di}), (kg, m, s);
- determinar o número de grupos adimensionais (n_g) , em que $n_g = N_p N_{di}$;

• relacionar os parâmetros e as dimensões independentes para determinar cada grupo adimensional.

4.9.5. Correlação empírica para o sistema experimental

A partir da análise dimensional obteve-se uma correlação empírica que relaciona o transporte de massa (número de Sherwood) com as propriedades cinemáticas do sistema (número de Reynolds) e com as propriedades dinâmicas do fluido (número de Schmidt), como apresentado na Equação 4.8, em que a velocidade das bolhas de gás foi usada na determinação do número de Reynolds em cada condição experimental, de acordo com Fouad e Sedahmed (1973), Elsner (1984) e Albuquerque (2006).

$$\overline{Sh} = f(Re, Sc) \tag{4.8}$$

Os valores determinados para o número médio de Sherwood (\overline{Sh}), para o número de Reynolds (Re) e para o número de Schmidt (Sc) foram obtidos a partir dos dados experimentais de transferência de massa e da dimensão característica do reator, por meio das equações apresentadas na Tabela 2.1 (Item 2.8.2, deste Capítulo).

Os valores experimentais da viscosidade dinâmica (μ), da densidade (ρ) e do coeficiente de difusão (D_{AB}) da solução usada no estudo de transferência de massa e que foram utilizados no cálculo do número de Schmidt (*Sc*), na mesma concentração da solução, foram obtidos em Vilar (1996).

Todos os passos realizados para desenvolver a modelagem do reator eletroquímico "air lift" encontram-se apresentados no Item I.3, Apêndice II.

5. Resultados e discussão

5.1. Redução da concentração do íon ferricianeto de potássio

Na Figura 5.1 encontra-se apresentado o percentual de redução de ferricianeto de potássio (R_{ed}) em função da densidade de corrente de eletrólise (j_e).



Figura 5.1. Percentual de redução versus densidade de corrente elétrica.

De acordo com a Figura 5.1, observa-se um considerável aumento do percentual de redução com o aumento da densidade de corrente, com uma variação de 4,85 a 8,14%. Verifica-se ainda que o modelo linear representa com precisão o comportamento experimental do percentual de redução.

Estes resultados estão de acordo com o percentual de redução encontrado no trabalho de Fouad e Sedahmed (1972) que observaram uma redução de 5,00% no $K_3Fe(CN)_6$ em uma solução equimolar (0,20 M) composta por $K_3Fe(CN)_6$, $K_4Fe(CN)_6$ e NaOH. No entanto, eles são maiores que os encontrados por Fouad e Sedahmed (1973), para uma solução de $K_3Fe(CN)_6$, $K_4Fe(CN)_6$ e NaOH, em que o percentual de redução no compartimento catódico ficou em torno de 2,00 a 3,00%. Porém, as diferenças verificadas estão relacionadas às diferentes condições experimentais em cada trabalho.

Os dados experimentais com a redução de concentração do íon ferricianeto encontram-se apresentados no Item I.2, Apêndice II.

5.2. Valores experimentais e calculados para a transferência de massa

Na Tabela 5.1 encontram-se os valores experimentais das densidades de corrente, j_e , j_{H_2} e $j_{Fe(CN)_6^{3-}}$, bem como os respectivos valores do coeficiente médio combinado de transferência de massa ($\overline{k_d^g}$), da espessura da camada limite de difusão (δ) e da velocidade de fluxo volumétrico de bolhas de hidrogênio (V_{H_2}).

j _e	j_{H_2}	$j_{Fe(CN)_6^{3-}}$	$\overline{k_d^{g}}$	δ	V_{H_2}
(A m ⁻²)	$(A m^{-2})$	(A m ⁻²)	$(10^{-5} \text{ m s}^{-1})$	(10 ⁻⁵ m)	$(10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1})$
150,0	148,41	1,59	1,7585	3,34	3,78
200,0	197,74	2,56	2,2915	2,57	5,03
250,0	247,81	2,19	2,6994	2,18	6,30
284,0	281,03	2,97	3,0030	1,96	7,15

Tabela 5.1. Valores experimentais e calculados de j_e , j_{H_2} , $j_{Fe(CN)_{\kappa}^{3-}}$, $\overline{k_d^g}$, $\delta \in V_{H_2}$.

5.2.1. Coeficiente médio combinado de transferência de massa

Na Figura 5.2 são apresentados os valores de $\overline{k_d^g}$ em função da densidade de corrente para produção de bolhas de gás hidrogênio (j_{H_2}) , ajustados por um modelo linear.



Figura 5.2. Valores de $\overline{k_d^g}$ em função de j_{H_2} .

Os valores de $\overline{k_d^g}$ em função da velocidade de fluxo de bolhas de hidrogênio (V_{H_2}), ajustados por um modelo linear, encontram-se apresentados na Figura 5.3.



Figura 5.3. Valores de $\overline{k_d^g}$ em função de V_{H_2} .

De acordo com as Figuras 5.2 e 5.3, o coeficiente médio combinado de transferência de massa aumenta com a densidade de corrente para produção de bolhas de hidrogênio (Figura 5.2), e, consequentemente, com o aumento da velocidade de fluxo bolhas (Figura 5.3). Este resultado está associado ao efeito das bolhas de gás, uma vez que, quanto maior a densidade de corrente, maior a quantidade de bolhas geradas e, por consequência, a velocidade de fluxo de bolhas, o que contribui para o aumento da microconvecção na região próxima à superfície dos eletrodos, para renovação da superfície destes, devido ao arraste das bolhas aderidas, e ainda para maior mobilidade iônica na interface eletrodo-eletrólito, finalmente resultando no aumento da taxa de transferência de massa. Sendo assim constata-se o efeito das bolhas de gás produzidas no fenômeno de transferência de massa, como citado em vários trabalhos na literatura (Item 3.3, deste Capítulo).

Os resultados encontrados para o coeficiente médio combinado de transferência de massa estão de acordo com os obtidos por Fouad e Sedahmed (1973), que estudaram a influência das bolhas de hidrogênio, geradas em eletrodos verticais, no coeficiente de transferência de massa.

Resultados com efeitos da produção de bolhas gás semelhantes aos encontrados neste trabalho no comportamento de $\overline{k_d^g}$ foram apresentados por Albuquerque (2006), que estudou o efeito das bolhas de gás hidrogênio, produzidas em eletrodos com geometria tipo tela, na taxa de transferência de massa.

Com relação ao comportamento dos dados experimentais de $\overline{k_d^g}$ em função de j_{H_2} e V_{H_2} , e do coeficiente de determinação R², nota-se nas Figuras 5.2 e 5.3, que os modelos encontrados são representativos e que, dentro das condições experimentais estudadas neste trabalho, a taxa de transferência de massa no reator aumenta linearmente com o aumento de j_{H_2} e V_{H_2} .

As diferenças observadas entre os coeficientes, índices e funções que representam os modelos encontrados neste trabalho, tanto para $\overline{k_d^g}$ em função de j_{H_2} , quanto para $\overline{k_d^g}$ em função de V_{H_2} , e os trabalhos consultados na literatura, podem ser atribuídas às diferentes condições experimentais existentes entre estes estudos, como, por exemplo, a concentração e a composição do eletrólito; o tamanho e a geometria da célula eletroquímica; a densidade de corrente elétrica; o material, a geometria e a área dos eletrodos, etc.

Tese de Doutorado em Engenharia de Processos - Fevereiro - 2009 José Cleidimário Araújo Leite 127

5.2.2. Espessura da camada limite de difusão

Nas Figuras 5.4 e 5.5 são apresentados os valores da espessura da camada limite de difusão (δ) em função da densidade de corrente para produção de bolhas de gás hidrogênio (j_{H_2}), com os ajustes linear e potencial, respectivamente, em que o melhor ajuste foi observado para o modelo potencial.



Figura 5.4. Valores de δ em função de j_{H_2} com o ajuste linear.



Figura 5.5. Valores de δ em função de j_{H_2} com o ajuste potencial.

Os valores de δ em função da velocidade de fluxo de bolhas de hidrogênio (V_{H_2}), ajustados pelos modelos potencial e linear, encontram-se apresentados nas Figuras 5.6 e 5.7, respectivamente.



Figura 5.6. Valores de δ em função de V_{H_2} com o ajuste linear.



Figura 5.7. Valores de δ em função de V_{H_2} com o ajuste potencial.

A partir das Figuras 5.4, 5.5, 5.6 e 5.7, verifica-se que a espessura da camada limite de difusão diminui com o aumento da densidade de corrente elétrica para produção de bolhas de hidrogênio (Figuras 5.4 e 5.5) e com o aumento da velocidade de fluxo bolhas (Figuras 5.6 e 5.7).

Este comportamento ocorre em virtude do aumento da densidade de corrente, e da velocidade de produção de bolhas, que promovem um aumento na quantidade e movimentação das bolhas nas proximidades da superfície dos eletrodos, renovando a superfície destes, aumentando mais ainda a quantidade de bolhas produzidas, a microconvecção "natural" e a mobilidade iônica na interface eletrodo-eletrólito, resultando na redução da espessura da camada limite e no aumento da taxa de transferência de massa. Este é o efeito direto das bolhas de gás na espessura da camada limite de difusão e no transporte de massa.

Estes resultados estão de acordo com os encontrados por alguns autores que estudaram o efeito das bolhas de gás hidrogênio na transferência de massa (Fouad e Sedahmed, 1972; Fouad e Sedahmed, 1973; Janssen e Barendrecht, 1979).

Os modelos linear e potencial encontrados para a espessura da camada limite de difusão apresentam um representativo ajuste aos dados experimentais, porém, este último

representa com maior precisão o comportamento experimental de δ em função de j_{H_2} e V_{H_2} , em que o coeficiente de determinação é de 99,73%.

As diferenças observadas entre os modelos encontrados para δ em função de j_{H_2} e V_{H_2} neste trabalho e os encontrados na literatura devem-se às diferentes condições experimentais adotadas entre os trabalhos.

5.3. Considerações finais sobre o estudo de transferência de massa

De acordo com os resultados encontrados no estudo de transferência de massa, pode-se afirmar que o efeito das bolhas gás, produzidas em função de j_{H_2} e V_{H_2} , no coeficiente médio combinado de transferência de massa e na espessura da camada limite, provavelmente contribuirá para uma maior eficiência de separação no processo de eletroflotação, uma vez que a produção, movimentação e fluxo de bolhas estão diretamente relacionados à eficiência deste processo, principalmente pelo fato de que este comportamento foi observado para a área catódica, na qual ocorre a produção de bolhas de hidrogênio, que por sua vez são as principais responsáveis pela separação óleo-água e, consequentemente, pela eficiência do processo.

Sendo assim, no estudo do processo de eletroflotação espera-se uma considerável influência da densidade de corrente na eficiência de separação óleo-água. No entanto, a eficiência poderá ou não ser afetada pelas demais variáveis que serão estudas no processo.

Contudo, o efeito da produção de bolhas e do transporte de massa no processo de eletroflotação será avaliado no Capítulo III, deste trabalho.

5.4. Modelagem do reator eletroquímico

Por meio da análise dimensional foi possível estabelecer uma correlação empírica relacionando o transporte de massa (número de Sherwood), as propriedades hidrodinâmicas do fluido (número de Schmidt) e as propriedades cinemáticas do sistema experimental (número de Reynolds), bem como a dimensão característica do sistema.

A correlação encontrada que melhor representa o sistema experimental estudado é apresentada na Equação 5.1.

$$Sh = aRe^b Sc^c \tag{5.1}$$

Na Tabela 5.2 são apresentados os valores experimentais e calculados de $\overline{k_d^g}$, δ e V_{H_2} , obtidos no estudo de transferência de massa, e os respectivos valores do número de Sherwood (\overline{Sh}), do número de Reynolds (Re) e do número de Schmidt (Sc), para cada valor de j_e .

j_e (A m ⁻²)	$\overline{k_d^g}$ (10 ⁻⁵ m s ⁻¹)	δ (10 ⁻⁵ m)	V_{H_2} (10 ⁻⁵ m ³ m ⁻² s ⁻¹)	\overline{Sh} (10 ³)	Re	Sc (10 ³)
150,0	1,7585	3,34	3,78	6,58	8,1108	1,74
200,0	2,2915	2,57	5,03	8,57	10,8071	1,74
250,0	2,6994	2,18	6,30	10,10	13,5433	1,74
284,0	3,0030	1,96	7,15	11,24	15,3588	1,74

Tabela 5.2. Valores experimentais e calculados para \overline{Sh} , Sc e Re.

De acordo com os valores obtidos para o número de Reynolds (Re) (Tabela 5.2), o regime de fluxo do sistema experimental estudado é laminar, uma vez que Re < 2000.

O expoente "c" do número de Schmidt (Sc) na Equação 5.1 é igual a 0,33 (1/3) para fluidos newtonianos (Albuquerque, 2006), que é o caso deste trabalho.

As constantes "*a*" e "*b*" foram obtidas a partir da regressão linear da Equação 5.1, para "*c*" igual a 0,33 (1/3), como apresentado na Equação 5.2.

$$\log\left(\frac{\overline{Sh}}{Sc^{0.33}}\right) = \log(a) + b\log(Re)$$
(5.2)

Na Figura 5.8 é apresentado o gráfico do $\log\left(\frac{\overline{Sh}}{Sc^{0,33}}\right)$ versus $\log(Re)$ para determinação das constantes "a" e "b".



Figura 5.8. Representação gráfica do $\log\left(\frac{\overline{Sh}}{Sc^{0.33}}\right)$ em função do $\log(Re)$.

Relacionando-se a Equação 5.2 com a equação da reta obtida na Figura 5.8, a constante $a = 10^{2,00} = 100,00$ e a constante b = 0,83. Logo, a correlação empírica encontrada para o sistema experimental em estudo apresenta-se na forma da Equação 5.3.

$$\overline{Sh} = 100,00Re^{0.83}Sc^{0.33}$$
(5.3)

Na Figura 5.9 apresentam-se os valores experimentais (Tabela 5.2) e os valores obtidos pelo modelo encontrado para o número de Sherwood (Equação 5.3) em função do número de Reynolds, para verificar a representatividade fenomenológica do modelo empírico obtido na modelagem do reator eletroquímico "air lift".



Figura 5.9. Número médio de Sherwood (Sh) versus número de Reynolds (Re).

Analisando-se a Figura 5.9, observa-se que o modelo empírico apresentado na Equação 5.3 representa com alta precisão o comportamento do reator eletroquímico "air lift", relacionando as propriedades fluidodinâmicas, cinemáticas, geométrica e o transporte de massa no reator.

O modelo empírico e os dados da modelagem do reator eletroquímico "air lift" encontrados neste trabalho não foram comparados com os estudos de modelagem encontrados na literatura, uma vez que estes estudos apresentavam condições experimentais e características dos reatores, como, por exemplo, a geometria, muito distintas das abordadas neste estudo.

Os estudos de modelagem de reatores eletroquímicos em escala semipiloto são muito escassos na literatura, principalmente para reatores do tipo "air lift", em que não foi encontrado nem um estudo para estes reatores. Sendo assim, a modelagem do reator eletroquímico "air lift" desenvolvida neste trabalho é mais uma contribuição para a literatura e para a engenharia de reatores.

6. Conclusões

De acordo com a análise e discussão dos resultados, concluiu-se que:

1. O percentual de remoção do íon indicador da solução variou de 1, 64 a 8,14 %, para a faixa de densidade de corrente de eletrólise estudada, apresentando um comportamento linear para os dados experimentais em função da densidade de corrente;

2. O aumento da produção de bolhas de gás, em função da densidade de corrente e velocidade de fluxo de bolhas, afetou fortemente o coeficiente médio de transferência de massa, contribuindo para uma maior convecção na interface eletrodo-eletrólito, e consequentemente com o aumento na taxa de transferência de massa;

3. Para a faixa de densidade de corrente estudada, o comportamento dos dados experimentais de $\overline{k_d^g}$ em função de j_{H_2} e V_{H_2} foi melhor representado por um modelo linear;

4. A espessura da camada limite de difusão foi reduzida com o aumento da densidade de corrente e da velocidade de fluxo de bolhas de hidrogênio, acarretando um considerável aumento na transferência de massa;

5. O modelo potencial foi o que melhor representou o comportamento experimental de δ em função de j_{H_2} e V_{H_2} ;

6. O modelo empírico encontrado representou com alta precisão o comportamento do reator eletroquímico "air lift", relacionando as propriedades fluidodinâmicas, cinemáticas, geométrica e o transporte de massa no reator.

7. Principais contribuições com o estudo de transferência de massa

As principais contribuições do estudo de transporte de massa foram:

• Os trabalhos encontrados na literatura para o estudo de transferência de massa em reatores eletroquímicos são relativamente antigos e a maior parte deles foi realizada em escala de laboratório, ao contrário deste em que o estudo foi realizado em um reator em escala semipiloto;

• Neste estudo foram determinados o coeficiente combinado de transporte de massa e a espessura da camada limite de difusão em função da densidade de corrente e da velocidade ou taxa de produção de bolhas. Já os trabalhos encontrados na literatura com transferência de massa sob geração de bolhas de gás apresentam o coeficiente de transferência de massa ou a espessura da camada limite em função da densidade de corrente de eletrólise, e não da densidade de corrente para produção de bolhas, e dificilmente em função da velocidade ou taxa de fluxo de bolhas;

• São poucos os trabalhos que avaliam apenas o efeito do volume de bolhas produzidas, sem circulação "mecânica" do fluido, na transferência de massa, principalmente em reatores com escala maior que a de laboratório, como no caso deste estudo;

• A modelagem do reator eletroquímico "air lift" realizada neste estudo será útil para se fazer a ampliação de escala do reator. Não foram encontradas modelagens de reatores do "air lift" ou semelhantes a este na literatura, o que impossibilitou também a comparação do modelo empírico encontrado com outros modelos de outros reatores, desenvolvidos em condições experimentais semelhantes;

• Os resultados encontrados para a influência da produção de bolhas no coeficiente combinado de transferência de massa e na espessura da camada limite, bem como o modelo empírico encontrado, servirão de fonte bibliográfica para outros trabalhos, assim como base para estudar o transporte de massa em uma escala piloto.

8. Referências bibliográficas

ALBUQUERQUE, I. L. T. Influência da geometria catódica sobre a transferência de massa e potencial catódico durante a eletrólise da água em meio alcalino. 105 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande - PPGEQ/UFCG, Campina Grande, Paraíba, Brasil, 2006.

BRASILEIRO, I. M. N. Tecnologia eletroquímica aplicada na degradação de poluentes da indústria de petróleo. 214 p. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campina GrandeCPGEP/UFCG, Campina Grande, Paraíba, Brasil, 2006.

COEURET F. Introducción a la ingeniería electroquímica. Editorial Reverté S.A., Espanha, 1992, 313 p.

ELSNER, C.; MARCHIANO, S.L. The effect of electrolytically formed gas bubbles on ionic mass transfer at a plane vertical electrode. Journal of Applied Eletrochemistry, v. 12, pp. 735-742, 1982.

ELSNER, C. Transfert de matière et distribution du potentiel et du courant sur des électrodes de métal deployé, en présence de bulles électro-engendrées. 146 p. Tese de Doutorado, Universidade de Rennes I, França, 1984.

FOUAD, M.G.; SEDAHMED, G.H. Efect of gas evolution on the rate of mass transfer at vertical electrodes. Electrochimica Acta, v. 17, pp. 665-672, 1972.

FOUAD, M.G.; SEDAHMED, G.H. Mass transfer at horizontal gas-evolving electrodes. Electrochimica Acta, v. 18, pp. 55-58, 1973.

GOODRIDGE, F.; SCOTT, K. Electrochimical process engineering: A guide to the design of electrolytic plant. New York: Plenum Press, 1995, 312 p.

JANSSEN, L. J. J.; BARENDRECHT, E. The effect of electrolytic gas evolution on mass transfer at electrodes. Electrochimica Acta, v. 24, pp. 693-699, 1979.

JANSSEN, L. J. J.; BARENDRECHT, E. Mechanism of mass transfer of indicator ions to an oxygen-evolving an hydrogen-evolving electrode in alkaline solution. Electrochimica Acta, v. 30, pp. 683-694, 1985.

LINGANE, J. L. Accuracy of the potentiometric titration of cobalt with ferricyanide in ammoniacal medium. Chimica Acta, v. 30, n. 319, 1964.

LIVI, C. P. Fundamentos de fenômenos de transporte. LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, Brasil, 2004, 206 p.

SEDAHMED, G. H.; SHEMILT, L. W. Mass transfer characteristics of a novel-evolving Electrochimical reactor. Journal of Applied Electrochemistry, v. 11, pp. 537-542, 1981.

TRINIDAD, P.; WALSH, F. Conversion expressions for electrochemical reactors which operate under mass transport controlled reaction conditions - Part I: Batch Reactor, PFR and CSTR. Int. J. Engng Ed. v. 14, n. 06, pp. 431-441, 1998.

VILAR, E. O. Transfert de matière entre un fritté métallique et un liquide - Aplication aux electrodes poreuses percolées. 204 p. Tese de Doutorado, Devant L' Université de Rennes 1, Sciences Chiniques, Rennes, França, 1996.

VOGT, H. The role of single-phase free convection in mass transfer at gas evolving electrodes - I. Theoretical. Electrochimica Acta, v. 28, pp. 1421-1426, 1992.

WALSH, F. C. A first course in electrochimical engineering. Electrochimical Consultancy, England, 1993, 381 p.

WELTY, J. R.; WICKS, C. E.; WILSON, R. E. Fundamentals momentum, heat, and mass transfer. Library of Congress Cataloging in Publication Data. 2 Ed. United States of America, 1976, 790 p.

Capítulo III

Estudo do processo de eletroflotação



"Ao degradar o meio ambiente, o homem destrói a possibilidade de existência da vida e constrói, com consciência e irresponsabilidade, o seu próprio fim."

José Cleidimário Araújo Leite

1. Introdução

Existe uma preocupação global relativa aos impactos ambientais causados por efluentes contaminados com óleos e graxas, provenientes da indústria do petróleo, que são lançados nos corpos hídricos. Estes efluentes são produzidos durante a exploração, transporte e refino do petróleo. A exploração de petróleo é uma das principais fontes de contaminação, já que são gerados grandes volumes de água (Couto et al., 2005).

Devido a sua composição (materiais em suspensão, microrganismos, sais e gases dissolvidos), a água de produção pode apresentar variações de temperatura e pressão, provocar problemas de corrosão e incrustação, resultando em danos nas tubulações, equipamentos e acessórios (válvulas, instrumentos, etc.), podendo ainda causar acidentes humanos ou ambientais (Brasileiro et al., 2005).

A separação de emulsões e partículas coloidais de petróleo na água é essencial para reduzir a DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) do efluente a um nível aceitável antes que a água seja descartada (Fonseca, 1999).

O descarte da água contaminada com óleo é regulado de forma rigorosa pelas agências ambientais que estabelecem limites máximos de concentração para cada tipo de efluente. Além da preocupação ambiental, o custo para tratar água é incentivado para o reuso desta na indústria do petróleo. Neste aspecto, para obter água com a qualidade para reuso industrial, alguns processos devem ser utilizados no tratamento dos efluentes, que podem incluir processos físicos, químicos e biológicos (Couto et al., 2005).

O tratamento de efluentes industriais é considerado de relevante importância, devido aos benefícios econômicos decorrentes do reuso da água em outros processos e aos benefícios ambientais por meio do controle dos níveis de poluição da indústria do petróleo (Lima el al., 2005).

A alta salinidade presente nos efluentes petroquímicos, bem como os grandes volumes de água produzida, torna inviável o tratamento do efluente por meio de alguns processos convencionais (Nahui et al., 2008).

Os processos mecânicos, químicos, de adsorção e flotação são amplamente usados no tratamento de efluentes contendo óleo, porém nem sempre proporcionam o grau necessário de purificação do efluente, sendo necessária uma combinação deles para um tratamento eficiente (II'in e Sedashova, 1999).
De acordo com Lima et al. (2005), os processos de tratamento de efluentes do petróleo dependem de muitos fatores, entre eles, o volume de água produzida, a localização do campo de extração do petróleo e os limites estabelecidos pela legislação ambiental. Além disso, as tecnologias usadas no tratamento do efluente devem apresentar baixos custos operacionais e alta eficiência para serem consideradas viáveis.

O tratamento de efluentes contaminados com óleo é particularmente difícil quando o óleo é encontrado em baixas concentrações na água. Nesse sentido, existe um crescente interesse em se desenvolver um efetivo processo de separação do óleo (Couto et al., 2005).

Neste Capítulo apresenta-se o estudo do processo de eletroflotação, desenvolvido no reator eletroquímico "air lift", no qual se avaliou, a partir de um planejamento experimental, o desempenho do reator operando sob diferentes condições experimentais, para remoção de óleo em uma emulsão óleo-água produzida em laboratório (LEEq/UAEQ/CCT/UFCG).

A partir das condições experimentais estudadas com a emulsão sintética, e de acordo com os resultados obtidos nesse estudo, avaliou-se o desempenho do reator eletroquímico utilizando uma emulsão real óleo-água na Estação de Tratamento de Efluentes da UTPF/UN-RNCE/PETROBRAS/Guamaré - RN.

Com base neste contexto, os objetivos neste Capítulo foram:

• Determinar a taxa de remoção e o consumo energético por unidade de volume do efluente tratado;

• Estudar o efeito da densidade de corrente elétrica, concentração de cloreto de sódio, vazão volumétrica e altura de alimentação do reator, bem como de suas interações, na taxa de remoção e no consumo energético para um efluente sintético;

• Obter modelos empíricos para a taxa de remoção e consumo energético em função das variáveis estudadas;

• Determinar a condição experimental que proporcione o maior índice de remoção de óleo na emulsão;

• Avaliar o desempenho do reator eletroquímico no tratamento de um efluente real.

2. Fundamentação teórica

2.1. Fundamentos de extração e tratamento primário de petróleo

Um sistema típico de extração de petróleo apresenta, além das tubulações de sucção e distribuição dos fluidos, equipamentos denominados separadores que têm a função de propiciar a separação das diferentes fases dos fluidos. Um esboço esquemático de uma planta de extração e processamento primário de petróleo é apresentado na Figura 2.1.



Figura 2.1. Planta de extração e processamento de petróleo (Souza Filho (2002), adaptado).

Legenda:	
E - elevação	MAB - movimentação de água bruta
CB - coleta bifásica	O/A - separação óleo-água
MC - manifolde de coleta	MAF - movimentação de água flotada
TB - transporte bifásico	T/C - tratamento/condicionamento
G/L - separação gás-líquido	MAT - movimento da água tratada
MG - movimentação de gás	MD - manifolde de distribuição
ML - movimentação de líquido	DI - distribuição
A/O - separação água-óleo	I/DE - injeção/descarte
MO - movimentação de óleo	

Após a sucção e elevação dos fluidos (petróleo, água e gases), estes passam inicialmente em um separador onde se faz a separação entre o gás, que é destinado para tratamento e condicionamento, e os demais fluidos: água e óleo. Estes fluidos são destinados a um novo separador em que será realizada a separação entre a água e o óleo, que é transportado para a refinaria. A água produzida ainda apresenta uma concentração de óleo que é removida em um separador óleo-água. O óleo separado também é destinado para a refinaria e a água recebe um último tratamento para ser descartada no oceano ou injetada no reservatório.

Dependendo das condições do reservatório e dos estudos de viabilidade técnica e econômica, um sistema de processamento de petróleo poderá ter uma planta de processamento simples, onde ocorre apenas a separação gás-óleo-água, ou complexa, que inclui o tratamento e estabilização do óleo, condicionamento e compressão de gás e tratamento da água oleosa, além do tratamento da água para injeção no reservatório, quando necessário (Souza Filho, 2002).

2.2. Formação, composição e estabilização de emulsões óleo-água-óleo

Na Figura 2.2 é apresentado um esquema com os fluidos existentes, em geral, em um reservatório subterrâneo de petróleo.



Figura 2.2. Esquema ilustrativo de um reservatório de petróleo (Souza Filho (2002), adaptado).

No processo de extração do petróleo, a emulsificação do óleo ocorre devido ao escoamento turbulento ou à ação cisalhante imposta pelas bombas, válvulas, constrições hidráulicas e outros equipamentos do processo. As partículas sólidas finamente divididas, oriundas da própria formação geológica, assim como os produtos químicos residuais utilizados na desestabilização de emulsões água-óleo, e as moléculas surfactantes naturais do petróleo podem aumentar a proporção e a estabilidade do óleo emulsificado nas águas oleosas (Fonseca, 1999).

Na Figura 2.3 apresenta-se um esquema de um poço típico de petróleo com os fluidos produzidos, destacando-se a formação da emulsão óleo-água.



Figura 2.3. Fluidos produzidos em um poço de petróleo (Souza Filho (2002), adaptado).

A quantidade de água produzida junto com o óleo em um poço de petróleo aumenta com a vida útil do poço, de acordo com as condições do reservatório, ou devido à injeção de água no processo de recuperação secundária do poço. O volume de água produzida varia, geralmente, entre 0,5 e 10,0%, atingindo com frequência valores em torno de 50,0%. Este valor pode se aproximar de 100,0%, à medida que o poço chega ao fim de sua vida produtiva (Souza Filho, 2002).

De acordo com Souza Filho (2002), as emulsões são formadas quando dois líquidos imiscíveis se submetem a uma forte agitação, sendo levados a um "íntimo contato", em que um deles é disperso no outro sob a forma de gotículas. Para que a emulsão formada seja estável é necessário que ocorra as seguintes condições:

Tese de Doutorado em Engenharia de Processos - Fevereiro - 2009 José Cleidimário Araújo Leite 144

- existência de dois líquidos imiscíveis em contato;
- agitação para misturá-los intimamente;
- presença de um agente emulsificante.

Porém, a estabilidade das emulsões é influenciada pelos seguintes fatores:

- tamanho das gotículas de água;
- tipo e quantidade do agente emulsificante;
- quantidade da fase dispersa (água);
- viscosidade do óleo;
- presença de sólidos;
- "idade" da emulsão.

A desestabilização ou "quebra" das emulsões ocorre com a destruição do emulsificante, a coalescência e sedimentação das gotículas de água. Durante a sedimentação, as gotículas atingem uma velocidade limite que pode ser determinada por meio da Lei de Stokes (Equação 2.1), que foi desenvolvida para sedimentação de uma esfera sólida de diâmetro *d* em um líquido, onde se conhecia a massa específica e viscosidade (Souza Filho, 2002).

$$v_{sa} = \frac{g(|\rho_a - \rho_o|)d^2}{18\mu_o}$$
(2.1)

Em que:

- v_{sa} velocidade de sedimentação da fase aquosa, m s⁻¹;
- g aceleração da gravidade, m s⁻²;
- $\rho_{\rm a}$ massa específica da fase aquosa, kg m^-3;
- $\rho_{\scriptscriptstyle o}$ massa específica da fase oleosa, kg m^-³;
- d diâmetro das gotículas de água, m;
- μ_o viscosidade da fase oleosa, kg m⁻¹ s⁻¹.

De acordo com a Equação 2.1, o diâmetro das partículas (d) é a variável que apresenta maior influência na velocidade de sedimentação e, consequentemente, na decantação da água e separação da emulsão.

2.3. Processos aplicados no tratamento de emulsões óleo-água

2.3.1. Processos de flotação

Segundo Koren e Syversen (1995), a utilização dos processos de flotação teve início em 1904 com uso destes para "flotar" minerais presentes em efluentes.

O processo de flotação é utilizado na separação entre fases líquidas ou entre fase líquida e fase sólida e pode ser aplicado no tratamento de água de abastecimento, tratamento de águas residuárias e no meio industrial: indústrias de mineração, metalúrgicas, papel e celulose, etc (Souza Filho, 2002). De acordo com este autor, o processo pode ser classificado em: flotação convencional ou gravitacional, flotação por ar dissolvido e flotação por ar disperso.

De acordo com Lima el al. (2005), a flotação é um processo usado para separar partículas sólidas e líquidas de uma fase líquida. A separação é obtida por meio da introdução de pequenas bolhas de ar na fase líquida, promovendo a evolução das partículas que têm interação com a fase gasosa.

Para o caso específico de água contaminada com óleo, o óleo presente, devido sua alta imiscibilidade na água, adere preferencialmente nas bolhas de ar, o que facilita o processo de separação. Na eficiência deste processo, nota-se a influência de diversos parâmetros, tais como: fluxo de ar, tamanho de bolhas, concentração volumétrica de bolhas de ar, coalescência das bolhas e variação da concentração do surfactante durante o processo.

2.3.1.1. Flotação convencional ou gravitacional

Na flotação convencional ou gravitacional a separação dos materiais presentes no efluente ocorre por meio da gravidade (Souza Filho, 2002). O efluente é colocado em tanques onde ocorre a desestabilidade da emulsão e as gotículas flotam para a superfície dos tanques.

A flotação convencional é comumente usada na separação óleo-água em efluentes com elevadas concentrações, sendo necessária ainda a utilização de agentes químicos para acelerar a separação. Em geral, este processo é usado no tratamento inicial do efluente, sendo necessária a utilização de outro processo para o tratamento final. As principais limitações da flotação convencional são:

• tempo de tratamento do efluente;

• utilização de agentes químicos, que aumentam o custo do processo e a possibilidade de impacto ao meio ambiente;

• necessidade de grandes áreas de instalação.

2.3.1.2. Flotação por ar induzido

A flotação por ar induzido consiste na geração de bolhas de gás a partir de um compressor e na posterior adição destas bolhas em um compartimento para flotação (Koren e Syversen, 1995).

Este processo tem como princípio a formação mecânica de bolhas de ar pela combinação de um agitador mecânico e um sistema de injeção de ar (Rubio et al., 2002).

Na flotação por ar induzido (IAF), as bolhas são produzidas na base de uma coluna de separação, em que o ar comprimido é forçado a passar através de poros de tamanhos fixos para produzir as bolhas (Burns et al., 1997).

As principais limitações da flotação por ar induzido são:

- distribuição irregular das bolhas de ar (Koren e Syversen, 1995);
- tamanho de bolhas: 700 1500 µm (Rubio et al., 2002).

2.3.1.3. Flotação por ar dissolvido

Na flotação por ar dissolvido ocorre a injeção de ar na água sob pressão e, quando a pressão é liberada, a água é supersaturada com ar, resultando na formação de bolhas de ar dissolvidas (Souza Filho, 2002).

Rubio et al. (2002) definem este processo como a formação de bolhas de ar a partir da redução na pressão da água "pré-saturada" com ar a pressões maiores que a pressão atmosférica.

De acordo com Richter (1976), apud Couto et al. (2005), a flotação por ar dissolvido (DAF) é um processo baseado na saturação parcial ou total do efluente com ar. Este processo pode ser acoplado em um tanque pressurizado, de onde o efluente flui através de uma válvula de pressão, carregando a unidade ou célula de flotação. A imediata descompressão que ocorre na célula permite a liberação do ar na forma de pequenas bolhas, com diâmetros em torno de 10,0 a 120,0 μ m, utilizadas no processo de flotação.

Na Figura 2.4 é apresentado um esquema ilustrativo do processo de flotação por ar dissolvido.



Figura 2.4. Processo de flotação por ar dissolvido (Souza Filho (2002), adaptado).

Neste processo, as bolhas de ar geradas têm diâmetros médios bem menores que as bolhas produzidas no processo de flotação por ar induzido (IAF). Este aspecto é de grande interesse na flotação, uma vez que bolhas com menores diâmetros médios possuem uma maior eficiência de colisão partícula-bolha, aumentando o desempenho do processo de flotação.

As principais vantagens do processo de flotação por ar dissolvido em comparação ao processo de flotação por ar induzido são:

- melhor distribuição de bolhas de ar na água;
- menor diâmetro de bolhas: 30,0 a 100,0 µm (Rubio et al., 2002);
- maior eficiência de separação.

Uma das principais limitações da flotação por ar dissolvido é a dificuldade no controle do fluxo de bolhas (Souza Filho, 2002).

2.3.2. Processo de eletrocoagulação

Diversos processos que são aplicados nas estações de tratamento de efluentes envolvem a adição de agentes coagulantes e floculantes, como polímeros, sais de ferro e alumínio. Os tratamentos com polímeros podem causar impactos ambientais em virtude da toxidade de algumas substâncias usadas, que, mesmo em baixas concentrações, podem desequilibrar o meio ambiente em relação aos organismos aquáticos do corpo receptor. Os agentes coagulantes usados no tratamento químico também podem causar desequilíbrio ambiental no corpo receptor, onde ocorrem alterações na concentração de ânions, e consequentemente a mudança na condutividade do efluente, quando comparada à água usada na indústria (Crespilho e Resende, 2004).

De acordo com Crespilho e Resende (2004), os processos à base de coagulação são aplicados para remover sólidos em suspensão e podem ser divididos em duas classes com relação ao tipo de lodo gerado: coagulação com sedimentação e coagulação com flotação.

A coagulação por sedimentação consiste na remoção dos sólidos presentes no efluente por meio da separação das fases sólida e líquida, sendo a primeira, que consiste nas impurezas do efluente, sedimentada na base da estação de tratamento, e a segunda, que é o efluente tratado, removida pela parte superior da estação, sendo posteriormente descarregada no meio ambiente.

Já na coagulação seguida de flotação ocorre a inversão com relação a separação de fases, em que as impurezas, fase sólida flotada, são removidas pela parte superior da estação de tratamento, e o efluente tratado é removido pela parte inferior.

Quando a formação dos agentes coagulantes ocorre por meios de reações eletroquímicas, o processo é denominado por eletrocoagulação.

Neste processo, o reator eletroquímico possui eletrodos sacrificiais de materiais como o alumínio, por exemplo, que geram íons Al^{3+} na área anódica da célula, a partir de um potencial elétrico aplicado. O íon Al^{3+} é oxidado de acordo com a Reação 2.1.

$$Al \to Al^{3+} + 3e^{-} \tag{2.1}$$

O cátion gerado na etapa anódica é hidrolisado e forma o agente coagulante $(Al(OH)_3)$, que é responsável pela coagulação e formação das partículas coloidais. O processo de eletrocoagulação ocorre basicamente em quatro etapas: geração eletroquímica do agente coagulante; adsorção, neutralização e varredura; eletrofloculação; e flotação das impurezas (Crespilho e Resende, 2004).

Para o caso do ânodo de alumínio, a solvatação do cátion formado e a formação do agente coagulante ocorrem respectivamente de acordo com as Reações 2.2 e 2.3.

$$Al^{3+} + 6H_2O \to Al(H_2O)_6^{3+}$$
 (2.2)

$$Al(H_2O)_6^{3+} \to Al(OH)_3 + 3H^+$$
 (2.3)

De acordo com Chen (2004), numa célula de eletrocoagulação composta por eletrodos de ferro, como ânodos, as principais reações que ocorrem são as Reações 2.4 e 2.5.

$$Fe - 2e^- \rightarrow Fe^{2^+}$$
 (2.4)

$$Fe^{2^+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$$
 (2.5)

O processo de eletrocoagulação apresenta alta eficiência de remoção, porém apresenta algumas limitações, como:

- custo elevado e manutenção dos eletrodos (Rubio et al., 2002);
- volume de resíduos produzidos (Rubio et al., 2002);
- apresenta alto consumo energético;
- poluição ambiental.

2.3.3. Processo de eletroflotação

De acordo com Koren e Syversen (1995), o primeiro estudo com eletroflotação foi desenvolvido em 1911 para o tratamento de efluentes urbanos nos Estados Unidos da América. No início, o processo não foi muito utilizado, devido à formação de espumas, que geralmente ocorria, e ainda à redução da eficiência após um determinado tempo de eletrólise, além da necessidade de manutenção do sistema e da substituição dos eletrodos de ferro.

A eletroflotação é comumente usada na indústria de mineral para separação de finas partículas das soluções. Neste processo a água é "dividida" em seus constituintes moleculares pela aplicação de corrente elétrica, sobre alimentação de água, para geração de bolhas de gás, em que bolhas de hidrogênio são produzidas no cátodo e bolhas de oxigênio no ânodo, e posteriormente usadas no tratamento do efluente (Burns et al., 1997).

De acordo com Crespilho e Resende (2004), as bolhas de hidrogênio são formadas no cátodo. Caso o efluente contenha íons cloreto, pode ocorrer a formação de bolhas de gás cloro no ânodo, que na presença de água poderão formar íons hipoclorito. Este fato pode ser considerado como uma grande vantagem do processo de eletroflotação, sendo que os processos para produção de cloro podem ser otimizados para a desinfecção da água ou para eliminação de odores indesejáveis.

Segundo Bande et al. (2008), a eletroflotação é um processo onde ocorre a flotação de poluentes para a superfície de um fluido a partir da produção eletrolítica de pequenas bolhas. As reações eletroquímicas que ocorrem no processo resultam na geração de bolhas de hidrogênio no cátodo e oxigênio no ânodo. Este processo depende da geração eletroquímica de hidrogênio e oxigênio durante a eletrólise da água.

As bolhas de gás são finamente divididas e se aproximam em tamanho com os poluentes em suspensão. O processo pode ser regulado variando "suavemente" a concentração de bolhas de gás, podendo-se extrair simultaneamente diferentes impurezas dispersas na emulsão. A alta taxa de tratamento promove eficiente remoção dos poluentes nos estados coloidais e dispersos, e é muito maior que para os sistemas com flotação, hidrociclones e sedimentadores (II'in e Sedashova, 1999).

As densidades de corrente elétrica usadas nos reatores de eletroflotação são geralmente baixas, entre 0,1 e 10,0 mA cm⁻², e os potenciais de célula são inferiores a 10,0 V. Quanto à capacidade, os reatores usados no processo de eletroflotação podem atingir taxas máximas de tratamento em torno de 150 m³ h⁻¹ (Hosny, 1996).

De acordo com o exposto, o princípio do processo de eletroflotação consiste na geração eletroquímica de bolhas de gás na base de uma coluna de separação de um reator eletroquímico, em que geralmente são geradas bolhas de hidrogênio no cátodo e de oxigênio ou cloro no ânodo, que por sua vez promovem a separação e remoção do contaminante presente no efluente.

O processo de eletroflotação pode ser dividido nas seguintes etapas (Koren e Syversen, 1995):

- geração eletroquímica de bolhas de gás;
- contato entre bolhas e partículas (gotículas) presentes no efluente;
- adsorção da bolha de gás na superfície da gotícula;
- transporte do conjunto para superfície do efluente.

Na Figura 2.5 é apresentado um esquema ilustrativo do processo de eletroflotação em um reator eletroquímico composto por uma coluna de separação, na base da qual se encontra o conjunto de eletrodos alimentados por uma fonte de tensão para aplicação da intensidade de corrente elétrica.



Figura 2.5. Esquema ilustrativo do processo de eletroflotação (Desenho: o Autor).

Na Figura 2.6 apresenta-se a célula eletroquímica do esquema ilustrativo visto na Figura 2.5 com o detalhe da produção de bolhas de gás nos eletrodos, destacando-se os tipos de gases gerados.



Figura 2.6. Detalhe ilustrativo da célula eletroquímica com geração de bolhas de gás (Desenho: o Autor).

As reações eletroquímicas que ocorrem no processo de eletroflotação resultam na formação dos gases hidrogênio no cátodo e oxigênio no ânodo (Figura 2.6), como apresentado nas Reações 2.6 e 2.7, respectivamente (Ben Mansour et al., 2007).

$$4H_2O + 4e^- \rightarrow 2H_2 + 4OH^- \tag{2.6}$$

$$2H_2O \to O_2 + 4H^+ + 4e^- \tag{2.7}$$

Quando a solução contém compostos com íons cloretos, como por exemplo, o NaCl, ocorre a produção eletroquímica do gás cloro no ânodo (Figura 2.6), de acordo com a Reação 2.8.

$$2NaCl \rightarrow Cl_2 + 2Na^+ + 2e^- \tag{2.8}$$

As principais reações químicas e eletroquímicas que podem ocorrer no processo de eletroflotação já foram descritas e discutidas no Capítulo I, Item 2.2, deste trabalho, onde se fez uma abordagem referente à produção de bolhas gás hidrogênio e cloro, de acordo com as reações que ocorrem no reator eletroquímico "air lift", estudado neste trabalho.

Segundo Silva (2008), a eficiência do processo na flotação é influenciada pelo contato entre a bolha e a gotícula, em que esse contato deve ser efetivo, para que elas continuem acopladas até atingirem o topo da coluna de flotação. Este contato é essencialmente controlado por interações hidrodinâmicas entre as bolhas e as gotículas.

Na Figura 2.7 são apresentadas as etapas do processo durante a flotação de bolhas e gotículas em água oleosa, desde a aproximação da gotícula com a bolha até o instante em que elas ficam aderidas.



Figura 2.7. Etapas do processo de flotação de bolhas e gotículas de óleo em água oleosa (Silva (2008), adaptado).

De acordo com Silva (2008), as etapas são descritas da seguinte forma:

a - aproximação entre a bolha de gás e a gotícula de óleo;

b - estreitamento do filme de água entre gotícula e bolha;

c - formação da "convinha", devido à redução da tensão interfacial;

d - estreitamento da "covinha" como se fosse drenada;

e - o filme de espessura crítica se rompe e, se as condições de espalhamento estão presentes, o óleo se espalhará envolta da bolha (Figura 2.8);

f - o conjunto formado pela bolha e pela gotícula continuará a subir no fluido. De acordo com Moosai e Drow (2003), apud Silva (2008), se as etapas anteriores não ocorrerem num tempo de aproximação correto, a bolha e a gotícula não se aderirão e se afastarão uma da outra.



Figura 2.8. Espalhamento do óleo sobre a bolha de gás (Silva (2008), adaptado).

Entre as principais vantagens do processo de eletroflotação, podem ser citadas as seguintes:

- processo contínuo;
- maior quantidade de bolhas geradas;
- geração de bolhas de pequenos diâmetros: 20 µm (média);
- bolhas "aproximadamente" uniformes;
- melhor distribuição de bolhas de gás na água;
- controle do fluxo de bolhas (intensidade de corrente elétrica);
- "claridade" da água tratada (Rubio et al., 2002).

Segundo Crespilho e Resende (2004), as vantagens deste processo são:

• uso de equipamentos simples e de fácil operação, em que a intensidade de corrente elétrica e o potencial podem ser monitorados de forma automatizada;

• remoção das partículas coloidais menores, devido ao campo elétrico aplicado promover contato entre elas de forma mais rápida;

limitação no uso de substâncias químicas, reduzindo o impacto ao meio ambiente;

• as bolhas de gás produzidas durante a eletrólise transportam o contaminante para o topo da solução, onde este pode ficar concentrado e removido mais facilmente;

• a célula eletroquímica é eletricamente controlada, não sendo necessário o uso de acessórios secundários, resultando em menor necessidade de manutenção;

• o processo pode ser usado convenientemente em áreas rurais onde não há eletricidade disponível, desde que um painel solar possa ser acoplado à unidade.

Crespilho e Resende (2004) citam as seguintes limitações para o processo de eletroflotação:

• o uso da energia elétrica em alguns lugares pode ter custo elevado;

• um filme de óxido impermeável pode ser formado no cátodo, comprometendo a eficiência do processo;

• é necessária uma alta condutividade do efluente.

2.4. Estudo da cinética de remoção de óleo

2.4.1. Modelo de primeira ordem

O modelo cinético de primeira ordem é escrito de acordo com a Equação 2.2 (Ben Mansour e Chalbi, 1996; Silva, 2008).

$$\frac{dC}{dt} = -k_1'C \tag{2.2}$$

Em que:

C - concentração em um tempo qualquer t, mg L⁻¹;

t - tempo de eletrólise, s;

 k_1' - constante cinética de remoção para o modelo de primeira ordem, s⁻¹.

Integrando-se a Equação 2.2 com a concentração variando de uma concentração inicial C_0 a uma concentração final C, e o tempo variando de 0 a t, tem-se:

$$\int_{C_0}^{C} \frac{dC}{C} = -k_1 \int_{0}^{t} dt$$
(2.3)

Logo, a solução da Equação 2.2 será dada pela Equação 2.4.

$$\ln\frac{C}{C_0} = -k_1't \tag{2.4}$$

Ou ainda:

$$\frac{C}{C_0} = e^{-k_1 t}$$
(2.5)

2.4.2. Modelo de segunda ordem

O modelo cinético de segunda ordem é escrito de acordo com a Equação 2.6.

$$\frac{dC}{dt} = -k_2'C^2 \tag{2.6}$$

Em que k_2' é a constante cinética de remoção para o modelo de segunda ordem, em mg⁻¹ L s⁻¹, e os demais parâmetros da Equação 2.6 são os mesmos descritos para o modelo de primeira ordem apresentado na Equação 2.2.

Integrando-se a Equação 2.6 para a concentração variando de C_0 a C e o tempo no intervalo de 0 a t, tem-se:

$$\int_{C_0}^{C} \frac{dC}{C^2} = -k_2' \int_{0}^{t} dt$$
(2.7)

A solução da Equação 2.6 é dada pela Equação 2.8.

$$\frac{1}{C} = k_2' t + \frac{1}{C_0}$$
(2.8)

2.4.3. Tempo médio de meia vida

O tempo médio de meia vida $(t_{e(1/2)})$ da cinética de remoção é definido como o tempo necessário para a concentração inicial de óleo no efluente ser reduzida em 50,00%, ou seja, quando $C = \frac{C_0}{2}$.

Para o caso em que a cinética de remoção é representada pela solução do modelo de primeira ordem (Equação 2.4, Item 2.4.1, deste Capítulo), o tempo médio de meia vida pode ser calculado a partir da Equação 2.4, para $C = \frac{C_0}{2}$, de acordo com a Equação 2.9.

$$\ln\left(\frac{\frac{C_{0}}{2}}{C_{0}}\right) = -k_{1}'t_{e(1/2)}$$
(2.9)

A Equação 2.9 é simplificada, obtendo-se a Equação 2.10.

$$\ln\left(\frac{1}{2}\right) = -k_{1}'t_{e(1/2)}$$
(2.10)

Logo, o tempo médio de meia vida é calculado pela Equação 2.11.

$$t_{e(1/2)} = \frac{0,70}{k_1}$$
(2.11)

Quando a cinética de remoção é representada pela solução do modelo de segunda ordem (Equação 2.8, Item 2.4.2, deste Capítulo), o tempo médio de meia vida pode ser determinado por meio da Equação 2.8, fazendo $C = \frac{C_0}{2}$, como apresentado na Equação 2.12.

$$\frac{\frac{1}{C_0}}{2} = k_2 t_{e(1/2)} + \frac{1}{C_0}$$
(2.12)

Da Equação 2.12, tem-se que:

$$k_{2}'t_{e(1/2)} = \frac{2}{C_{0}} - \frac{1}{C_{0}}$$
(2.13)

Logo, o tempo médio de meia vida pode ser obtido por meio da Equação 2.14:

$$t_{e(1/2)} = \frac{1}{k_2' C_0} \tag{2.14}$$

3. Revisão bibliográfica

3.1. Estudos desenvolvidos na literatura com o processo de eletroflotação

Burns et al. (1997) estudaram o efeito do potencial, da corrente elétrica e da força iônica no tamanho de bolhas produzidas no processo de eletroflotação. A célula eletroquímica tinha dimensões de 7,6 x 2,5 x 58,4 cm. Inicialmente foram usados eletrodos de aço e posteriormente de grafite. A solução era composta por Na_2SO_4 nas concentrações iônicas de 0,1; 0,01 e 0,001 M. O potencial variou de 15,0 a 86,0 V e a corrente de 11,0 a 288 mA. Foram gerados hidrogênio no cátodo e oxigênio no ânodo. Estes autores observaram que:

- o diâmetro de bolhas de gás variou entre 17,1 a 37,9 μm para o oxigênio e de 22,0 a 37,7 μm para o hidrogênio;
- o fluxo de gás produzido aumentou com o aumento do potencial aplicado, sendo bem maior para solução com 0,10 M que para a solução de 0,01 M, para densidades de corrente variando entre 4,0 e 21,0 mA cm⁻², e potencial entre 15,0 e 50,0 V;
- o diâmetro de bolhas produzidas não foi influenciado pela densidade de corrente e concentração da solução, para os baixos valores de 4,0 a 21,0 mA cm⁻²;
- o diâmetro de bolhas de oxigênio aumentou levemente com o aumento da densidade de corrente, no intervalo de 10,0 e 100,0 mA cm⁻².

Nascimento (2003) estudou o processo de eletroflotação aplicado na remoção de óleo em emulsões óleo-água, produzidas sinteticamente em laboratório, num reator em escala de bancada, no qual se avaliou a influência da intensidade de corrente elétrica (0,30; 0,50; 0,80; 1,20; 2,40 e 3,60 A), da concentração de cloreto de sódio (15000, 25000 e 35000 ppm), do agente floculante (4,0; 8,0; 16,0 e 32,0 ppm) e da concentração inicial de óleo na emulsão (200; 300; 400; 500; 700 e 1050 ppm) na taxa de remoção de óleo e no consumo energético por unidade de volume do efluente tratado.

A célula de eletroflotação utilizada neste trabalho tinha uma configuração retangular, confeccionada em acrílico. Os eletrodos eram compostos por placas de aço inox expandido, como cátodo, e ânodos do tipo DSA[®].

Em seu estudo, Nascimento (2003) concluiu que:

- > a taxa de remoção de óleo foi fortemente afetada pela concentração inicial do óleo;
- > o aumento da intensidade de corrente e da concentração de NaCl favoreceram a remoção do óleo, aumentando a taxa de remoção de 89,00 a 97,00%;
- o consumo energético foi reduzido com o aumento da salinidade na faixa estudada (15000, 25000 e 35000 ppm), em que houve uma redução de 4,0 a 3,5 kWh m⁻³ para uma corrente de 3,6 A;
- o consumo energético foi pouco influenciado pela concentração inicial do óleo e do agente floculante, tendo uma variação de 1,96 a 1,98 kWh m⁻³;
- > o DSA[®] apresentou excelente desempenho na célula eletroquímica.

Ben Mansour e Chalbi (2006) realizaram um estudo de remoção de óleo em emulsões óleo-água por meio do processo de eletroflotação. A célula de flotação era constituída por uma coluna com 30,0 mm de diâmetro e 500,0 mm de altura. A solução era composta de NaCl a 3,50%. A densidade de corrente variou de 30,0 a 180,0 A m⁻². Os ânodos eram compostos por titânio coberto com óxido de rutênio e os cátodos de placas de aço.

A concentração inicial de óleo variou de 500 a 2500 mg dm⁻³. A concentração do agente coagulante variou de 0,0 a 60,0 mg dm⁻³. Foram avaliados os efeitos da densidade de corrente, concentração de óleo, tempo de flotação e concentração do agente coagulante no desempenho do processo de eletroflotação. De acordo com os resultados, Ben Mansour e Chalbi (2006) concluíram que:

- a taxa de remoção aumentou até 70,00% com o aumento da densidade de corrente até um valor ótimo de 120,0 A m⁻², e foi reduzida levemente quando a corrente foi elevada para 180,0 A m⁻², atingindo um percentual de 52,00%. De acordo com estes autores, isso pode ter ocorrido devido à coalescência das bolhas, provocada pelo aumento na quantidade de bolhas, quando a densidade de corrente foi aumentada acima da condição ótima;
- a taxa de remoção aumentou quando se usou o cloreto de sódio, porém, diminuiu a partir do valor ótimo de densidade de corrente (120,0 A m⁻²), indicado maior influência desta variável que da concentração de cloreto de sódio;

- a concentração inicial de óleo de 1000 mg dm⁻³ foi reduzida 70,00% e 73,50% (280,0 e 264,0 mg dm⁻³) para os tempos de eletrólise de 40,0 e 60,0 min, respectivamente;
- o consumo energético variou de 0,77 a 1,16 kWh m⁻³ para os tempos de flotação de 40,0 e 60,0 min, respectivamente, o que aumentou a energia consumida em um fator de 1,50, enquanto o aumento na taxa de remoção foi de apenas 1,05;
- o tempo de eletrólise de 40,0 min foi considerado ótimo do ponto de vista do consumo de energia;
- o consumo energético variou de 0,40 a 1,60 kWh m⁻³ de acordo com as condições experimentais;
- > a taxa de remoção aumentou com o aumento da concentração inicial de óleo;
- o aumento do agente coagulante até 40,0 mg dm⁻³ aumentou a taxa de remoção, que chegou a 99,50%;
- a taxa de remoção foi de 70,00%, sem o uso de NaCl, e com o NaCl subiu para 75,00%;
- com a utilização do agente coagulante e do NaCl, a taxa de remoção atingiu um índice de 99,50%.

Os dados experimentais obtidos por Ben Mansour e Chalbi (2006) foram representados por um modelo cinético de primeira ordem, de modo que a taxa de remoção pôde ser expressa pela Equação 3.1.

$$V\frac{dC}{dt} = -AkC \tag{3.1}$$

Em que *C* é a concentração de óleo para um instante *t* qualquer, *t* é o tempo de flotação, *k* é a taxa constante de remoção, *V* é o volume da célula de eletroflotação e *A* é a área dos eletrodos.

A solução da Equação 3.1 está apresentada na Equação 3.2 e pode ser usada para determinar a taxa constante de remoção.

$$V\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = Akt \tag{3.2}$$

Em que C_0 é a concentração no tempo t = 0 e C é a concentração de óleo em um instante qualquer t.

Uma equação matemática foi obtida para correlacionar todos os dados experimentais por meio de uma regressão linear (Equação 3.3).

$$TR = 0,0139C_0 + 0,0889j_e + 1,3109t_e + 0,8185C_{ac} - 9,0942$$
(3.3)

Em que:

TR - taxa de remoção de óleo, %;

 C_0 - concentração inicial de óleo, mg dm⁻³;

 j_e - densidade de corrente elétrica, A m⁻²;

 t_e - tempo de flotação, min;

 C_{ac} - concentração do agente coagulante, mg dm⁻³, e o valor "9,0942" é uma constante de regressão.

A Equação 3.2 pode ser escrita ainda de acordo com as Equações 3.4 e 3.5.

$$V\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -A_e k t_e \tag{3.4}$$

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k't_e \tag{3.5}$$

Sendo:

$$k' = k \left(\frac{A_e}{V}\right) \tag{3.6}$$

Em que:

k' é a constante cinética de remoção, em s⁻¹ (Silva, 2008), e k é a taxa constante de remoção, em m s⁻¹, de acordo com Ben Mansour e Chalbi (2006).

A Equação 3.5 pode ainda ser escrita de acordo com a Equação 3.7.

$$\frac{C}{C_0} = e^{-k't_e} \tag{3.7}$$

Substituindo-se a Equação 3.6 em 3.7, tem-se:

$$\frac{C}{C_0} = e^{-\left[k\left(\frac{A_e}{V}\right)\right]t_e}$$
(3.8)

Sendo assim, a taxa constante de remoção (k) pode ser obtida pelo cálculo analítico por meio da Equação 3.4, usando os dados experimentais, ou a partir da relação de k' sobre $\left(\frac{A_e}{V}\right)$ (Equação 3.6), em que k' pode ser determinado graficamente pelas Equações 3.5 ou 3.7, ou analiticamente por meio da Equação 3.5 a partir dos dados experimentais.

Mirapalheta et al. (2007) estudaram o processo de eletroflotação, em um reator eletroquímico vertical, utilizado para remoção de óleo em um efluente real da indústria do petróleo.

O reator era constituído por um tubo de acrílico com 7,0 cm de diâmetro interno e 50,0 cm de comprimento. Foram utilizadas placas de ADE (anodos dimensionalmente estáveis) de composição industrial, como ânodos, e aço 316, como cátodos. As densidades de corrente estudadas foram de 25,0; 50,0 e 75,0 mA cm⁻².

Para uma coluna de flotação com 10,0 cm de altura e densidade de corrente de 50,0 mA cm⁻², foi investigada a influência da vazão, variada em 200,0; 800,0 e 1200,0 mL h⁻¹, no teor de óleos e graxas (TOG) e na demanda química de oxigênio (DQO) para avaliação da eficiência do processo. Neste estudo, Mirapalheta et al. (2007) concluíram que:

- ocorreu uma tendência de redução nos valores da DQO com o aumento da densidade de corrente elétrica;
- a variação na altura da coluna flotante promoveu uma influência direta na eficiência do processo de eletroflotação;
- \blacktriangleright a vazão de 800,0 mL h⁻¹ foi a mais indicada para aplicação industrial.

Santos et al. (2007) estudaram o processo de eletroflotação aplicado no tratamento de efluentes sintéticos da indústria do petróleo. Como célula eletroquímica utilizaram-se um reator com compartimento único, cilíndrico e vertical, operando em sistema contínuo, cuja alimentação era feita na parte superior e o efluente tratado era coletado na parte inferior do reator. Foram utilizados ânodos dimensionalmente estáveis (ADE) comercial, adquiridos da "De Nora", e cátodos de aço 316. A densidade de corrente elétrica foi de 20,0 mA cm⁻², para vazões de 800,0 e 1200,0 mL h⁻¹ e tempos de eletrólise de 150,0 e 180,0 min.

A eficiência do processo de eletroflotação na remoção de partículas oleosas e sólidas foi avaliada a partir da análise da demanda química de oxigênio (DQO) e do teor de óleos e graxas (TOG). De acordo com os resultados, Santos et al. (2007) concluíram que:

- a DQO foi reduzida fortemente com o aumento do tempo de eletrólise para as vazões estudadas;
- o processo de eletroflotação estudado pode ser aplicado no tratamento de água produzida na indústria do petróleo com resultados bem satisfatórios, principalmente se o destino do efluente for a reinjeção nos poços de petróleo;
- foi observado que o processo pode ser otimizado por meio do controle da vazão;
- ➢ foram obtidas remoções para o TOG e DQO com valores superiores a 90,00%.

Bande et al. (2008) estudaram o processo de eletroflotação aplicado para a remoção de óleo em efluentes de campos de petróleo em uma célula retangular medindo 200,0 x 85,0 x 120,0 mm e com volume de 2,04 x 10^{-3} m³, onde foram avaliados os efeitos dos parâmetros operacionais no desempenho da célula eletroquímica. As variáveis estudadas foram: potencial, pH, concentração de óleo, que variou de 50,0 a 100,0 mg L⁻¹, tempo de flotação e salinidade. Estes autores concluíram que:

- a melhor condição de trabalho da célula ocorreu para um potencial de 5,0 V e corrente elétrica de 0,4 A, para um consumo energético correspondente de 0,67 kWh m⁻³;
- a maior eficiência de remoção de óleo foi de 90,00%, para um pH de 4,72, concentração de óleo de 50,0 mg L⁻¹ e tempo de separação de 30,0 min;
- para um tempo de 30,0 min e salinidade de 4,0 mg L⁻¹, obteve-se uma taxa de remoção de 94,44%;

- observou-se que a redução da salinidade e o aumento na concentração de óleo aumentou o desempenho do processo de eletroflotação;
- o melhor tempo observado para os tempos analisados, de 10,0 a 50,0 min, no tratamento do efluente foi de 20,0 min, uma vez que nesse tempo atingiu-se um valor da taxa de remoção bem próximo dos valores obtidos para os demais tempos (30,0; 40,0 e 50,0 min).

Nahui et al. (2008) desenvolveram um estudo com o processo de eletroflotação utilizando um reator retangular, construído em acrílico, para o tratamento de efluentes da indústria de petróleo. A célula eletroquímica era composta por cátodos de aço inox e ânodos tipo DSA[®] na composição de Ti/Ru_{0.34}Ti_{0.66}O₂. A emulsão foi produzida sinteticamente e o volume da emulsão na célula era de 1,50 L. As variáveis estudadas foram a densidade de corrente elétrica, a concentração do agente floculante e a concetração de NaCl. De acordo com os resultados, estes autores concluíram que:

- a remoção de óleo foi consideravelmente afetada pela concentração inicial de óleo no efluente, aumentando de 78,70 para 95,90%;
- a separação óleo-água foi mais eficiente com as microbolhas por estas apresentarem maior área da superfície de contato;
- a taxa de remoção aumentou com a concentração de NaCl e com a densidade de corrente;
- para a densidade de corrente de 19,40 A m⁻², removeram-se cerca de 99,00% do óleo presente na emulsão, para um consumo de energia equivalente igual a 0,167 kWh m⁻³.

3.2. Comparação entre o processo de eletroflotação e outros processos de tratamento de efluentes

Na literatura são encontrados alguns trabalhos onde o processo de eletroflotação é comparado com outros processos de tratamento de efluentes à base de formação de bolhas de gás ou de ar, para diversas aplicações industriais, inclusive para separação óleo-água (Hosny, 1996; Burns et al., 1997; Nascimento, 2003; Dimoglo et al., 2004; Essadki et al., 2008).

Hosny (1996) desenvolveu um estudo em que foram comparados os processos de eletroflotação e eletrocoagulação utilizando ânodos sacrificiais de alumínio, e observou a eficiência de remoção de óleo em função da vazão. Ele notou que, para altas e baixas correntes elétricas, o aumento da corrente aplicada promoveu uma maior geração de bolhas de gás e ainda maior quantidade de alumínio produzido dentro da célula. Com isso, a etapa de aderência entre as bolhas de gás e as gotículas de óleo, ocorreu de forma mais intensa, e consequentemente, uma maior quantidade de gotículas de óleo foram arrastadas para superfície do fluido pelas bolhas de gás.

Neste trabalho, Hosny (1996) concluiu ainda que:

- existe um valor ideal para a corrente elétrica, em que as bolhas de gás geradas adsorvem as partículas;
- o aumento da corrente elétrica resultou em uma maior possibilidade de coalescência das bolhas, e menor aderência às gotículas de óleo;
- a corrente elétrica é a "variável chave" no controle da performance do processo de eletrofloculação, sendo desejável a redução de potencial da célula, reduzindo assim o consumo de energia.

Burns et al. (1997) comparam o processo de eletroflotação com os processos de flotação por ar dissolvido e "pulverização eletrostática", onde foram avaliados os parâmetros diâmetro médio de bolhas, distribuição de tamanho de bolhas e potência consumida durante a produção de bolhas. Estes autores observaram que:

- o processo de flotação por ar dissolvido apresentou bolhas com o maior diâmetro médio;
- as bolhas com menores diâmetros médios foram obtidas no processo de eletroflotação;
- com relação a distribuição de bolhas, a maior distribuição ocorreu para o processo de flotação por ar dissolvido; o processo de eletroflotação apresentou uma distribuição intermediária; e o processo de "pulverização eletrostática" a menor distribuição;
- em termos de potência consumida, o maior consumo ocorreu para flotação por ar dissolvido; o processo de eletroflotação apresentou um consumo intermediário e o de "pulverização eletrostática" teve o menor consumo energético.

Estes autores apresentaram ainda uma comparação na qual relacionaram a área produzida, o tempo e a potência do conjunto de bolhas formadas nos processos de eletroflotação, flotação com ar dissolvido e "pulverização eletrostática". Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Análise comparativa da área superficial/tempo/potência produzida para os três processos estudados.

Processo	Área superficial/Tempo/Potência (m ² /min/W)
Eletroflotação (EF)	0,034
Flotação por ar dissolvido (FAD)	0,054
"Pulverização eletrostática" (ES)	0,022

Fonte: Burns et al. (1997).

Nascimento (2003) comparou o processo de eletroflotação com o de eletrocoagulação para remoção de óleo em emulsões óleo-água, onde se variou a vazão de alimentação e o tipo de eletrodos, sendo usado eletrodos do tipo DSA[®], na eletroflotação e eletrodos de ferro na eletrocoagulação.

Os valores usados para a intensidade de corrente elétrica foram de 0,30; 0,50; 0,80; 1,20; 2,40 e 3,60 A e a concentração inicial de óleo foi variada em 200; 300; 400; 500; 700 e 1050 ppm.

De acordo com os resultados obtidos, este autor concluiu que:

- a contribuição do DSA[®] deu-se apenas para a geração de bolhas no processo de eletroflotação, enquanto que o eletrodo de ferro contribuiu diretamente para a formação de hidróxidos de ferro, floculando as partículas na solução;
- o uso do DSA[®] foi justificado pelo desgaste acentuado do eletrodo de ferro e a consequente perda de eficiência do processo;
- o efluente tratado com a eletrocoagulação apresentou um aspecto límpido e cristalino, porém, como a floculação ocorre de forma lenta, foi necessário um maior tempo para separação das fases;
- já o efluente tratado com os eletrodos tipo DSA[®] apresentou coloração amarelada, provavelmente devido a formação de hipoclorito de sódio. Porém, foi observado ainda a existência de partículas que, ao ser removidas por filtração simples, deixavam o efluente com aparência similar ao tratado com eletrodos de ferro;

- a remoção do óleo foi influenciada pelo tipo de eletrodo e pela vazão, chegando a 90,00% no DSA[®] e 97,70% com ânodos de ferro;
- deve-se analisar previamente todos os parâmetros físicos e econômicos antes de optar por eletrodos sacrificiais no processo;
- o DSA[®] apresentou um bom desempenho em todos os experimentos realizados, onde 61,00% das amostras atingiu uma concentração de óleo abaixo do limite estabelecido pelo CONAMA (2005), que é de 20,0 mg L⁻¹;
- para todos as amostras tratadas com eletrodos de ferro, a concentração de óleo ficou abaixo do estabelecido pelos órgãos ambientais;
- > o tipo de eletrodo usado no processo afetou o consumo energético.

Dimoglo et al. (2004) estudaram os processos de eletroflotação e eletrocoagulação aplicados na redução da DQO, turbidez, fenol, hidrocarbonetos e TOG em emulsões óleoágua. Na célula de eletroflotação foram usados eletrodos de aço inoxidável como cátodos e de grafite como ânodo. Os eletrodos da célula de eletrocoagulação eram constituídos de cátodos de ferro e ânodos de alumínio. O potencial usado foi de 12,0 V e a densidade de corrente variou de 5,0 a 15,0 A m⁻². O tempo de residência variou de 2,0 a 20,0 min para a eletroflotação e de 1,0 a 10,0 min na eletrocoagulação. Estes autores concluíram que:

- os contaminantes da emulsão foram removidos de forma mais eficiente pela eletrocoagulção;
- o índice de turbidez da emulsão foi reduzido em 83,00% na eletroflotação e 88,00% na eletrocoagulação;
- a utilização dos processos estudados possibilita a extração de altos níveis dos contaminantes;
- com o processo de eletroflotação foi possível remover da emulsão partículas em suspensão, como óleos, graxas e óleos-combustíveis, com densidades próximas a da água, que não poderiam normalmente ser removidas por flotação convencional.

4. Material e métodos

O processo de eletroflotração foi estudado no reator eletroquímico "air lift", aplicado no tratamento de efluentes da indústria do petróleo, no qual se fez a separação e remoção de óleo em uma emulsão óleo-água sintética produzida em laboratório (LEEq/UAEQ/CCT/UFCG).

O desempenho do reator foi também avaliado no tratamento de uma emulsão real. Esta etapa experimental foi desenvolvida na Estação de Tratamento de Efluentes da Unidade de Tratamento e Processamento de Fluidos da PETROBRAS S.A., localizada no município de Guamaré, no Rio Grande do Norte.

4.1. O reator eletroquímico "air lift"

4.1.1. Descrição do reator eletroquímico

O reator eletroquímico "air lift" foi projetado, desenvolvido e construído no Laboratório de Engenharia Eletroquímica (LEEq/UAEQ/CCT/UFCG).

O compartimento principal do reator, onde ocorrem as reações eletroquímicas e o tratamento do efluente, possui um volume de 0,0564 m³, sendo formado basicamente por dois tubos concêntricos em acrílico, com diâmetros de 0,10 e 0,22 m, respectivamente. Apresenta na parte superior um reservatório, também em acrílico, com geometria retangular e que tem por função a separação óleo-água. Na base do tubo central encontrase a célula eletroquímica, composta por cátodos constituídos de placas perfuradas de aço inox 316 e ânodos de placas expandidas tipo DSA[®] da "De Nora". Ainda na parte inferior há uma derivação com uma válvula de controle de fluxo para coleta do efluente tratado e descarga de partículas sólidas mais pesadas que possam estar presentes no efluente, que serve também para limpeza do sistema (Figuras 4.1 e 4.2).

A alimentação do efluente é realizada pela parte superior do reservatório de separação e a retirada do efluente tratado é feita na base do reator. A altura de alimentação foi variada em três pontos específicos que foram igualmente espaçados ao longo do comprimento do tubo central, distanciados a partir da parte superior dos eletrodos.

O reator eletroquímico "air lift" estudado neste trabalho tem um volume total de 0,0780 m³ (78,0 L) e é composto pelo compartimento principal, anteriormente descrito, por uma fonte estabilizada de tensão (marca TECTROL, modelo TCA 30-30XR1A), por um reservatório de alimentação (50,0 L), por uma bomba centrífuga (marca KOHLBACH, modelo 48/56, 1/2 CV), por circuitos elétricos e tubulações hidráulicas, com um rotâmetro (0,0864 m³ h⁻¹) para controle da vazão volumétrica (Figuras 4.1 e 4.2).

Um desenho esquemático da vista frontal do reator eletroquímico "air lift" desenvolvido neste estudo para o tratamento de efluentes da indústria do petróleo, com detalhes da fluidodinâmica, das tubulações hidráulicas e ligações elétricas no reator, está apresentado na Figura 4.1.



Figura 4.1. Desenho esquemático do reator eletroquímico "air lift" para o tratamento de efluentes da indústria petroquímica (Desenho: o Autor).

A descrição detalhada de cada componente do sistema experimental de tratamento de efluentes, que compõem o reator eletroquímico "air lift" estudado neste trabalho, apresentado na Figura 4.1, encontra-se na Figura 4.2, na qual é apresentada uma fotografia do reator eletroquímico, com destaque para a altura de alimentação.



Figura 4.2. Fotografia do reator eletroquímico "air lift" para o tratamento de efluentes da indústria do petróleo.

4.1.2. Eletrodos utilizados

Os eletrodos utilizados são compostos por cátodos de placa perfurada de aço inox 316 e ânodos dimensionalmente estáveis, de placa expandida, tipo $DSA^{\mbox{\sc B}}$ ("De Nora"), compostos por Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, para produção preferencial de gás cloro. Os eletrodos estão distribuídos aos pares e igualmente espaçados por uma distância de 6,0 mm. A área efetiva catódica total é de 351,1417 cm² e a área efetiva anódica total é igual a 350,0200 cm².

Na Figura 4.3 são apresentadas fotografias ilustrativas dos eletrodos utilizados no reator eletroquímico "air lift".



Figura 4.3. Fotografias ilustrativas dos eletrodos usados no reator eletroquímico "air lift": (a) Cátodo de aço inox 316, (b) Ânodo tipo DSA[®] da "De Nora".

Os eletrodos estão localizados na base do reator na altura da extremidade inferior do tubo central (Figuras 4.1 e 4.2), onde são gerados eletroquimicamente os gases hidrogênio no cátodo e cloro no ânodo, de acordo com as Reações 4.1 e 4.2.

$$2H^{+}_{(aq.)} + 2e^{-} \to H_{2(g)} \tag{4.1}$$

$$2Cl^{-}_{(aq.)} - 2e^{-} \rightarrow Cl_{2(g)} \tag{4.2}$$

Diversas reações eletroquímicas e químicas ocorrem no interior do reator, tanto na superfície dos eletrodos quanto no seio da solução, sendo que as principais são as Reações 4.1 e 4.2. Estas reações, bem como as demais, já foram apresentadas e discutidas no Item 2.2, Capítulo I, no qual se apresentou o estudo das bolhas de gás.

4.2. Descrição do processo de eletroflotação

Como mencionado anteriormente, o processo de separação óleo-água por eletroflotação ocorre em quatro etapas (Koren e Syversen, 1995): geração de bolhas de gás, contato entre bolhas e gotículas de óleo, adesão da gotícula na superfície da bolha de gás e transporte do conjunto bolha-gotícula para superfície do reator.

Neste processo, as bolhas de gás são geradas eletroquimicamente e durante a ascensão destas bolhas ocorre um contato com as gotículas de óleo presentes na emulsão, o que acarreta a adesão destas gotículas nas bolhas de gás e posteriormente o transporte do conjunto (bolhas e gotículas) para a superfície do sistema, onde ocorre a remoção do óleo presente na emulsão.

Um esquema ilustrativo do sistema de tratamento de efluentes estudado neste trabalho, destacando o funcionamento do reator eletroquímico "air lift" durante o processo de eletroflotação, encontra-se apresentado na Figura 4.4.



Figura 4.4. Esquema ilustrativo do sistema experimental para tratamento de efluentes da indústria do petróleo, com destaque para o processo de eletroflotação no reator eletroquímico "air lift" (Desenho: o Autor).

Uma das principais características deste tipo de reator é a recirculação dos fluidos, bolhas de gás e eletrólito, que é caracterizada pelo fluxo ascendente no cilindro interno e pelo fluxo descendente entre o cilindro externo e o interno, em que as bolhas de gás retornam à base do reator aumentando a microconvecção próxima aos eletrodos, contribuindo para remoção de bolhas que possam estar aderidas na superfície dos eletrodos e participando mais uma vez do processo de separação, sendo o ciclo reiniciado e prolongado durante todo o tempo de eletrólise (Figura 4.4). Este fenômeno ocorre em virtude da diferença de densidade que existe no fluido entre a parte superior e inferior do reator.

4.3. Aplicação do processo de eletroflotação para a emulsão sintética

Os experimentos com o processo de eletroflotação no reator eletroquímico "air lift" utilizando a emulsão sintética foram realizados no Laboratório de Engenharia Eletroquímica, da Unidade Acadêmica de Engenharia Química, vinculada ao Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (LEEq/UAEQ/CCT/UFCG), na cidade de Campina Grande, Estado da Paraíba.

4.3.1. Produção da emulsão sintética óleo-água

4.3.1.1. Composição da emulsão sintética

A emulsão produzida foi composta por um volume de 78,0 L de água, 150,0 mL de óleo lubrificante (marca PETROBRAS S.A., modelo LUBRAX MG1) e cloreto de sódio nas concentrações de 5000, 10000 e 15000 mg L^{-1} .

O óleo utilizado na produção da emulsão tinha massa específica de 0,8775 g cm⁻³ e viscosidade dinâmica de 4,52 g cm⁻¹ s⁻¹, na temperatura em que foram realizados os experimentos (25,0 C°).

A estabilidade da emulsão não foi testada, uma vez que os experimentos com eletroflotação foram realizados imediatamente após a preparação da emulsão, assim como as análises de concentração de óleo das amostras.

A temperatura da emulsão também não influenciou na estabilidade da emulsão, visto que sua concentração inicial foi medida quando a mesma já estava no reator sob

agitação, ou seja, o aquecimento ocorrido durante a preparação da emulsão não contribuiu para a separação óleo-água. Da mesma forma, o aquecimento da emulsão durante o processo de separação no reator também não influenciou na sua estabilidade, uma vez que a variação de temperatura antes e após o processo foi pequena para proporcionar uma desestabilidade da emulsão.

As concentrações de óleo obtidas no preparo da emulsão ficaram entre 56,4 e 208,0 mg L⁻¹. Esta variação na concentração ocorreu devido às perdas de óleo que ficava retido na parte interna das tubulações, nas paredes do reservatório de circulação e ainda que não emulsionava na água durante o preparo da emulsão.

4.3.1.2. Sistema para produção de emulsão sintética óleo-água

Para a produção da emulsão sintética por meio da dispersão de óleo em água utilizou-se um sistema experimental, de acordo com Melo et al. (2005), que foi otimizado, montado e instalado no Laboratório de Engenharia Eletroquímica da UFCG. Este sistema foi composto por uma bomba centrífuga de 1,0 CV (marca KOHLBACH, modelo 48/56), um reservatório de circulação do fluido (100,0 L), uma bomba peristáltica (marca MASTERFLEX LS, modelo 77200-62) e um atomizador pneumático com SETUP de Inox (marca SPRAYING SYSTEMS CO, modelo 1/8 JAC-SS), e encontra-se apresentado na Figura 4.5.



Figura 4.5. Esquema ilustrativo do sistema otimizado para produção de emulsão sintética óleo-água (Desenho: o Autor).
4.3.1.2.1. Princípio de funcionamento do sistema

O princípio de funcionamento do sistema consiste na movimentação do volume de água no reservatório, por meio do mecanismo de bombeamento, e da adição posterior da quantidade desejada de NaCl e, em seguida, de óleo na forma de pequenas partículas atomizadas. Após a adição do óleo, a agitação do fluido foi continuada para manter a estabilidade da emulsão. O tempo de agitação na preparação da emulsão foi de 30,0 min.

4.3.1.3. Procedimento experimental para produção da emulsão sintética óleo-água

Para a preparação da emulsão, o volume de água (78,0 L) foi colocado no reservatório de circulação e previamente agitado, e em seguida adicionou-se o cloreto de sódio na concentração desejada, com o fluido em agitação. Posteriormente, o óleo foi bombeado por meio da bomba peristáltica até o atomizador pneumático, onde recebia um fluxo forçado de ar a alta pressão (2,0 Bar) e era disperso na solução de cloreto de sódio que estava em processo de agitação.

O tempo de agitação para se ter uma emulsão estável, dentro das condições experimentais estudadas, foi de 30,0 min. Este tempo e todas as condições e etapas experimentais para produção da emulsão foram estabelecidos após vários testes do sistema até se encontrar uma condição ótima de funcionamento para o processo de produção.

Na Figura 4.6 são apresentadas fotografias com o sistema em funcionamento durante a realização dos experimentos para produção da emulsão óleo-água.





Figura 4.6. Sistema para produção de emulsão sintética óleo-água em funcionamento.

O objetivo era produzir emulsões com concentração inicial em torno de 200,0 mg L^{-1} , porém, devido às perdas de óleo no sistema, ao ajuste das variáveis de controle, como pressão do ar e fluxo de óleo, e ainda a erros experimentais, a concentração inicial variou entre 56,4 e 208,0 mg L^{-1} , como mencionado anteriormente. Por isso, na análise dos resultados fez-se a opção por trabalhar com concentrações normalizadas.

4.3.2. Variáveis estudadas para a emulsão sintética

As variáveis independentes estudadas no processo de eletroflotação com a emulsão sintética foram: densidade de corrente elétrica (j_e) , concentração de cloreto de sódio (C_{NaCl}) , vazão volumétrica de alimentação (Q_v) e altura de alimentação (H).

As variáveis dependentes ou respostas foram a taxa de remoção de óleo e o consumo de energia por unidade de volume do efluente tratado.

Na Tabela 4.1 estão apresentadas as variáveis independentes estudadas no processo de eletroflotação e seus respectivos valores experimentais.

Variável		Valores	
Intensidade de corrente elétrica (A)	5,30	7,00	8,80
Densidade de corrente elétrica (A m ⁻²)	150,0	200,0	250,0
Concentração de NaCl (mg L ⁻¹)	5000	10000	15000
Vazão volumétrica (m ³ h ⁻¹)	0,0348	0,0450	0,0552
Altura de alimentação (m)	0,2600	0,4150	0,5750

Tabela 4.1. Variáveis investigadas no processo de eletroflotação para a emulsão sintética.

A densidade de corrente elétrica foi definida de acordo com a intensidade de corrente e a área efetiva dos eletrodos, sendo que os valores para a intensidade de corrente elétrica foram definidos em função da intensidade de corrente máxima tolerável pelo ânodo utilizado que é de 13,0 A.

Os valores para a concentração de cloreto de sódio foram escolhidos a partir de dados encontrados na literatura para concentrações de NaCl em efluentes da indústria do petróleo.

Já os valores da vazão foram definidos de acordo com a capacidade máxima do rotâmetro, que é de aproximadamente $0,0864 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$.

As alturas de alimentação foram determinadas em função da altura da coluna de flotação do reator, que foi dividida em três partes iguais, tendo como plano de referência a parte superior dos eletrodos.

4.3.3. Procedimento experimental para o processo de eletroflotação

Os experimentos foram realizados com a emulsão sintética produzida no sistema apresentado na Figura 4.5.

No início de cada experimento colocava-se um volume de 12,0 L de uma solução composta por água e cloreto de sódio no reator, na mesma concentração de NaCl de cada condição experimental, e aplicava-se uma intensidade de corrente inicial, menor que 2,0 A, para ativar os eletrodos e para que o óleo presente na emulsão não entrasse em contato direto com a superfície dos eletrodos, o que provocaria incrustação e "passivação" destes, reduzindo a capacidade de produção de bolhas e consequentemente a eficiência do processo de eletroflotação.

No entanto, à medida que se carregava o reator com o volume da emulsão, a solução de cloreto de sódio era removida pela base do reator, não havendo, portanto, diluição da emulsão, e mesmo que houvesse, não haveria interferência na concentração inicial de óleo medida, uma vez que esta foi determinada a partir de uma amostra coletada quando o sistema de tratamento estava com o volume completo de emulsão (78,0 L) e após a recirculação inicial do efluente.

Com relação à geração inicial de bolhas de gás, o óleo inicialmente removido não foi considerado no estudo da cinética de remoção, uma vez que a intensidade de corrente de eletrólise só era aplicada imediatamente após a coleta da primeira amostra para determinação da concentração inicial.

Sendo assim, após a produção da emulsão para cada condição experimental, esta foi imediatamente colocada no reator, onde foi recirculada, e, em seguida, coletava-se uma amostra para determinação da concentração inicial do efluente, como mencionado anteriormente. Posteriormente, acionava-se o sistema com as condições experimentais definidas (densidade de corrente elétrica, concentração de NaCl, altura de alimentação e vazão volumétrica), onde se coletava uma amostra a cada 30,0 min, para um tempo total de eletrólise de 150,0 min.

Na Figura 4.7 são apresentadas fotografias do reator em funcionamento durante os experimentos para o processo de separação óleo-água com a emulsão sintética.



Figura 4.7. Reator eletroquímico em funcionamento durante o processo de eletroflotação com a emulsão sintética: (a) vista frontal, (b) vista lateral.

Na Figura 4.8 apresenta-se as vistas lateral e superior do reservatório de separação dos fluidos com detalhes da separação óleo-água para a emulsão sintética.



Figura 4.8. Reservatório de separação óleo-água com a emulsão sintética: (a) vista lateral, (b) vista superior.

4.3.4. Análise da concentração de óleo na emulsão

A concentração de óleo na emulsão foi determinada para cada amostra logo após a sua coleta por meio da técnica de "Espectrofotometria de Infravermelho". Na análise instrumental fez-se uso de um espectrofotômetro de infravermelho (marca HORIBA, modelo OCMA-350), adquirido pelo Laboratório de Engenharia Eletroquímica (LEEq). O princípio de funcionamento do equipamento tem como base a medida da absorbância do óleo residual presente na amostra, em que a concentração de óleo é medida em mg L⁻¹.

4.3.5. Equações usadas nos cálculos

A taxa de remoção de óleo foi determinada a partir da Equação 4.1, de acordo com Lima et al. (2005).

$$TR = \left(\frac{C_0 - C_f}{C_0}\right) 100 \tag{4.1}$$

Em que:

TR - taxa de remoção de óleo, %;

 C_0 - concentração inicial de óleo, mg L⁻¹;

 C_f - concentração final de óleo, mg L⁻¹.

O consumo de energia por m^3 de efluente tratado foi calculado por meio da Equação 4.2, de acordo com Nascimento (2003).

$$CE = \frac{1}{1000} \left(\frac{E_{med} I_e}{Q_v} \right)$$
(4.2)

Em que:

CE - consumo energético por unidade de volume do efluente tratado, kWh m⁻³;

 E_{med} - potencial médio de célula, V;

 I_e - intensidade de corrente elétrica de eletrólise, A;

 Q_v - vazão volumétrica de alimentação, m³ h⁻¹.

4.3.6. Planejamento experimental

O planejamento experimental adotado no estudo do processo de eletroflotação foi o fatorial completo n^k , em que "n" é o número de níveis, e "k" é o número de variáveis independentes (Barros Neto et al., 1996).

As variáveis independentes estudadas foram: densidade de corrente elétrica (j_e) , concentração de cloreto de sódio (C_{NaCl}) , vazão volumétrica de alimentação (Q_v) e altura de alimentação (H).

As variáveis dependentes ou respostas foram a taxa de remoção de óleo (TR) e o consumo de energia por unidade de volume do efluente tratado (CE).

Na Tabela 4.2 são apresentados os valores reais e codificados para cada variável independente.

Variável independente	Valores reais e codificados				
	-1	0	+1		
Intensidade de corrente elétrica (A)	5,30	7,00	8,80		
Densidade de corrente elétrica (A m ⁻²)	150,0	200,0	250,0		
Concentração de NaCl (mg L ⁻¹)	5000	10000	15000		
Vazão volumétrica (m ³ h ⁻¹)	0,0348	0,0450	0,0552		
Altura de alimentação (m)	0,2600	0,4150	0,5750		

Tabela 4.2. Valores reais e codificados para as variáveis independentes.

A matriz de planejamento experimental com os valores codificados das variáveis independentes para a emulsão sintética encontra-se na Tabela 4.3, para um total de 18 experimentos, com duas repetições no ponto central.

Eunorimontos		Variáveis codificadas			
Experimentos –	j_e	$C_{\scriptscriptstyle NaCl}$	Q_v	Н	aleatória
1	-1	-1	-1	-1	6
2	+1	-1	-1	-1	3
3	-1	+1	-1	-1	11
4	+1	+1	-1	-1	16
5	-1	-1	+1	-1	4
6	+1	-1	+1	-1	1
7	-1	+1	+1	-1	5
8	+1	+1	+1	-1	13
9	-1	-1	-1	+1	10
10	+1	-1	-1	+1	14
11	-1	+1	-1	+1	9
12	+1	+1	-1	+1	15
13	-1	-1	+1	+1	12
14	+1	-1	+1	+1	8
15	-1	+1	+1	+1	18
16	+1	+1	+1	+1	17
17	0	0	0	0	2
18	0	0	0	0	7

Tabela 4.3. Matriz de planejamento experimental.

Número de experimentos = $2^4 + 2$ (ponto central) = 18 experimentos

4.3.7. Avaliação dos dados experimentais para a emulsão sintética

A partir dos valores experimentais foram estudados os efeitos da densidade de corrente elétrica, concentração de cloreto de sódio, vazão volumétrica de alimentação e altura de alimentação na taxa de remoção de óleo e no consumo energético.

As análises estatísticas foram realizadas por meio do programa "STATISTICA 5.0" (Barros Neto et al., 2001; Calado e Montgomery, 2003), a partir do qual se obtiveram gráficos, superfícies de resposta e modelos empíricos para a taxa de remoção de óleo e para o consumo energético em função das variáveis independentes.

Construiu-se ainda superfícies de resposta "otimizadas" nas condições operacionais de maior desempenho do sistema de tratamento estudado.

4.4. Aplicação do processo de eletroflotação para a emulsão real

Os experimentos com o reator eletroquímico "air lift" utilizando a emulsão real foram realizados na Estação de Tratamento de Efluentes da Unidade de Tratamento e Processamento de Fluidos da PETROBRAS S.A., no município de Guamaré - RN (ETE/UTPF/UN-RNCE/PETROBRAS/Guamaré - RN).

4.4.1. Obtenção da emulsão real

A emulsão real foi coletada no Terminal de Recebimento de Efluente (TRE), na Estação de Tratamento de Efluentes (ETE), localizado na entrada do sistema de tratamento de efluentes da UTPF/UN-RNCE/PETROBRAS/Guamaré - RN, que é formado por três estações de tratamento, ETE 1, ETE 2 e ETE 3 (Figura 4.9), sendo cada uma composta por uma bacia de mistura rápida (BMR), duas bacias de mistura lenta (BML) e um flotador, operando com flotação por ar dissolvido (FAD).

Na Figura 4.9 é apresentado o sistema de tratamento de água produzida usado na ETE/UTPF/UN-RNCE/PETROBRAS/Guamaré - RN, com destaque para o ponto onde foi obtido o efluente utilizado nos experimentos.



Figura 4.9. Esquema ilustrativo da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) da UTPF/UN-RNCE/PETROBRAS/Guamaré - RN (Desenho: o Autor).

Tese de Doutorado em Engenharia de Processos - Fevereiro - 2009 José Cleidimário Araújo Leite 185

De acordo com o esquema ilustrativo, apresentado na Figura 4.9, o volume de óleo e água, proveniente dos poços de extração de petróleo, entra no separador óleo-água (SO/A), no qual a maior parte do óleo é separada da água e destinada à refinaria, e a água produzida remanescente, emulsão óleo-água, é destinada a um dique, onde é armazenada e, em seguida, transportada para o Terminal de Recebimento de Efluentes (TRE), de onde é bombeada para as três estações de tratamento de efluentes (ETE 1, ETE 2 e ETE 3).

Em cada ETE, o efluente passa por uma bacia de mistura rápida (BMR), duas bacias de mistura lenta (BML) e por último em um flotador, que faz a separação óleo-água por flotação a ar dissolvido (FAD). O efluente tratado segue para o emissário, a tubulação que o transporta para o oceano, com concentrações de óleos e graxas abaixo de 20,0 mg L⁻¹ e com média diária abaixo de 10,0 mg L⁻¹.

A análise físico-química qualitativa e quantitativa do efluente real utilizado neste trabalho, com todos os componentes presentes na emulsão, encontra-se apresentada no Item I.2, Apêndice IV.

4.4.2. Variáveis estudadas para a emulsão real

As variáveis independentes estudadas no processo de eletroflotação para a emulsão real foram a densidade de corrente elétrica (j_e) , a vazão volumétrica (Q_v) e a altura de alimentação (H).

As variáveis dependentes ou respostas foram: taxa de remoção de óleo, constante cinética de remoção, taxa constante de remoção, tempo médio de meia vida e consumo de energia por unidade de volume do efluente tratado.

Na Tabela 4.4 são apresentadas as variáveis independentes estudadas no processo de eletroflotação e seus respectivos valores experimentais.

Variáveis			Valores		
Intensidade de corrente elétrica (A)	3,60	5,30	7,00	8,80	10,50
Densidade de corrente elétrica (A m ⁻²)	100,0	150,0	200,0	250,0	300,0
Vazão volumétrica (m ³ h ⁻¹)	-	0,0348	0,0450	0,0552	-
Altura de alimentação (m)	-	0,2600	0,4150	0,5750	-

Os experimentos realizados com a emulsão real, com a respectiva condição experimental e a ordem de execução, encontram-se apresentados na Tabela 4.5. A concentração de cloreto de sódio média ficou em torno de 1000 mg L⁻¹, para todos os experimentos, de acordo com os dados fornecidos pelo Laboratório de Controle de Qualidade da UTPF/UN-RNCE/PETROBRAS/Guamaré - RN (Item I.2, Apêndice IV).

Os valores de cada variável independente, assim como a distribuição dos experimentos, foram definidos a partir dos resultados obtidos para a emulsão sintética, de acordo com o planejamento experimental, onde foi possível definir as variáveis e seus respectivos valores que promoveram o maior desempenho do reator.

	Variáveis estudadas				Ordem
Experimentos	j_e	C _{NaCl}	Q_v	Н	aleatória
	$(A m^{-2})$	$(mg L^{-1})$	$(m^3 h^{-1})$	(m)	urcutoriu
1	100,0	1000	0,0450	0,5750	3
2	150,0	1000	0,0450	0,5750	2
3	200,0	1000	0,0450	0,5750	1
4	250,0	1000	0,0450	0,5750	6
5	300,0	1000	0,0450	0,5750	7
6	300,0	1000	0,0450	0,2600	12
7	300,0	1000	0,0450	0,4150	5
8	300,0	1000	0,0450	0,5750	8
9	300,0	1000	0,0348	0,5750	10
10	300,0	1000	0,0450	0,5750	4
11	300,0	1000	0,0552	0,5750	11
12*	300,0	1000	0,0450	0,5750	9

Tabela 4.5. Experimentos realizados com a emulsão real.

* O Experimento 12 foi realizado para o efluente do emissário.

4.4.3. Procedimento experimental para o processo de eletroflotação com a emulsão real

Para o início de cada experimento, colocou-se um volume de 12,0 L da solução de água e cloreto de sódio, com concentração igual a da emulsão real, aproximadamente constante para todos os experimentos e igual a 1000 mg L^{-1} , e aplicou-se uma intensidade de corrente inicial abaixo de 2,0 A para ativar os eletrodos e para que o óleo presente na emulsão não entrasse em contato direto com a superfície dos eletrodos.

Entretanto, à medida que o reator foi carregado com o volume da emulsão, a solução de cloreto de sódio era removida pela base do reator, não havendo diluição da emulsão. Em seguida, quando o reator estava completamente carregado até a capacidade máxima (78,0 L), e após o efluente ser recirculado, dava-se início ao experimento para cada condição experimental.

A amostra inicial da emulsão para cada experimento foi coletada diretamente no TRE (Figura 4.9), no mesmo ponto e instante em que se coletou o volume para carregar o reator. As demais amostras foram coletadas a cada 30,0 min, para um tempo total de 180,0 min de eletrólise, totalizando sete amostras para cada experimento. Ao final dos experimentos, as amostras foram encaminhadas ao Laboratório de Controle de Qualidade da UTPF/UN-RNCE/PETROBRAS/Guamaré - RN.

Na Figura 4.10 encontram-se apresentadas duas fotografías do reator eletroquímico "air lift" em funcionamento durante os experimentos com a emulsão real na UTPF/UN-RNCE/PETROBRAS/Guamaré - RN.



(a)



Figura 4.10. Reator eletroquímico em funcionamento durante o processo de eletroflotação com a emulsão real: (a) vista diagonal, (b) vista lateral.

Na Figura 4.11 apresentam-se fotografías com as vistas lateral e superior do reservatório de separação dos fluidos com detalhes do filme de óleo na superfície do reservatório.



Figura 4.11. Reservatório de separação óleo-água com a emulsão real: (a) vista lateral, (b) vista superior.

Fez-se ainda um experimento com o efluente do emissário (Figura 4.9) para avaliar se o reator eletroquímico em estudo, operando com o processo de eletroflotação, poderia reduzir a concentração de óleo no efluente já tratado pelo sistema de tratamento da ETE/UTPF/UN-RNCE/PETROBRAS/Guamaré - RN. Este experimento foi realizado para a melhor condição experimental, estabelecida de acordo com os resultados obtidos na análise de desempenho do reator com a emulsão sintética.

Na Figura 4.12 são apresentadas fotografias do reator em funcionamento durante o experimento com o efluente real obtido no emissário.



Figura 4.12. Reator eletroquímico em funcionamento durante o processo de eletroflotação com o efluente do emissário: (a) vista frontal, (b) vista lateral.

Na Figura 4.13 apresentam-se a vista frontal da base do reator (a) e a vista superior do reservatório de separação dos fluidos (b) com destaque do óleo acumulado na superfície do reservatório para o experimento realizado com o efluente do emissário.



Figura 4.13. Vista frontal da base do reator (a) e vista superior do reservatório de separação dos fluidos (b) para o efluente do emissário.

4.4.4. Análise da concentração de óleo na emulsão

A concentração de óleo para cada amostra foi determinada logo após a realização dos experimentos com o efluente real, no Laboratório de Controle de Qualidade da UTPF/UN-RNCE/PETROBRAS/Guamaré - RN, por meio da técnica de análise de óleo em água por "Colorimetria", em que a concentração foi medida em mg L⁻¹.

4.4.5. Equações usadas nos cálculos

A taxa de remoção de óleo (*TR*) foi determinada por meio da Equação 4.1, de acordo com Lima et al. (2005), Item 4.3.5, deste Capítulo.

A constante cinética de remoção (k_2) foi calculada a partir dos dados experimentais da concentração de óleo e do tempo de eletrólise, de modo análogo à Equação 2.8 (Item 2.4.2, deste Capítulo), como apresentado na Equação 4.3.

$$\frac{1}{C} = k_2' t_e + \frac{1}{C_0}$$
(4.3)

Em que k_2' é a constante cinética de remoção, em m³ mg⁻¹ s⁻¹; *C* é a concentração de óleo em um instante "*t*", em mg L⁻¹; *C*₀ é a concentração inicial de óleo, em mg L⁻¹; e t_e é o tempo de eletrólise, em s.

A taxa constante de remoção (k) foi obtida pela Equação 4.4, segundo Ben Mansour e Chalbi (2006).

$$k = k_2 \left(\frac{V}{A_e}\right) \tag{4.4}$$

Em que:

- k taxa constante de remoção, m³ mg⁻¹ m s⁻¹;
- k_2 constante cinética de remoção, m³ mg⁻¹ s⁻¹;
- V volume do compartimento de eletroflotação, m³;
- A_e área efetiva dos eletrodos, m².

O volume do compartimento de eletroflotação foi definido como sendo o volume do cilindro externo do reator, calculado pela Equação 4.5.

$$V = A_{sr}h_c \tag{4.5}$$

Em que A_{sr} é a área da seção reta do cilindro externo do reator, em m², e h_c é a altura do cilindro externo, em m.

O tempo médio de meia vida para redução da concentração, em cada condição experimental, foi calculado por meio da Equação 2.14, Item 2.4.3, deste Capítulo.

O consumo de energia por m^3 de efluente tratado (*CE*) foi obtido a partir da Equação 4.2, segundo Nascimento (2003), como apresentado no Item 4.3.5, deste Capítulo.

4.4.6. Avaliação dos dados experimentais para a emulsão real

A partir dos resultados obtidos, estudou-se o efeito da densidade de corrente, vazão volumétrica e altura de alimentação na taxa de remoção de óleo, na constante cinética de remoção, na taxa constante de remoção, no tempo médio de meia vida e no consumo energético, e ainda no potencial médio de célula.

Avaliou-se ainda o comportamento da taxa de remoção de óleo no efluente do TRE em função do tempo de eletrólise nas faixas de valores estudados apenas para a densidade de corrente, por esta ter sido a variável com maior efeito na cinética de remoção de óleo na emulsão real. Para tanto, a partir dos dados experimentais da concentração de óleo em função do tempo de eletrólise, fez-se uma regressão linear por meio da solução do modelo de segunda ordem, apresentada na Equação 2.8, Item 2.4.2, deste Capítulo.

Observou-se também o comportamento da taxa de remoção no efluente do emissário em função do tempo de eletrólise para a melhor condição operacional do reator eletroquímico "air lift".

Por fim, fez-se uma comparação avaliando o desempenho do reator eletroquímico "air lift" no tratamento dos efluentes sintético e real.

5. Resultados e discussão

5.1. Resultados obtidos para a emulsão sintética

Na Tabela 5.1 encontram-se apresentados os valores das variáveis independentes e os respectivos resultados obtidos para as variáveis dependentes em cada experimento, de acordo com o planejamento experimental.

		Variávaia	actudadas		Da	anastas
_	v allavels estudadas			Respostas		
Experimentos	j_e	C _{NaCl}	Q_{v}	Н	TR	CE
	$(A m^{-2})$	$(mg L^{-1})$	$(m^3 h^{-1})$	(m)	(%)	$(kWh m^{-3})$
1	150,0	5000	0,0348	0,2600	65,23	0,8224
2	250,0	5000	0,0348	0,2600	90,91	1,5425
3	150,0	15000	0,0348	0,2600	73,42	0,8529
4	250,0	15000	0,0348	0,2600	57,98	1,5678
5	150,0	5000	0,0552	0,2600	68,75	0,5473
6	250,0	5000	0,0552	0,2600	82,32	0,9725
7	150,0	15000	0,0552	0,2600	55,80	0,5185
8	250,0	15000	0,0552	0,2600	71,05	0,9884
9	150,0	5000	0,0348	0,5750	66,04	0,8529
10	250,0	5000	0,0348	0,5750	79,83	1,5425
11	150,0	15000	0,0348	0,5750	79,63	0,8681
12	250,0	15000	0,0348	0,5750	83,97	1,5678
13	150,0	5000	0,0552	0,5750	56,18	0,5185
14	250,0	5000	0,0552	0,5750	77,83	0,9725
15	150,0	15000	0,0552	0,5750	80,89	0,5377
16	250,0	15000	0,0552	0,5750	68,21	0,9884
17	200,0	10000	0,0450	0,4150	74,33	0,9333
18	200,0	10000	0,0450	0,4150	72,86	0,9489

Tabela 5.1. Resultados obtidos para a taxa de remoção e para o consumo energético no processo de eletroflotação com a emulsão sintética para 150,0 min de eletrólise.

Todos os resultados experimentais e calculados, obtidos para a emulsão sintética, encontram-se apresentados no Item I.1, Apêndice III.

De acordo com os dados da Tabela 5.1, a taxa de remoção varia de 55,80 a 90,91% e o consumo energético de 0,5185 a 1,5678 kWh m⁻³, considerando todos os efeitos das

variáveis independentes e suas interações, dentro da faixa experimental estudada neste trabalho.

5.1.1. Avaliação dos resultados estatísticos para a taxa de remoção

5.1.1.1. Análise de variância

Na Tabela 5.2 apresenta-se a análise de variância (ANOVA) obtida a partir da regressão dos valores experimentais, que foi utilizada na avaliação do modelo empírico de primeira ordem obtido para a taxa de remoção em função das variáveis independentes, para um nível de confiança em torno de 95,00%.

Análise estatística	TR
% de variância explicada	78,31
Coeficiente de correlação	0,8849
Teste F calculado	2,53
Teste F tabelado com 95,00% de confiança	2,42
F calculado/F tabelado	1,04

Tabela 5.2. Análise de variância (ANOVA) para a taxa de remoção.

Na Tabela 5.2 verifica-se que a variância explicada, que indica a qualidade do ajuste do modelo, é de 78,31%, enquanto que o coeficiente de correlação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo empírico obtido para a taxa de remoção de óleo é igual 88,49%.

Analisando-se os valores da Tabela 5.2 para o teste F, que permite avaliar se o modelo explica uma quantidade significativa da variação dos dados obtidos nos experimentos, observa-se que a relação $F_{calculado}/F_{tabelado}$ é igual a 1,04, indicando que o modelo empírico de primeira ordem (Equação 5.1), encontrado para taxa de remoção, é estatisticamente significativo, não sendo preditivo, uma vez que a relação $F_{calculado}/F_{tabelado}$ é menor que 4,00 (Barros Neto et al., 1996).

O modelo empírico de primeira ordem com os valores codificados e as variáveis normalizadas, obtido por meio da regressão linear dos dados experimentais para a taxa de remoção em função das variáveis independentes (densidade de corrente elétrica, concentração de cloreto de sódio, vazão volumétrica e altura de alimentação do reator) e suas respectivas interações, encontra-se apresentado na Equação 5.1.

$$TR = \mathbf{0,7251} * + \mathbf{0,0414} * j_e - 0,0101C_{NaCl} - 0,0225Q_v + 0,0170H - \mathbf{0,0520} * j_e.C_{NaCl} + 0,0059 j_e.Q_v - 0,0075 j_e.H - 0,0013C_{NaCl}.Q_v + \mathbf{0,0511} * C_{NaCl}.H - 0,0105Q_v.H$$
(5.1)

De acordo com a Equação 5.1, a média dos valores observados, a densidade de corrente elétrica, a interação $j_e C_{NaCl}$ e a interação $C_{NaCl} \cdot H$ (valores com asterisco e em negrito) apresentam efeito significativo na taxa de remoção de óleo, o que indica uma maior influência da variável densidade de corrente elétrica e das interações $j_e \cdot C_{NaCl}$ e $C_{NaCl} \cdot H$ na taxa de remoção, evidenciando-se que a densidade de corrente é a principal variável que influencia na taxa de remoção no processo de eletroflotação.

Observa-se ainda na Equação 5.1 que a vazão volumétrica apresenta uma contribuição considerável na redução da taxa de remoção, mesmo não sendo estatisticamente significativa.

Contudo, a análise fenomenológica dos efeitos das variáveis independentes sobre a taxa de remoção de óleo será apresentada no Item 5.1.1.3, deste Capítulo.

5.1.1.2. Estudo dos efeitos das variáveis independentes e suas interações sobre a taxa de remoção

Na Figura 5.1 apresenta-se o gráfico de pareto, obtido de acordo com o teste "t", com os efeitos dos valores estimados das variáveis independentes e suas interações sobre a resposta taxa de remoção.



Figura 5.1. Gráfico de pareto das variáveis independentes e suas interações sobre a taxa de remoção.

Na Figura 5.1 constata-se, a partir dos valores do teste "t" para as variáveis independentes e suas interações, que a densidade de corrente elétrica, a interação $j_e.C_{NaCl}$ e a interação $C_{NaCl}.H$ apresentam efeito estatisticamente significativo no modelo empírico de primeira ordem para a taxa de remoção de óleo, como já observado na Equação 5.1.

Os valores dos efeitos com sinais positivos, encontrados para as variáveis independentes e suas interações, indicam que a taxa de remoção de óleo aumenta quando estes valores variam do menor (-1) para o maior nível (+1).

Já os efeitos com sinais negativos, observados para os demais valores estimados das variáveis independentes e suas interações, indicam que ocorre uma redução da taxa de remoção quando os níveis variam do menor (-1) para o maior (+1).

A discussão fenomenológica referente ao efeito das variáveis independentes e suas interações sobre a taxa de remoção será apresentada na análise das superfícies de resposta, no Item 5.1.1.3, deste Capítulo.

Na Tabela 5.3 são mostrados os valores médios, os efeitos estimados das variáveis independentes e de suas interações sobre a taxa de remoção de óleo.

Manifestic in daman damata / Justana a a	TR
variaveis independentes/interações	(%)
Média	0,7251*
j_e	0,0827*
$C_{\scriptscriptstyle Nacl}$	-0,0202
$Q_{ u}$	-0,0450
Н	0,0339
$j_{e}.C_{\it Nacl}$	-0,1040*
$j_e \cdot Q_v$	0,0118
j _e .H	-0,0149
$C_{\it Nacl}.Q_{\it v}$	-0,0026
$C_{\scriptscriptstyle Nacl}.H$	0,1022*
$Q_v.H$	-0,0209

Tabela 5.3. Valores médios e efeitos das variáveis independentes e suas interações sobre a taxa de remoção.

Na Tabela 5.3 é verificado, com maiores detalhes, o efeito significativo da média, da densidade de corrente e das interações $j_e C_{NaCl}$ e $C_{NaCl} H$ (valores com asterisco e em negrito) na taxa de remoção de óleo, em que a densidade de corrente é a variável que apresenta o maior efeito sobre a taxa de remoção, não sendo observado efeito estatisticamente significativo para as variáveis C_{Nacl} , Q_v e H.

A relação entre os dados experimentais e os valores preditos pelo modelo empírico encontrado para a taxa de remoção é apresentada na Figura 5.2, em que se obteve uma variância explicada igual a 78,31% e um coeficiente de correlação de 88,49%.



Figura 5.2. Relação entre os valores observados e preditos para a taxa de remoção.

5.1.1.3. Superfícies de resposta para a taxa de remoção

Nas Figuras de 5.3 a 5.7 são apresentadas as superfícies de resposta para a taxa de remoção em função das variáveis independentes. Em cada superfície, apresenta-se a variação da taxa de remoção em função de duas variáveis independentes, com as demais variáveis mantidas no ponto central.



Figura 5.3. Superfície de resposta da taxa de remoção (*TR*) em função da densidade de corrente elétrica (j_e) e da concentração de cloreto de sódio (C_{NaCl}), para $Q_v = 0,0450 \text{ m}^3$ h⁻¹ e H = 0,4150 m.

Na Figura 5.3 observa-se que a taxa de remoção de óleo aumenta consideravelmente com o aumento da densidade de corrente elétrica, quando a concentração de cloreto de sódio é mantida no seu valor mínimo (5000 mg L^{-1}), e é reduzida com o aumento da densidade de corrente quando a concentração de NaCl é fixada no seu valor máximo (15000 mg L^{-1}).

O aumento da taxa de remoção com a densidade de corrente elétrica ocorre em virtude do aumento na quantidade de bolhas geradas, possibilitando maior eficiência de separação óleo-água, como citado por alguns autores na literatura (Nascimento, 2003; Dimoglo et al., 2004; Ben Mansour e Chalbi, 2006).

A redução da taxa de remoção, com o aumento simultâneo da concentração de cloreto de sódio e da densidade de corrente, ou com o aumento da densidade de corrente para a maior concentração de NaCl, ocorre, provavelmente, devido a grande quantidade de bolhas de cloro que é produzida, uma vez que o excesso de bolhas de cloro reduz a eficiência de remoção, devido a coalescência das bolhas, ou ainda em virtude das reações

que ocorrem entre o cloro em excesso e os íons presentes no efluente, como foi observado nas reações apresentadas no Item 2.2, Capítulo I. Entretanto, mesmo com a interferência do cloreto de sódio, para as altas concentrações, o efeito da densidade de corrente é cerca de quatro vezes o efeito da concentração de NaCl, como foi observado no modelo empírico da Equação 5.1, na Figura 5.1 e na Tabela 5.3.

Ben Mansour e Chalbi (2006) estudaram o processo de eletroflotação aplicado à remoção de óleo em emulsões óleo-água e verificaram que a taxa de remoção aumentou até 70,00% com o aumento da densidade de corrente elétrica até um valor ótimo (120,0 A m⁻²) e reduziu quando a densidade corrente aumentou para 180,0 A m⁻², atingindo um percentual de 52,00%. De acordo com estes autores, isso pode ser atribuído à coalescência das bolhas, resultante do aumento na quantidade de bolhas formadas, quando a densidade de corrente foi elevada acima da condição ótima.

Nascimento (2003) estudou o processo de eletroflotação aplicado no tratamento de efluentes da indústria petroquímica e concluiu que a taxa de remoção aumentou com a densidade de corrente elétrica e com a concentração de cloreto de sódio, na faixa de 15000 a 35000 mg L^{-1} . Resultado semelhante a este foi obtido por Nahui et al. (2008).

Bande et al. (2008) estudaram o processo de eletroflotação e observaram que o aumento da concentração de cloreto de sódio reduziu a eficiência de remoção do processo, como observado neste trabalho.

Por outro lado, quando a densidade de corrente é mantida no seu valor mínimo (150,0 A m⁻²), a taxa de remoção aumenta com o aumento da concentração de NaCl (Figura 5.3), como observado por Nascimento (2003), e diminui com o aumento da concentração de cloreto de sódio quando a densidade de corrente atinge seu valor máximo (250,0 A m⁻²), devido, provavelmente, à produção em excesso das bolhas de cloro.

No estudo de Ben Mansour e Chalbi (2006), a taxa de remoção aumentou quando foi acrescentado o cloreto de sódio até um valor ótimo de densidade de corrente (120,0 A m⁻²), e foi reduzida a partir deste valor, indicando uma maior influência no índice de remoção da densidade de corrente que da concentração de cloreto de sódio.

Contudo, para se ter um maior índice de remoção, de acordo com a superfície de resposta da Figura 5.3, deve-se trabalhar com o aumento da densidade de corrente para uma concentração de NaCl fixa no valor mínimo (5000 mg L⁻¹), ou fixar a densidade de corrente no valor mínimo estudado (150,0 A m⁻²) e aumentar a concentração de NaCl, de modo que não ocorra a produção em excesso das bolhas de cloro. A segunda opção é bem mais vantajosa, uma vez que aumentar a quantidade de cloreto de sódio é relativamente

menos dispendioso que aumentar a corrente elétrica (Nascimento, 2003). Entretanto, devem-se considerar as viabilidades técnica, econômica e ambiental para ambos os casos.

As condições experimentais em que se obtém o maior desempenho do reator estudado com a emulsão sintética, anteriormente apresentada, não devem ser consideradas definitivas, já que uma análise mais detalhada dos efeitos da densidade de corrente elétrica e da concentração de cloreto de sódio sobre a taxa de remoção de óleo será realizada nas superfícies de resposta "otimizadas" que serão apresentadas no Item 5.1.1.3.1, deste Capítulo, nas quais serão avaliadas as melhores condições operacionais de desempenho do reator eletroquímico "air lift".

Na Figura 5.4, na qual é apresentada a influência da densidade de corrente e da vazão volumétrica na taxa de remoção de óleo, verifica-se que a taxa de remoção aumenta com a densidade de corrente e diminui levemente com o aumento da vazão volumétrica.



Figura 5.4. Superfície de resposta da taxa de remoção (*TR*) em função da densidade de corrente elétrica (j_e) e da vazão volumétrica de alimentação (Q_v), para $C_{NaCl} = 10000$ mg L⁻¹ e H = 0,4150 m.

O aumento da taxa de remoção devido à densidade de corrente (Figura 5.4) ocorre em virtude da quantidade de bolhas que aumenta com a intensidade de corrente elétrica (Dimoglo et al., 2004), e a sua redução em função do aumento da vazão é resultado do fluxo turbulento no meio fluido do cilindro interno do reator, no sentido contrário ao fluxo de bolhas de gás, o que acarreta um maior espalhamento das bolhas geradas, a redução da área ativa do conjunto de bolhas que ascendem e, por consequência, da eficiência de remoção de óleo.

Na Figura 5.5, onde se apresenta a taxa de remoção em função da densidade de corrente elétrica e da altura de alimentação, observa-se, mais uma vez, que a taxa de remoção aumenta com a densidade de corrente, e que é reduzida com a diminuição da altura de alimentação. O efeito da densidade de corrente na taxa de remoção está associado ao aumento na quantidade de bolhas, principalmente de hidrogênio, como já foi mencionado nas análises das Figuras 5.3 e 5.4.



Figura 5.5. Superfície de resposta da taxa de remoção (*TR*) em função da densidade de corrente elétrica (j_e) e da altura de alimentação (*H*), para $C_{NaCl} = 10000 \text{ mg L}^{-1}$ e $Q_v = 0,0450 \text{ m}^3$.

O efeito da altura em reduzir a taxa de remoção (Figura 5.5) ocorre, uma vez que, quanto menor a altura de alimentação, a agitação ou turbulência causada pelo fluxo de alimentação ocorre mais próxima dos eletrodos, no local onde as bolhas são geradas. Com isso, as bolhas de gás são espalhadas antes do contato e adsorção entre estas e as gotículas de óleo, o que ocasiona a redução na eficiência de remoção.

A superfície de resposta da taxa de remoção em função da concentração de cloreto de sódio e da vazão volumétrica está apresentada na Figura 5.6.



Figura 5.6. Superfície de resposta da taxa de remoção (*TR*) em função da concentração de cloreto de sódio (C_{NaCl}) e da vazão volumétrica de alimentação (Q_v), para $j_e = 200,0$ A m⁻² e H = 0,4150 m.

Nota-se na Figura 5.6 que, neste caso, a concentração de NaCl praticamente não exerce nenhum efeito na taxa de remoção, quando a densidade de corrente é mantida no ponto central, o que reforça a hipótese discutida na superfície de resposta apresentada na Figura 5.3, com relação ao efeito causado pelo aumento na produção de cloro. Já a vazão volumétrica diminui a taxa de remoção, pela mesma razão discutida na superfície de resposta da Figura 5.4.

Na Figura 5.7 encontra-se apresentada a taxa de remoção em função da vazão volumétrica e da altura de alimentação.



Figura 5.7. Superfície de resposta da taxa de remoção (*TR*) em função da vazão volumétrica de alimentação (Q_v) e da altura de alimentação (*H*), para $j_e = 200,0$ A m⁻² e $C_{NaCl} = 10000$ mg L⁻¹.

Observa-se, na Figura 5.7, que a taxa de remoção aumenta com a redução da vazão e com o aumento da altura de alimentação, principalmente para os menores valores da vazão e maiores valores da altura de alimentação, a partir do ponto central.

Como já discutido anteriormente, a redução da vazão diminui a turbulência do fluxo de alimentação no cilindro central do reator e, quanto maior a altura, maior a distância do ponto onde a perturbação do fluxo e espalhamento de bolhas ocorre, o que aumenta a taxa de remoção.

5.1.1.3.1. Superfícies de resposta otimizadas para a taxa de remoção

Na Figura 5.8 encontra-se apresentada a superfície de resposta otimizada com a taxa de remoção em função da densidade de corrente elétrica e da vazão volumétrica, com a concentração de cloreto de sódio fixada no valor mínimo (5000 mg L^{-1}) e a altura de alimentação no ponto central (0,4150 m).



Figura 5.8. Superfície de resposta otimizada da taxa de remoção (*TR*) em função da densidade de corrente elétrica (j_e) e da vazão volumétrica de alimentação (Q_v), para $C_{NaCl} = 5000 \text{ mg L}^{-1}$ e H = 0,4150 m.

Observando-se a Figura 5.8, nota-se que a taxa de remoção aumenta linearmente com o aumento da densidade de corrente quando a concentração de cloreto é fixada no valor mínimo (5000 mg L^{-1}) e a altura de alimentação no ponto central (0,4150 m), constando-se o que foi observado na superfície de resposta apresentada na Figura 5.3, Item 5.1.1.3, deste Capítulo.

A superfície de resposta otimizada com a taxa de remoção em função da concentração de cloreto de sódio e da vazão volumétrica, com a densidade de corrente

elétrica fixada no valor mínimo (150,0 A m⁻²) e a altura de alimentação no ponto central (0,4150 m), está apresentada na Figura 5.9.



Figura 5.9. Superfície de resposta otimizada da taxa de remoção (*TR*) em função da concentração de cloreto de sódio (C_{NaCl}) e da vazão volumétrica de alimentação (Q_v), para $j_e = 150,0 \text{ A m}^{-2}$ e H = 0,4150 m.

Na Figura 5.9 verifica-se um aumento linear da taxa de remoção com a concentração de cloreto de sódio, quando a densidade de corrente é fixada no valor mínimo $(150,0 \text{ A m}^{-2})$ e a altura de alimentação no ponto central (0,4150 m), como foi observado na Figura 5.3, Item 5.1.1.3, deste Capítulo.

Com a análise das superfícies de resposta apresentadas nas Figuras 5.8 e 5.9, constata-se a interpretação e discussão fenomenológica realizada anteriormente na superfície de resposta apresentada na Figura 5.3 (Item 5.1.1.3, deste Capítulo), relativa ao efeito da densidade de corrente e da concentração de cloreto de sódio na taxa de remoção, com a altura de alimentação fixada no ponto central. O efeito da vazão volumétrica em reduzir a taxa de remoção (Figuras 5.8 e 5.9) já foi discutido nas Figuras 5.4, 5.6 e 5.7 (Item 5.1.1.3, deste Capítulo).

Nas Figuras 5.10 e 5.11 apresentam-se, respectivamente, as superfícies de resposta otimizadas para as duas condições experimentais mais favoráveis observadas para a taxa de remoção de óleo na emulsão sintética, de acordo com a análise e discussão das superfícies de resposta apresentadas no Item 5.1.1.3, deste Capítulo (Figuras de 5.3 a 5.7), que são:

1 - menor concentração de NaCl (5000 mg L⁻¹), maior altura de alimentação (H = 0,5750 m), e aumento da densidade de corrente (Figura 5.10) para o menor valor da vazão volumétrica;

2 - menor densidade de corrente elétrica (150,0 A m⁻²), maior altura de alimentação (H = 0,5750 m) e aumento na concentração de NaCl (Figura 5.11) para a menor vazão.

Para as duas condições experimentais citadas, o comportamento fenomenológico da vazão volumétrica é o mesmo, por isso nas superfícies de resposta, para os dois casos, apresentam-se a taxa de remoção em função da densidade de corrente (Figura 5.10), ou da concentração de cloreto de sódio (Figura 5.11), e da vazão volumétrica.



Figura 5.10. Superfície de resposta otimizada da taxa de remoção (*TR*) em função da densidade de corrente elétrica (j_e) e da vazão volumétrica de alimentação (Q_v), para $C_{NaCl} = 5000 \text{ mg L}^{-1}$ e H = 0,5750 m.



Figura 5.11. Superfície de resposta otimizada da taxa de remoção (*TR*) em função da concentração de cloreto de sódio (C_{NaCl}) e da vazão volumétrica de alimentação (Q_v), para $j_e = 150,0 \text{ A m}^{-2}$ e H = 0,5750 m.

Analisando-se as Figuras 5.10 e 5.11, observa-se que a taxa de remoção máxima obtida é de 84,00% e 87,00%, respectivamente, sendo o maior valor encontrado com o aumento da concentração de cloreto de sódio e não da densidade de corrente, como foi verificado na Figura 5.3 (Item 5.1.1.3, deste Capítulo) e nas Figuras 5.8 e 5.9 (Item 5.1.1.3.1, deste Capítulo).

Vale ressaltar que nas superfícies de resposta apresentadas nas Figuras 5.3, 5.8 e 5.9, a altura de alimentação estava fixada no ponto central, enquanto que nas Figuras 5.10 e 5.11 esta variável está fixa no valor máximo, ou seja, o aumento da altura de alimentação reduziu levemente a taxa de remoção de 86,00% (Figuras 5.3 e 5.8) para cerca de 84,00% (Figura 5.10), e maximizou o efeito da concentração de cloreto de sódio, que aumentou a taxa de remoção de aproximadamente 77,00% (Figura 5.9) para 87,00% (Figura 5.11).

A pequena redução da taxa de remoção com o aumento da densidade de corrente para a maior altura de alimentação pode ter ocorrido em virtude do efeito da interação $(j_e.H)$, que apesar de não ter efeito significativo, reduz a taxa de remoção, como pôde ser observado no modelo de primeira ordem obtido para esta resposta, apresentado na Equação 5.1, Item 5.1.1.1, deste Capítulo. Por isso a redução foi de apenas 2,00%, porque foi resultante do efeito de uma interação não significativa e não de um efeito principal, que poderia, dependendo da sua contribuição na resposta, apresentar maior ou menor efeito na taxa de remoção.

Observou-se nas Figuras 5.3 e 5.9 que o aumento da concentração de NaCl, para a altura no ponto central (0,4150 m) e a densidade de corrente fixada no valor mínimo (150,0 A m⁻²), aumentou a taxa de remoção até 74,00 e 77,00%, respectivamente. Entretanto, o aumento da taxa de remoção de 77,00% (Figura 5.9) para 87,00% (Figura 5.11) com o aumento da concentração de cloreto de sódio, e da altura de alimentação de 0,4150 m para 0,5750 m, está relacionado, provavelmente, ao efeito do espalhamento das bolhas de cloro no ponto de alimentação, que proporciona uma maior probabilidade de contato entre as bolhas, e consequentemente a coalescência destas, o que afeta a taxa de remoção.

Sendo assim, na altura central, a coalescência e o espalhamento promovem uma maior redução na taxa de remoção, uma vez que as bolhas só percorreram metade da altura da coluna de flotação, por isso foi obtida uma menor taxa de remoção de óleo para a altura no ponto central.

Para o caso da maior altura, os fenômenos da coalêscencia e do espalhamento das bolhas também ocorrem, porém estas já têm percorrido praticamente toda a altura da coluna de flotação e realizado a remoção do óleo, resultando numa maior eficiência.

Outra provável razão para o aumento da taxa de remoção de óleo com a concentração de NaCl, na maior altura, está relacionada à interação (C_{NaCl} .H), que aumenta a taxa de remoção e é estatisticamente significativa, como observado no modelo apresentado na Equação 5.1, Item 5.1.1.1, deste Capítulo.

Com relação à vazão volumétrica, nota-se nas Figuras 5.8 e 5.10, que, com o aumento da altura de alimentação de 0,4150 m para 0,5750 m, a redução da vazão aumenta em cerca de 3,00% e 7,00% a taxa de remoção, respectivamente, quando a densidade de corrente aumenta. Como visto anteriormente no modelo de primeira ordem, apresentado na Equação 5.1, Item 5.1.1.1, e no Item 5.1.1.3, deste Capítulo, o aumento da altura de alimentação e a redução da vazão, maximizam a taxa de remoção. Já os efeitos das interações $Q_v.H$ e $j_e.H$, verificados na Equação 5.1, Item 5.1.1.1, deste Capítulo, que reduzem a taxa de remoção, são bem inferiores aos efeitos principais destas variáveis, por isso praticamente não influem na taxa de remoção.

Ainda com relação à vazão, observa-se nas Figuras 5.9 e 5.11 que, com o aumento da altura de alimentação de 0,4150 m para 0,5750 m, a redução da vazão volumétrica aumenta a taxa de remoção em 7,00% e 10,00%, respectivamente, quando a concentração de cloreto de sódio também aumenta. Isso pode ser explicado pelo efeito da altura associado à vazão no espalhamento e coalescência das bolhas de cloro quando a concentração de cloreto de sódio é aumentada, em que a menor vazão, para uma maior altura de alimentação, promove menor coalescência das bolhas e, consequentemente, maior remoção de óleo, como observado na Equação 5.1, Item 5.1.1.1, deste Capítulo. Mais uma vez, o efeito da interação $Q_{\nu}.H$, que reduz a taxa de remoção, não deve ser considerado nesta discussão, por este ser bem inferior aos efeitos principais destas variáveis, como observado na Equação 5.1, Item 5.1.1.1, deste Capítulo.

A superfície de resposta otimizada, na qual se apresenta a taxa de remoção em função da densidade de corrente elétrica e da concentração de cloreto de sódio, para a maior altura de alimentação (0,5750 m) e menor vazão volumétrica (0,0348 m³ h⁻¹), onde se verificam os efeitos da densidade de corrente e da concentração de cloreto de sódio na taxa de remoção, observados nas Figuras 5.10 e 5.11, está apresentada na Figura 5.12.



Figura 5.12. Superfície de resposta otimizada da taxa de remoção (*TR*) em função da densidade de corrente elétrica (j_e) e da concentração de cloreto de sódio (C_{NaCl}), para $Q_v = 0,0348 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ e H = 0,5750 m.

De acordo com a Figura 5.12, verifica-se que a melhor condição experimental, dentro das condições experimentais deste trabalho, que possibilita uma maior taxa de remoção, pode ser obtida com o aumento da concentração de NaCl para a densidade de corrente fixada no valor mínimo (150,0 A m⁻²), e a segunda melhor, com o aumento da densidade de corrente e a concentração de NaCl no menor valor (5000 mg L⁻¹), sendo as duas condições otimizadas para a maior altura de alimentação (0,5750 m) e menor vazão volumétrica (0,0348 m³ h⁻¹).

Esta análise já foi parcialmente discutida na superfície de resposta da Figura 5.3 (Item 5.1.1.3, deste Capítulo), porém, com a altura de alimentação e a vazão volumétrica de alimentação fixadas no ponto central (H = 0,4150 m e $Q_v = 0,0450$ m³ h⁻¹), na qual se concluiu que, nesta condição experimental, o aumento da densidade de corrente proporcionava uma taxa de remoção bem maior que o aumento da concentração de NaCl.

A partir da discussão das superfícies de resposta otimizadas, apresentadas nas Figuras 5.10, 5.11 e 5.12, conclui-se que a melhor condição experimental é o aumento da concentração de cloreto de sódio, para a menor densidade de corrente (150,0 A m⁻²), com a altura de alimentação no valor máximo (0,5750 m) e a vazão volumétrica no menor valor (0,0348 m³ h⁻¹). Este resultado está de acordo com Nascimento (2003), que ao estudar o processo de eletroflotação, concluiu que a taxa de remoção de óleo foi fortemente aumentada pela concentração de NaCl.

Como a taxa de remoção é apenas 3,00% menor para a condição experimental em que se aumenta a densidade de corrente, com a concentração de cloreto de sódio fixa em seu valor mínimo, esta condição experimental também pode ser adotada, porém, a primeira condição, além de proporcionar maior taxa de remoção, é menos dispendiosa, uma vez que, aumentar a concentração de NaCl apresenta um custo bem menor que aumentar a densidade de corrente, como mencionado por Nascimento (2003).

De acordo com Queiroz et al. (1998), pode-se adicionar cloreto de sódio no efluente tratado no processo de eletroflotação, porém, isso deve ser feito de acordo com a concentração de cloreto de sódio da fonte onde o efluente tratado será depositado. No caso deste trabalho deve-se considerar também a quantidade de cloro produzida de acordo com a relação entre a quantidade de cloreto e a densidade de corrente aplicada.

Vale ressaltar que, como a redução da vazão volumétrica aumentou em cerca de 7,00% a taxa de remoção, quando a densidade de corrente foi aumentada (Figura 5.10) dentro da faixa experimental estudada, pode-se optar pelo valor da vazão no ponto central, dependendo da concentração final de óleo a ser obtida no tratamento do efluente, uma vez que, neste caso haveria uma redução de aproximadamente 3,50% da taxa de remoção, no entanto, para um maior volume de efluente tratado no mesmo tempo de eletrólise. Essa colocação é válida, caso a segunda melhor condição experimental seja adotada, na qual a concentração de cloreto de sódio é mantida fixa.

Para a melhor condição experimental, em que se aumenta a concentração de cloreto de sódio, a menor vazão é a mais indicada, devido ao aumento de 10,00% na taxa de remoção com a redução da vazão (Figura 5.11), na faixa de vazão estudada, uma vez que, a opção de trabalhar com a vazão no ponto central promoveria uma redução considerável, em torno de 5,00%, no índice de remoção de óleo.

Assim como para qualquer projeto de engenharia, a opção pela condição operacional dependerá, entre outros aspectos, de uma análise de custos, condições técnicas, operacionais, sociais e ambientais.

A influência da concentração de cloreto de sódio em aumentar a taxa de remoção está de acordo com o observado no estudo das bolhas de gás, no Capítulo I, onde se
concluiu que o aumento na concentração de cloreto de sódio proporcionou uma redução no diâmetro de bolhas, e, consequentemente, na probabilidade de coalescência destas, aumentando a eficiência de separação óleo-água no processo de eletroflotação. Entretanto, é importante lembrar que esta afirmação é válida até determinados valores de densidade de corrente elétrica, que no caso específico deste trabalho, a densidade de corrente elétrica mais indicada é de 150,0 A m⁻².

5.1.2. Avaliação dos resultados estatísticos para o consumo energético

5.1.2.1. Análise de variância

A análise de variância (ANOVA) para a regressão dos valores experimentais, que foi utilizada na avaliação do modelo empírico obtido para o consumo energético em função das variáveis independentes, para um nível de confiança de 95,00%, encontra-se apresentada na Tabela 5.4.

Análise Estatística	CE
% de variância explicada	99,84
Coeficiente de correlação	0,9992
Teste F calculado	442,15
Teste F tabelado com 95,00% de confiança	2,42
F calculado/F tabelado	182,71

Tabela 5.4. Análise de variância (ANOVA) para o consumo energético.

De acordo com a Tabela 5.4, a variância explicada, que indica a qualidade do ajuste do modelo aos dados observados, é igual a 99,84%, o que confirma um ótimo ajuste do modelo, e o coeficiente de correlação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo empírico obtido para o consumo energético é 99,92%.

Com relação ao teste F, a relação $F_{calculado}/F_{tabelado}$ é 182,71, o que significa que o modelo empírico de primeira ordem encontrado para o consumo energético, apresentado na Equação 5.2, é estatisticamente significativo e "altamente" preditivo, uma vez que a relação $F_{calculado}/F_{tabelado}$ é muito maior que 5,0 (Barros Neto et al., 1996).

Na Equação 5.2 está apresentado o modelo empírico de primeira ordem, com os valores codificados e variáveis normalizadas, obtido a partir da regressão dos dados experimentais para o consumo energético em função das variáveis independentes (densidade de corrente elétrica, concentração de cloreto de sódio, vazão volumétrica e altura de alimentação do reator) e suas respectivas interações.

 $CE = 0,9746* + 0,2890* j_e + 0,0074C_{NaCl} - 0,2233*Q_v + 0,0023H + 0,0029j_e.C_{NaCl} - 0,0640* j_e.Q_v - 0,0023j_e.H - 0,0046C_{NaCl}.Q_v + 0,0020C_{NaCl}.H - 0,0035Q_v.H$ (5.2)

Na Equação 5.2, verifica-se que a média dos valores observados, a densidade de corrente elétrica, a vazão volumétrica e a interação $j_e.Q_v$ (valores com asterisco e em negrito) apresentam efeito significativo no consumo energético, em que a maior influência é observada para a densidade de corrente elétrica, constatando-se que esta variável é a que mais influencia no consumo energético no processo de eletroflotação.

5.1.2.2. Estudo dos efeitos das variáveis independentes e suas interações sobre o consumo energético

Na Figura 5.13 apresenta-se o gráfico de pareto, obtido de acordo com o teste "t", no qual se encontram os valores dos efeitos das variáveis independentes e suas interações sobre o consumo energético.



Figura 5.13. Gráfico de pareto com os efeitos estimados das variáveis independentes e suas interações sobre o consumo energético.

Na Figura 5.13 confirma-se que a densidade de corrente elétrica, a vazão volumétrica e a interação $j_e Q_v$ apresentam efeito estatisticamente significativo no modelo empírico de primeira ordem encontrado para o consumo energético (Equação 5.2).

Os valores dos efeitos com sinais positivos para as variáveis independentes e suas interações indicam que ocorre um aumento do consumo energético quando estas variáveis têm seus valores aumentados do menor (-1) para o maior nível (+1), enquanto que os valores com sinais negativos para as demais variáveis e interações indicam uma redução no consumo energético quando os níveis variam do menor (-1) para o maior (+1) valor, na faixa de valores estudada.

A análise fenomenológica referente ao efeito das variáveis independentes e suas interações sobre o consumo energético encontra-se apresentada no Item 5.1.2.3, deste Capítulo.

Os valores médios, os efeitos estimados das variáveis independentes e de suas interações sobre o consumo energético são apresentados na Tabela 5.5.

Variávais independentes / Interceñes	CE		
variaveis independentes / interações	$(kWh m^{-3})$		
Média	0,9746*		
j_e	0,5780*		
$C_{\scriptscriptstyle Nacl}$	0,0149		
$Q_{ m v}$	-0,4467*		
Н	0,0045		
$j_e.C_{\it Nacl}$	0,0058		
$j_e \cdot Q_v$	-0,1281*		
j _e .H	-0,0045		
$C_{Nacl}.Q_{v}$	-0,0092		
$C_{\scriptscriptstyle Nacl}$. H	0,0041		
$Q_{v}.H$	-0,0069		

Tabela 5.5. Valores médios e efeitos das variáveis independentes e suas interações sobre o consumo energético.

Na Tabela 5.5 comprova-se o efeito estatisticamente significativo da média, da densidade de corrente, da vazão volumétrica e da interação $j_e.Q_v$ (valores com asterisco e em negrito) no consumo energético, em que a densidade de corrente é a variável que apresenta o maior efeito sobre o consumo energético, não sendo observado efeito significativo para as variáveis C_{Nacl} e H, bem como para as outras interações.

A relação entre os dados experimentais e os valores preditos pelo modelo empírico encontrado para o consumo energético está apresentada na Figura 5.14, em que se obteve uma variância explicada igual a 99,84 % e um coeficiente de correlação de 99,92%.



Figura 5.14. Relação entre os valores observados e preditos para o consumo energético.

5.1.2.3. Superfícies de resposta para o consumo energético

Nas Figuras de 5.15 a 5.19 são apresentadas as superfícies de resposta obtidas para o consumo energético em função das variáveis independentes: densidade de corrente elétrica, concentração de cloreto de sódio, altura de alimentação e vazão volumétrica de alimentação. Para cada superfície é apresentada a variação da taxa de remoção em função de duas variáveis independentes, com as demais mantidas no ponto central.



Figura 5.15. Superfície de resposta do consumo energético (*CE*) em função da densidade de corrente elétrica (j_e) e da concentração de cloreto de sódio (C_{NaCl}), para $Q_v = 0,0450$ m³ h⁻¹ e H = 0,4150 m.

Observa-se na Figura 5.15 que o consumo energético é fortemente influenciado pela densidade de corrente elétrica. O aumento do consumo energético com a densidade de corrente ocorre em virtude da diferença de potencial na célula eletroquímica que aumenta com a intensidade de corrente elétrica, como observado em alguns trabalhos encontrados na literatura (Hosny, 1996; Nascimento, 2003; Dimoglo et al., 2004; Ben Mansour e Chalbi, 2006).

Ainda na Figura 5.15 nota-se que o consumo energético é levemente aumentado com a concentração de cloreto de sódio, como foi observado na Equação 5.2 e na Figura 5.13.

De acordo com os valores de densidade e viscosidade dinâmica, encontrados para a solução de cloreto de sódio (Tabela 5.1, Item 5.1, Capítulo I), nas concentrações de 5000, 10000 e 15000 mg L⁻¹, houve um leve aumento destes parâmetros com a concentração de NaCl. Teoricamente, o aumento da concentração de NaCl aumenta a condutividade elétrica do meio líquido, reduz a diferença de potencial, e consequentemente o consumo

energético, como observado por Nascimento (2003). Porém, os demais componentes presentes na emulsão e, principalmente, a produção em excesso de bolhas de cloro, podem ter aumentado a resistência elétrica do meio, contribuindo assim para o aumento do consumo energético, observado na Figura 5.15.

No trabalho de Nascimento (2003) não houve influência da concentração inicial de óleo e do agente floculante, componentes da emulsão, no consumo energético, que variou de 1,96 kWh m⁻³ a 1,98 kWh m⁻³.



Figura 5.16. Superfície de resposta do consumo energético (*CE*) em função da densidade de corrente elétrica (j_e) e da vazão volumétrica de alimentação (Q_v), para $C_{NaCl} = 10000$ mg L⁻¹ e H = 0.4150 m.

Na Figura 5.16 verifica-se mais uma vez o efeito da densidade de corrente elétrica no aumento do consumo energético, e que este aumenta com a redução da vazão volumétrica, principalmente para os valores de densidade de corrente acima do ponto central, o que confirma os resultados observados anteriormente para os efeitos estatisticamente significativos destas duas variáveis e também da interação entre elas (Equação 5.2, Tabela 5.5 e Figura 5.13).

Esse resultado indica que a vazão volumétrica é uma variável importante a ser controlada no processo de eletroflotação, uma vez que seu efeito está diretamente relacionado ao consumo energético.

Santos et al. (2007), que estudaram o processo de eletroflotação aplicado para o tratamento de efluentes sintéticos da indústria do petróleo, verificaram que o processo poderia ser otimizado a partir do controle da vazão volumétrica.



Figura 5.17. Superfície de resposta do consumo energético (*CE*) em função da densidade de corrente elétrica (j_e) e da altura de alimentação (*H*), para $C_{NaCl} = 10000 \text{ mg L}^{-1} \text{ e } Q_v = 0,0450 \text{ m}^3$.

De acordo com a superfície de resposta do consumo energético apresentada na Figura 5.17, a altura de alimentação não apresenta nenhum efeito no consumo energético que é mais uma vez influenciado apenas pela densidade de corrente. Isso significa que a perturbação causada pela altura de alimentação no fluido dentro do cilindro interno do reator não apresentou interferência no meio fluido, o que não afetou a resistência elétrica do meio e, por consequência, não afetou o consumo energético.



Figura 5.18. Superfície de resposta do consumo energético (*CE*) em função da concentração de cloreto de sódio (C_{NaCl}) e da vazão volumétrica de alimentação (Q_v), para $j_e = 200,0 \text{ A m}^{-2}$ e H = 0,4150 m.

Na Figura 5.18 nota-se mais uma vez que o consumo energético aumenta fortemente com a redução da vazão volumétrica e é pouco influenciado pela concentração de NaCl, como observado na Figura 5.15. Porém, o valor máximo do consumo energético para a vazão volumétrica neste caso é de 1,28 kWh m⁻³, valor menor que o observado na superfície de resposta apresentada na Figura 5.15, que foi de 1,33 kWh m⁻³.

A superfície de resposta com o consumo energético em função da vazão volumétrica e da altura de alimentação é apresentada na Figura 5.19.



Figura 5.19. Superfície de resposta do consumo energético (*CE*) em função da vazão volumétrica de alimentação (Q_v) e da altura de alimentação (*H*), para $j_e = 200,0$ A m⁻² e $C_{NaCl} = 10000$ mg L⁻¹.

Observa-se na Figura 5.19 que a altura de alimentação não apresenta nenhuma influência no consumo energético, que mais uma vez é reduzido com o aumento da vazão volumétrica, pelas razões discutidas anteriormente na Figura 5.16.

5.2. Resultados obtidos para a emulsão real

Na Tabela 5.6 encontram-se apresentados todos os experimentos realizados para a emulsão real com os valores das variáveis independentes e os respectivos resultados obtidos para a taxa de remoção (*TR*), constante cinética de remoção (k_2^{\prime}), taxa constante de remoção (k), tempo médio de meia vida ($t_{e(1/2)}$) e consumo energético (*CE*).

Tabela 5.6. Resultados obtidos para *TR*, k_2 , k, $t_{e^{(1/2)}}$ e *CE* no processo de eletroflotação com a emulsão real em 180,0 min de eletrólise.

Experimentos	Variáveis estudadas		Respostas					
Experimentos	j_e	Q_{v}	Н	TR	k_2	k	$t_{e(1/2)}$	CE
1	100,0	0,0450	0,5750	76,92	23,74	51,49	3,24	0,4194
2	150,0	0,0450	0,5750	81,37	39,65	86,00	2,47	0,6865
3	200,0	0,0450	0,5750	81,52	44,40	96,29	2,45	1,0022
4	250,0	0,0450	0,5750	81,82	63,13	136,91	2,40	1,3465
5	300,0	0,0450	0,5750	86,96	89,46	194,00	1,62	1,8467
6	300,0	0,0450	0,2600	80,68	43,94	95,30	2,59	1,8400
7	300,0	0,0450	0,4150	81,08	53,62	116,29	2,52	1,8167
8	300,0	0,0450	0,5750	86,96	89,46	194,00	1,62	1,8467
9	300,0	0,0348	0,5750	85,42	56,49	122,51	1,84	2,4138
10	300,0	0,0450	0,5750	82,22	47,58	103,19	2,34	1,8467
11	300,0	0,0552	0,5750	83,33	55,12	119,52	2,16	1,4348
12*	300,0	0,0450	0,5750	71,43	165,34	358,56	4,32	1,7933

* O Experimento 12 foi realizado para o efluente do emissário.

Em que:

 j_e - densidade de corrente elétrica, A m⁻²;

 Q_v - vazão volumétrica, m³ h⁻¹;

H - altura de alimentação, m;

TR - taxa de remoção de óleo, %;

 k_2' - constante cinética de remoção do modelo de segunda ordem, 10^{-10} m³ mg⁻¹ s⁻¹;

k - taxa constante de remoção, 10^{-10} m³ mg⁻¹ m s⁻¹;

 $t_{e(1/2)}$ - tempo médio de meia vida, 10³ s;

CE - consumo energético, kWh m⁻³.

Todos os dados experimentais e calculados, obtidos para a emulsão real, encontram-se apresentados no Item I.2, Apêndice III.

De acordo com os dados da Tabela 5.6, a taxa de remoção varia de 76,92 a 86,96% e o consumo energético de 0,4194 a 2,4138 kWh m⁻³ (Experimentos de 1 a 11), para o efluente proveniente do TRE (Terminal de Recebimento de Efluentes), dentro da faixa experimental estudada neste trabalho. O maior índice de remoção é observado para a condição experimental em que $j_e = 300,0$ A m⁻², $Q_v = 0,0450$ m³ h⁻¹ e H = 0,5750 m, com $C_{NaCl} = 1000$ mg L⁻¹ (Experimentos 5 e 8), para um consumo energético equivalente de 1,8467 kWh m⁻³.

Para o efluente do emissário (Experimento 12), a taxa de remoção é de 71,43% e o consumo energético correspondente de 1,7933 kWh m⁻³, para o tempo total de 180,0 min, em que a concentração inicial foi reduzida de 14,0 mg L⁻¹ para 4,0 mg L⁻¹ (Tabela I.2.2, Item I.2.2, Apêndice III) Porém, como será apresentado posteriormente, a taxa de remoção para o efluente do emissário chegou a atingir cerca de 79,00 %, o equivalente a uma redução de 14,0 mg L⁻¹ para 3,0 mg L⁻¹, em apenas 120,0 min de eletrólise (Tabela I.2.2, Item I.2.2, Apêndice III).

5.2.1. Análise dos resultados obtidos para as variáveis estudadas com a emulsão real

5.2.1.1. Taxa de remoção

Nas Figuras 5.20, 5.21 e 5.22 estão apresentados os valores da taxa de remoção em função das variáveis independentes, densidade de corrente elétrica, altura de alimentação e vazão volumétrica, respectivamente, para uma concentração de cloreto de sódio constante de aproximadamente 1000 mg L⁻¹. Para cada caso é apresentada a variação da taxa de remoção em função de cada variável independente, sendo as demais mantidas constantes na condição experimental mais satisfatória.



Figura 5.20. Taxa de remoção (*TR*) em função da densidade de corrente elétrica (j_e), para $Q_v = 0.0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, $H = 0.5750 \text{ m} \text{ e } C_{NaCl} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$.

Observa-se na Figura 5.20 que a taxa de remoção aumenta linearmente com a densidade de corrente de eletrólise, variando de 76,92% a 86,96%, dentro da faixa de densidade de corrente estudada. Como já discutido anteriormente, este aumento está relacionado à elevação da quantidade de bolhas de gases produzidas, principalmente de hidrogênio, que aumenta com a densidade de corrente elétrica (Nascimento, 2003; Dimoglo et al., 2004; Ben Mansour e Chalbi, 2006).

Considerando-se que a concentração de cloreto de sódio permaneceu constante para todos os experimentos, a cinética de remoção de óleo deu-se, possivelmente, neste caso, apenas pelo efeito da densidade de corrente. É interessante ressaltar que, para os valores de densidade de corrente acima de 150,0 A m⁻², a eficiência de remoção está acima de 81,30%, o equivalente a uma concentração final do efluente bem abaixo de 29,0 mg L⁻¹, valor médio mensal permitido pela Resolução 393 do CONAMA (2007), para todos os experimentos (Tabela I.2.2, Item I.2.2, Apêndice III), atingindo 9,0 mg L⁻¹ para a maior taxa de remoção, 86,96%, como pode ser observado nas Figuras 5.47 e 5.53, Item 5.2.2, deste Capítulo, e na Tabela I.2.2, Item I.2.2, Apêndice III.

Nota-se ainda que, no intervalo de 150,0 a 250,0 A m⁻², que foi a faixa de valores da densidade de corrente elétrica estudada com a emulsão sintética, a eficiência de remoção é aproximadamente a mesma, em torno de 82,00%, e relativamente maior que os

índices de remoção encontrados para a emulsão sintética, o que indica uma maior eficiência do sistema de tratamento em estudo no tratamento da emulsão real.

De acordo com Queiroz et al. (1998), os efluentes petroquímicos possuem em sua composição hidrocarbonetos, fenóis, sulfetos e outros íons dissolvidos, como cálcio, magnésio e bário, que contribuem para a deposição de incrustação nos eletrodos durante o processo.

Contudo, vale ressaltar que o nível de incrustação nos eletrodos, causado pelos componentes da emulsão real (Item I.2, Apêndice IV) não afetou, de forma significante, a taxa de remoção no tempo de eletrólise estudado e dentro das condições estudadas neste trabalho, uma vez que os eletrodos eram limpos entre os experimentos e não foi observado redução no desempenho do processo.



Figura 5.21. Taxa de remoção (*TR*) em função da altura de alimentação (*H*), para $j_e = 300 \text{ Am}^{-2}$, $Q_v = 0.0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ e $C_{NaCl} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$.

Na Figura 5.21 verifica-se que a taxa de remoção aumenta linearmente com a altura de alimentação, em que os valores variam entre 80,00 e 87,00%. Este efeito da altura na taxa de remoção foi semelhante ao observado no estudo com a emulsão sintética.

Como já discutido anteriormente (Item 5.1.1.3, deste Capítulo), o ponto ou posição onde ocorre a entrada do fluxo de alimentação, na coluna de flotação do reator, que caracteriza a altura de alimentação, influencia a taxa de remoção promovendo sua redução

Tese de Doutorado em Engenharia de Processos - Fevereiro - 2009 José Cleidimário Araújo Leite 226

à medida que se reduz a altura de alimentação, já que, a turbulência no fluxo de bolhas passa a ocorrer mais próxima aos eletrodos, e "espalha" o volume de bolhas produzidas, antes que estas entrem em contato com as gotículas de óleo, diminuindo assim a área efetiva de remoção do conjunto de bolhas que ascendem na coluna de flotação e reduzindo a taxa de remoção.

Já para o caso da maior altura de alimentação, o espalhamento das bolhas ocorre no topo da coluna de flotação, onde o volume de bolhas já tem percorrido quase toda a altura da coluna e realizado a separação óleo-água. Neste ponto, também ocorre o espalhamento das gotículas de óleo já removidas do efluente. Porém, as gotículas ascendem para a superfície do reservatório de separação de fases por diferença de densidade, juntando-se ao volume de óleo concentrado na superfície do reservatório, que era posteriormente removido por raspagem.

Verifica-se ainda na Figura 5.21 que a variação da taxa de remoção entre a menor altura (0,2600 m) e a altura central (0,4150 m) é inferior a 1,00%, o que indica um efeito semelhante, em magnitude, de ambas na taxa de remoção e que a maior altura é a mais indicada para ser utilizada no reator eletroquímico "air lift" estudado, dentro das condições experimentais deste trabalho, para se obter maior eficiência de remoção no processo de eletroflotação.



Figura 5.22. Taxa de remoção (*TR*) em função da vazão volumétrica de alimentação (Q_v), para $j_e = 300 \text{ Am}^{-2}$, $H = 0,5750 \text{ m} \text{ e } C_{NaCl} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$.

De acordo com a Figura 5.22, a taxa de remoção praticamente não varia com a vazão volumétrica, sendo observado uma pequena tendência de redução da taxa de remoção com o aumento da vazão, como observado com a emulsão sintética, que apresentou uma redução na taxa de remoção com o aumento da vazão, na mesma faixa de valores estudada para a emulsão real.

Ainda na Figura 5.22, nota-se que a taxa de remoção variou cerca de 1,00% entre o valor central $(0,0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1})$ e o maior valor da vazão $(0,0552 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1})$, apresentando ainda uma diferença pouco maior que 2,00% entre o menor $(0,0348 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1})$ e o maior valor $(0,0552 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1})$. Isso justifica o uso da vazão intermediária para a aplicação do processo de eletroflotação no reator eletroquímico estudado, já que a taxa de remoção praticamente não variou com a vazão, dentro da faixa experimental deste estudo.

De acordo com Santos et al. (2007), o processo de eletroflotação pode ser otimizado pelo controle da vazão. Com isso, para um maior desempenho do processo de eletroflotação a vazão volumétrica deve ser definida em função de aspectos técnicos e operacionais, como por exemplo, o volume de efluente a ser tratado, a concentração de óleo no efluente e o consumo energético.

5.2.1.2. Constante cinética de remoção

Nas Figuras 5.23, 5.24 e 5.25 são apresentadas, respectivamente, as curvas da constante cinética de remoção em função da densidade de corrente elétrica, da altura de alimentação e da vazão volumétrica. Em cada gráfico, mostra-se a variação da constante cinética de remoção em função de uma variável independente com as demais mantidas constantes na condição experimental mais satisfatória (Tabela 5.6, Item 5.2, Capítulo III).



Figura 5.23. Constante cinética de remoção (k_2) em função da densidade de corrente elétrica (j_e) , para $Q_v = 0.0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, $H = 0.5750 \text{ m} \text{ e } C_{NaCl} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$.



Figura 5.24. Constante cinética de remoção (k_2) em função da altura de alimentação (H), para $j_e = 300 \text{ A m}^{-2}$, $Q_v = 0,0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ e $C_{NaCl} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$.



Figura 5.25. Constante cinética de remoção (k_2) em função da vazão volumétrica de alimentação (Q_v) , para $j_e = 300 \text{ Am}^{-2}$, $H = 0.5750 \text{ m} \text{ e} C_{NaCl} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$.

Observa-se na Figura 5.23 que a constante cinética de remoção aumenta linearmente com a densidade de corrente elétrica, como já observado para a taxa de remoção, já que o aumento na intensidade de corrente, e consequentemente na quantidade de bolhas produzidas, neste caso para uma concentração de cloreto de sódio constante, potencializa a cinética de remoção. Resultados fenomenológicos, semelhantes a este, foram obtidos por Leite et al. (2007 e 2008) para a constante cinética de remoção, ao estudarem o processo de eletroflotação aplicado na separação óleo-água em uma emulsão sintética.

O aumento linear da constante cinética de remoção com a altura de alimentação é verificado também na Figura 5.24. Esperava-se este comportamento, uma vez que o aumento da altura de alimentação propiciou uma maior remoção de óleo no efluente, como já visto anteriormente, aumentando assim a cinética de remoção de óleo. Leite et al. (2007 e 2008) observaram um efeito semelhante da altura de alimentação na constante cinética de remoção.

Na Figura 5.25, nota-se que a vazão volumétrica não apresentou efeito na constante cinética de remoção, para a faixa de valores estudada neste trabalho. Entretanto, para a escolha da vazão não se deve considerar apenas o efeito da constante cinética, mas também, outros aspectos como, por exemplo, o consumo de energia, o tempo de residência do efluente no reator, o volume do efluente tratado e a concentração de óleo no efluente.

5.2.1.3. Taxa constante de remoção

Os valores experimentais da taxa constante de remoção (k) em função da densidade de corrente elétrica, da altura de alimentação e da vazão volumétrica estão apresentados, respectivamente, nas Figuras 5.26, 5.27 e 5.28.



Figura 5.26. Taxa constante de remoção (k) em função da densidade de corrente elétrica (j_e) , para $Q_v = 0,0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, $H = 0,5750 \text{ m} \text{ e } C_{NaCl} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$.



Figura 5.27. Taxa constante de remoção (k) em função da altura de alimentação (H), para $j_e = 300 \text{ A m}^{-2}$, $Q_v = 0.0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ e $C_{NaCl} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$.



Figura 5.28. Taxa constante de remoção (k) em função da vazão volumétrica de alimentação (Q_v), para $j_e = 300 \text{ Am}^{-2}$, $H = 0,5750 \text{ m} \text{ e} C_{NaCl} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$.

Nas Figuras 5.26, 5.27 e 5.28, observa-se que a taxa constante de remoção apresentou um comportamento fenomenológico semelhante ao observado para a constante cinética de remoção, no que se refere aos efeitos da densidade de corrente, altura de alimentação e vazão volumétrica. Esse comportamento era esperado, uma vez que a constante cinética de remoção é diretamente proporcional à taxa constante de remoção. Porém, nesta variável considera-se ainda a contribuição da relação área-volume da célula eletroquímica, de acordo com a Equação 3.6, Item 3.1, deste Capítulo.

Ben Mansour e Chalbi (2006) estudaram o processo de eletroflotação para remoção de óleo em emulsões óleo-água e verificaram que a taxa constante de remoção aumentou com a densidade de corrente elétrica. Segundo estes autores, a taxa constante de remoção pode ser usada para representar a eficiência do processo.

5.2.1.4. Tempo médio de meia vida para redução da concentração de óleo

Nas Figuras 5.29, 5.30 e 5.31 encontram-se apresentados, respectivamente, os valores do tempo médio de meia vida para redução de 50,00% da concentração inicial de óleo em função da densidade de corrente elétrica, da altura de alimentação e da vazão volumétrica.



Figura 5.29. Tempo médio de meia vida $(t_{e^{(1/2)}})$ em função da densidade de corrente elétrica (j_e) , para $Q_v = 0,0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, $H = 0,5750 \text{ m} \text{ e } C_{NaCl} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$.



Figura 5.30. Tempo médio de meia vida $(t_{e(1/2)})$ em função da altura de alimentação (H), para $j_e = 300 \text{ A m}^{-2}$, $Q_v = 0,0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ e $C_{NaCl} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$.



Figura 5.31. Tempo médio de meia vida $(t_{e(1/2)})$ em função da vazão volumétrica de alimentação (Q_v) , para $j_e = 300$ A m⁻², H = 0,5750 m e $C_{NaCl} = 1000$ mg L⁻¹.

De acordo com as Figuras 5.29, 5.30 e 5.31, o tempo médio de meia vida é reduzido, apresentando uma tendência linear, com o aumento da densidade de corrente elétrica (Figura 5.29) e da altura de alimentação (Figura 5.30), e não é influenciado pela vazão volumétrica (Figura 5.31). Isso significa que o tempo necessário para reduzir a concentração inicial de óleo no efluente em 50,00%, dentro das condições experimentais deste trabalho, depende diretamente da densidade de corrente elétrica e da altura de alimentação, e independe da vazão volumétrica, mesmo para diferentes concentrações iniciais.

Por definição, a concentração inicial influencia diretamente no cálculo do tempo médio de meia vida, porém, para o caso deste estudo, os efeitos da densidade de corrente e da altura de alimentação foram mais relevantes, como observado nas Figuras 5.29 e 5.30, respectivamente.

Contudo, o efeito da concentração inicial passa a ser maior quando essa concentração aumenta ou quando os valores das variáveis independentes, que apresentam maior efeito na taxa de remoção diminuem, como por exemplo, a densidade de corrente. Isso pode ser observado ao comparar os valores calculados para o tempo médio de meia vida (Tabela 5.6, Item 5.2, deste Capítulo) com a redução da concentração de óleo em

função do tempo, que serão apresentados nas Figuras de 5.43 a 5.47 (Item 5.2.2.1, deste Capítulo).

Os resultados obtidos para o tempo médio de meia vida estão de acordo com os encontrados para a taxa de remoção de óleo, constante cinética de remoção e taxa constante de remoção, apresentados respectivamente nos Itens 5.2.1.1, 5.2.1.2 e 5.2.1.3, deste Capítulo.

5.2.1.5. Consumo energético

Os valores obtidos para o consumo energético, e para o respectivo potencial médio de célula, em função das variáveis independentes, densidade de corrente elétrica, altura de alimentação e vazão volumétrica, para a concentração de cloreto de sódio constante (1000 mg L⁻¹), encontram-se apresentados, respectivamente, nas Figuras de 5.32 a 5.37, onde se apresenta em cada gráfico a variação do consumo energético, e do potencial médio de célula, em função de uma das variáveis independentes, e as demais constantes na condição experimental mais favorável.



Figura 5.32. Consumo energético (*CE*) em função da densidade de corrente elétrica (j_e), para $Q_v = 0,0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, $H = 0,5750 \text{ m} \text{ e } C_{NaCl} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$.

Na Figura 5.32 observa-se que o consumo energético aumenta em escala linear com a densidade de corrente elétrica, variando de 0,4194 a 1,8467 kWh m³.

Considerando que a concentração de cloreto de sódio é constante, assim como a vazão volumétrica e a altura de alimentação, o efeito sobre o consumo energético, neste caso, deu-se possivelmente em função apenas da densidade de corrente elétrica e, consequentemente, do potencial de célula, como apresentado na Figura 5.33.



Figura 5.33. Potencial médio de célula (E_{med}) em função da densidade de corrente elétrica (j_e), para $Q_v = 0,0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, $H = 0,5750 \text{ m} \text{ e } C_{NaCl} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$.

O consumo energético pode ter sido influenciado ainda pela concentração inicial de óleo ou demais componentes do efluente (Queiroz et al., 1998), já que a concentração apresentou variação entre os experimentos (Tabela I.2.2, Item I.2.2, Apêndice III), o que pode ter afetado a diferença de potencial na célula, e com isso o consumo energético.

Nascimento (2003), ao estudar o processo de eletroflotação aplicado ao tratamento de emulsões óleo-água, não observou influência da concentração de óleo e do agente floculante no consumo energético.

Contudo, o efeito da intensidade de corrente elétrica é bem maior, caso tenha havido influência da concentração inicial de óleo ou demais componentes da emulsão, como por exemplo, sais, minerais, sedimentos, material orgânico, entre outros, no consumo energético.

Tese de Doutorado em Engenharia de Processos - Fevereiro - 2009 José Cleidimário Araújo Leite 236



Figura 5.34. Consumo energético (*CE*) em função da altura de alimentação (*H*), para j_e = 300 A m⁻², $Q_v = 0.0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ e } C_{NaCl} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 5.34, o consumo energético não é influenciado pela altura de alimentação, ficando em torno de 1,8300 kWh m³, para a faixa de altura estudada. Este comportamento é similar ao observado para o efeito da altura de alimentação no consumo energético no tratamento da emulsão sintética.

Seria possível a influência da altura de alimentação caso a turbulência ou agitação causada no meio fluido interferisse na resistência elétrica deste, na região próxima aos eletrodos, e consequentemente na diferença de potencial entre estes, e por fim no consumo energético, o que não foi observado, como pode ser visto na Figura 5.35, em que o potencial médio de célula (E_{med}) não varia com a altura de alimentação.



Figura 5.35. Potencial médio de célula (E_{med}) em função da altura de alimentação (H), para $j_e = 300 \text{ A m}^{-2}$, $Q_v = 0,0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ e $C_{NaCl} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$.

Analisando-se a Figura 5.35, na qual se apresenta a variação do potencial médio de célula em função da altura de alimentação, constata-se ainda que o consumo energético não é afetado pela composição da emulsão (óleo, graxas, sais, sedimentos, etc.) associada à altura de alimentação, já que o potencial não varia, para a densidade de corrente, vazão volumétrica e concentração de clorato de sódio, mantidas constantes. Neste caso, qualquer variação do potencial de célula seria possivelmente devido aos componentes presentes na emulsão óleo-água, que poderiam estar relacionados à altura de alimentação. Portanto, não se observou efeito da altura de alimentação em associação com os componentes da emulsão no potencial de célula e no consumo energético.



Figura 5.36. Consumo energético (*CE*) em função da vazão volumétrica de alimentação (Q_v) , para $j_e = 300$ A m⁻², H = 0,5750 m e $C_{NaCl} = 1000$ mg L⁻¹.

Na Figura 5.36 verifica-se que o consumo energético é reduzido linearmente com o aumento da vazão volumétrica, onde há uma redução de 2,4138 para 1,4348 kWh m³, na faixa de vazão estudada. Esse resultado já era esperado, uma vez que, de acordo com a Equação 4.2, Item 4.3.5, deste Capítulo, a vazão é inversamente proporcional ao consumo energético.

No entanto, considerando que a intensidade e a densidade de corrente elétrica são constantes, $I_e = 10,50$ A e $j_e = 300$ A m⁻², assim como a concentração de NaCl (1000 mg L⁻¹), houve ainda, provavelmente, uma influência da composição da emulsão, em virtude da variação da vazão volumétrica, para mesma altura de alimentação, em que, quanto menor a vazão, mais tempo os componentes presentes na emulsão permanecem no meio fluido, aumentando a resistência elétrica neste, o potencial médio de célula, e consequentemente o consumo energético.

O possível efeito dos componentes presentes na emulsão (Item I.2. Apêndice IV) pode ser observado no aumento do potencial médio de célula com a redução da vazão, apresentado na Figura 5.37, quando a intensidade de corrente foi mantida constante.



Figura 5.37. Potencial médio de célula (E_{med}) em função da vazão volumétrica de alimentação (Q_v) , para $j_e = 300$ A m⁻², H = 0,5750 m e $C_{NaCl} = 1000$ mg L⁻¹.

Com isso, analisando-se o efeito da vazão no potencial de célula, observa-se que os componentes da emulsão (Item I.2, Apêndice IV), como os íons dissolvidos: cálcio, magnésio e bário (Queiroz et al., 1998), afetaram o consumo energético devido ao aumento na diferença de potencial do meio e ainda à possível incrustação nos eletrodos, que também contribui para o aumento do consumo energético.

5.2.2. Estudo da cinética de remoção no efluente real

5.2.2.1. Variação da concentração de óleo em função do tempo de eletrólise

Os valores das concentrações normalizadas em função do tempo de eletrólise, para cada densidade de corrente elétrica, e com a altura de alimentação e a vazão volumétrica mantidas no valor experimental mais favorável, encontram-se nas Figuras de 5.38 a 5.42, respectivamente.



Figura 5.38. Concentrações normalizadas em função do tempo de eletrólise, para $j_e = 100$ A m⁻², $Q_v = 0.0450$ m³ h⁻¹ e H = 0.5750 m.



Figura 5.39. Concentrações normalizadas em função do tempo de eletrólise, para $j_e = 150$ A m⁻², $Q_v = 0.0450$ m³ h⁻¹ e H = 0.5750 m.



Figura 5.40. Concentrações normalizadas em função do tempo de eletrólise, para $j_e = 200$ A m⁻², $Q_v = 0.0450$ m³ h⁻¹ e H = 0.5750 m.



Figura 5.41. Concentrações normalizadas em função do tempo de eletrólise, para $j_e = 250$ A m⁻², $Q_v = 0.0450$ m³ h⁻¹ e H = 0.5750 m.



Figura 5.42. Concentrações normalizadas em função do tempo de eletrólise, para $j_e = 300$ A m⁻², $Q_v = 0.0450$ m³ h⁻¹ e H = 0.5750 m.

Verifica-se nas Figuras de 5.38 a 5.42, que mais de 50,00% da concentração inicial de óleo é removida em 30,0 min de eletrólise, para todas as densidades de corrente e que, a partir de 60,0 min, a distribuição dos pontos experimentais de remoção apresenta uma tendência linear. Isso ocorre porque a taxa de remoção depende da concentração inicial, de modo que, quanto maior for essa concentração, maior será a taxa com que ocorre a remoção. Sendo assim, como a concentração de óleo a partir de 60,0 min já foi reduzida de 60,00 a 70,00% (Figuras de 5.43 a 5.47), a redução passa a ocorrer mais lentamente após este tempo, já que, com a concentração menor, a eficiência do processo é reduzida, para mesma condição experimental.

Em seus estudos com o processo de eletroflotação, Nascimento (2003) e Ben Mansour e Chalbi (2006) observaram que a taxa de remoção aumentou com a concentração inicial de óleo.

Bande et al. (2008) e Nahui et al. (2008) verificaram que o aumento na concentração inicial de óleo melhorou o desempenho do processo de eletroflotação, devido à eficiência de remoção aumentar com a concentração de óleo no efluente.

Os valores calculados para as concentrações normalizadas apresentadas nas Figuras de 5.38 a 5.42 em função do tempo de eletrólise, para cada densidade de corrente elétrica, encontram-se apresentados na Tabela I.2.3, Item I.2.2, Apêndice III.

Os valores determinados para a taxa de remoção, referente às concentrações normalizadas em função do tempo de eletrólise, para a faixa de densidade de corrente estudada, estão apresentados na Tabela I.2.4, Item I.2.2, Apêndice III.

Nas Figuras de 5.43 a 5.47 apresentam-se as curvas da redução da concentração de óleo com o tempo de eletrólise, para cada densidade de corrente elétrica.



Figura 5.43. Concentração de óleo em função do tempo de eletrólise, para $j_e = 100 \text{ A m}^{-2}$, $Q_v = 0,0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ e } H = 0,5750 \text{ m}.$



Figura 5.44. Concentração de óleo em função do tempo de eletrólise, para $j_e = 150 \text{ A m}^{-2}$, $Q_v = 0,0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ e H = 0,5750 m.



Figura 5.45. Concentração de óleo em função do tempo de eletrólise, para $j_e = 200 \text{ A m}^{-2}$, $Q_v = 0.0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ e } H = 0.5750 \text{ m}.$



Figura 5.46. Concentração de óleo em função do tempo de eletrólise, para $j_e = 250 \text{ A m}^{-2}$, $Q_v = 0.0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ e H = 0.5750 m.



Figura 5.47. Concentração de óleo em função do tempo de eletrólise, para $j_e = 300$ A m⁻², $Q_v = 0,0450$ m³ h⁻¹ e H = 0,5750 m.

Observando-se as Figuras de 5.43 a 5.47, constata-se o comportamento da concentração de óleo com o tempo de eletrólise para cada densidade de corrente, anteriormente verificado nas Figuras de 5.38 a 5.42, em que a concentração inicial é fortemente reduzida nos 30,0 min iniciais de eletrólise e ainda que, além da densidade de corrente elétrica, a redução da concentração depende da concentração inicial, como observado por alguns autores que estudaram a remoção de óleo no processo de eletroflotação (Nascimento, 2003; Ben Mansour e Chalbi, 2006; Bande et al., 2008).

As curvas com a concentração normalizada, com a redução da concentração de óleo e com a respectiva taxa de remoção em função do tempo de eletrólise, para cada densidade de corrente elétrica, encontram-se apresentadas, respectivamente, nas Figuras I.2.1, I.2.2 e I.2.3, Item I.2.2, Apêndice III.

Verifica-se também nas Figuras de 5.43 a 5.47 que existe uma relação direta entre a concentração de óleo e a densidade de corrente elétrica em um determinado instante de tempo, que depende não somente da concentração inicial, mas ainda da concentração de óleo em um instante t, como será mostrado nas Figuras de 5.48 a 5.53.

Os valores com a redução da concentração de óleo em função da densidade de corrente elétrica, a cada 30,0 min de eletrólise, encontram-se apresentados nas Figuras de 5.48 a 5.53.



Figura 5.48. Redução da concentração de óleo com a densidade de corrente em 30,0 min de eletrólise.



Figura 5.49. Redução da concentração de óleo com a densidade de corrente em 60,0 min de eletrólise.



Figura 5.50. Redução da concentração de óleo com a densidade de corrente em 90,0 min de eletrólise.



Figura 5.51. Redução da concentração de óleo com a densidade de corrente em 120,0 min de eletrólise.


Figura 5.52. Redução da concentração de óleo com a densidade de corrente em 150,0 min de eletrólise.



Figura 5.53. Redução da concentração de óleo com a densidade de corrente em 180,0 min de eletrólise.

Analisando-se as Figuras de 5.48 a 5.53, verifica-se que a concentração de óleo, a cada 30,0 min de eletrólise, reduz-se potencialmente com o aumento da densidade de corrente elétrica.

Na Figura 5.48, observa-se que em apenas 30,0 min de eletrólise, 1/6 do tempo total de eletrólise estudado nos experimentos com a emulsão real, e para maior densidade de corrente elétrica ($j_e = 300 \text{ A m}^{-2}$), a concentração final de óleo no efluente atingiu 29,0 mg L⁻¹, valor médio mensal permitido pela Resolução 393 do CONAMA (2007), para o descarte do efluente tratado em águas salinas, como, por exemplo, no oceano.

De acordo com estes resultados, quando o destino do efluente tratado for o descarte no oceano, o tratamento do efluente poderá ser realizado em apenas 30,0 min, com o reator operando na condição experimental de maior eficiência para emulsão real ($j_e = 300 \text{ A m}^{-2}$, $Q_v = 0,0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ e } H = 0,5750 \text{ m}$), isso considerando a concentração de NaCl igual a 1000 mg L⁻¹, porque se esta for aumentada até níveis em que não ocorra a coalescência das bolhas de gás, e consequentemente a redução da eficiência do processo, essa concentração final de 29,0 mg L⁻¹ provavelmente será ainda menor. De outra forma, se a concentração final desejada for fixada em torno de 29,0 mg L⁻¹, o tempo de eletrólise será menor que 60,0 min, ao aumentar-se a concentração de NaCl, com o reator operando na melhor condição experimental.

No entanto, a relação entre a concentração de cloreto de sódio e a densidade de corrente elétrica deve ser considerada. Por exemplo, se a concentração de NaCl for aumentada demasiadamente, a melhor condição experimental será aquela com menor densidade de corrente elétrica, como observado no tratamento da emulsão sintética. Estes resultados podem ser observados nas superfícies de resposta otimizadas obtidas anteriormente para a emulsão sintética (Figuras 5.10, 5.11 e 5.12) no Item 5.1.1.3.1, deste Capítulo.

Sendo assim, com menor tempo de tratamento, consequentemente, os custos são reduzidos e torna-se possível o tratamento de maiores volumes do efluente por dia, com o reator operando na condição mais eficiente.

Na Figura 5.49, nota-se que em apenas 60,0 min de eletrólise, 1/3 do tempo total de eletrólise estudado, e para $j_e = 150$ A m⁻², obtém-se uma concentração final de óleo igual a 29,0 mg L⁻¹, que está de acordo com o CONAMA (2007). Para os valores de densidade de corrente acima de 150 A m⁻², a concentração final de óleo é ainda menor, atingindo 20,0 mg L⁻¹ para a maior densidade de corrente ($j_e = 300$ A m⁻²).

Para o tempo de 90,0 min (Figura 5.50), a concentração final do efluente é reduzida 25,0 a 16,0 mg L^{-1} , para os valores de densidade de corrente entre 150,0 e 300,0 A m⁻².

Isso significa que o efluente, nestas condições experimentais, atinge uma concentração final bem menor que 29,0 mg L^{-1} , principalmente para a maior densidade de corrente.

Na Figura 5.51, observa-se que, para um tempo de eletrólise de 120,0 min, a concentração final de óleo atingiu valores ainda menores que os observados na Figura 5.50, para a mesma faixa de densidade de corrente, chegando a uma concentração final de óleo igual a 13,0 mg L⁻¹, valor bem abaixo do exigido pela Legislação Ambiental (CONAMA, 2007) para o descarte do efluente em corpos de água salgada.

Para o tempo de eletrólise de 150,0 min (Figura 5.52), a concentração final varia de 20,0 mg L⁻¹, para densidade de corrente de 150,0 A m⁻², a 12,0 mg L⁻¹, quando a densidade de corrente atinge seu valor máximo (300,0 A m⁻²).

Na Figura 5.53, observa-se, para o tempo total de 180,0 min e para a faixa de densidade de corrente estudada, que as concentrações finais de óleo são reduzidas de 30,0 mg L⁻¹, para 100,0 A m⁻², a 9,0 mg L⁻¹, para 300,0 A m⁻². Sendo assim, para o reator operando na melhor condição operacional ($j_e = 300$ A m⁻², $Q_v = 0,0450$ m³ h⁻¹ e H = 0,5750 m) e no tempo de 180,0 min, obtém-se uma concentração final de óleo abaixo de 10,0 mg L⁻¹, deixando o efluente tratado com uma concentração de óleo bem abaixo do permitido pelo CONAMA (2007) e ainda com uma maior qualidade deste efluente, possibilitando assim um menor impacto ambiental.

Os resultados apresentados nas Figuras de 5.48 a 5.53 são bem relevantes para se avaliar o desempenho do reator eletroquímico "air lift", e também para se estimar o tempo de residência do efluente no reator e, a partir daí, planejar o estudo do sistema funcionando em regime contínuo, possibilitando assim o planejamento e dimensionamento deste reator em escala piloto.

De acordo com as curvas da concentração normalizada, da redução da concentração de óleo e da respectiva taxa de remoção em função do tempo de eletrólise, para a faixa de densidade de corrente estudada para emulsão real, que se encontram apresentadas, respectivamente, nas Figuras I.2.1, I.2.2 e I.2.3 (Item I.2.2, Apêndice III), constata-se que houve uma eficiência de remoção bem semelhante nos aspectos quantitativos e fenomenológicos relacionados ao desempenho do reator eletroquímico "air lift" estudado neste trabalho.

Isso reforça a possibilidade de se trabalhar com menores valores de densidade de corrente elétrica, o que reduzirá os custos por unidade de volume do efluente tratado, mantendo-se o potencial de remoção de óleos e graxas, e possibilitando o tratamento do

efluente com níveis de concentrações finais de óleos e graxas inferiores ao recomendado pela Legislação Ambiental (CONAMA, 2007).

5.2.2.2. Representação matemática da cinética de remoção

Nas Figuras de 5.54 a 5.58 estão apresentados os dados experimentais da concentração de óleo em função do tempo de eletrólise, para cada densidade de corrente estudada, ajustados por meio da solução do modelo de segunda ordem.



Figura 5.54. Comportamento da concentração de óleo em função do tempo de eletrólise, para $j_e = 100,0 \text{ A m}^{-2}$, $Q_v = 0,0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ e } H = 0,5750 \text{ m}.$



Figura 5.55. Comportamento da concentração de óleo em função do tempo de eletrólise, para $j_e = 150,0 \text{ A m}^{-2}$, $Q_v = 0,0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ e } H = 0,5750 \text{ m}$.



Figura 5.56. Comportamento da concentração de óleo em função do tempo de eletrólise, para $j_e = 200,0 \text{ A m}^{-2}$, $Q_v = 0,0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ e H = 0,5750 m.



Figura 5.57. Comportamento da concentração de óleo em função do tempo de eletrólise, para $j_e = 250,0 \text{ A m}^{-2}$, $Q_v = 0,0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ e } H = 0,5750 \text{ m}.$



Figura 5.58. Comportamento da concentração de óleo em função do tempo de eletrólise, para $j_e = 300 \text{ A m}^{-2}$, $Q_v = 0,0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ e H = 0,5750 m.

Nas Figuras de 5.54 a 5.58, nota-se que a cinética de remoção de óleo é representada por um modelo linear, resultante da regressão dos dados experimentais, em

que a redução da concentração de óleo com o tempo obedece à solução do modelo de segunda ordem, apresentada na Equação 2.8, Item 2.4.2, deste Capítulo.

Na maioria dos estudos encontrados na literatura, a cinética de remoção foi melhor representada pela solução de um modelo de primeira ordem (Equação 2.4, Item 2.4.1, deste Capítulo), como, por exemplo, nos estudos realizados por Ben Mansour e Claubi (2006) e por Silva (2008).

Neste estudo foram testadas as soluções dos modelos de primeira e segunda ordem, sendo que a cinética de remoção, nas condições experimentais deste trabalho, foi melhor representada pela solução do modelo de segunda ordem (Equação 2.8, Item 2.4.2, deste Capítulo), como observado nas Figuras de 5.54 a 5.58. Essa diferença observada entre os modelos aplicados nos estudos encontrados na literatura e neste trabalho, deve-se, provavelmente, às diferentes condições experimentais em que foram realizados estes estudos, e ainda à escala e à capacidade de conversão dos reatores.

5.2.3. Aplicação do processo de eletroflotação para o efluente do emissário

Na Figura 5.59 apresenta-se a variação da taxa de remoção com o tempo de eletrólise para o experimento realizado com o efluente do emissário (Experimento 12, Tabela 5.6, Item 5.1, deste Capítulo), em que a concentração inicial de óleos e graxas para este experimento corresponde à concentração final do efluente tratado na Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) da UTPF/UN-RNCE/PETROBRAS/Guamaré - RN.



Figura 5.59. Taxa de remoção de óleo (*TR*) para o efluente obtido no emissário em função do tempo de eletrólise (t_e), para $j_e = 300$ A m⁻², H = 0,5750 m, $Q_v = 0,0450$ m³ h⁻¹ e $C_{NaCl} = 1000$ mg L⁻¹.

De acordo com a Figura 5.59, a taxa de remoção aumenta de forma considerável com o tempo de eletrólise, atingindo um valor maior que 57,00% em apenas 30,0 min, e chegando a um valor máximo de aproximadamente 79,00% em 120,0 min, o equivalente a dois terços (2/3) do tempo total de eletrólise.

Nota-se ainda na Figura 5.59 que a cinética de remoção é maior nos 30,0 min iniciais da eletrólise, como observado para a cinética no tratamento do efluente do TRE (Item 5.2.2, deste Capítulo), quando o efluente apresentava maior concentração de óleo. Este comportamento está de acordo com Nascimento (2003) e Ben Mansour e Chalbi (2006) que verificaram em seus estudos que a concentração inicial de óleo aumentou a taxa de remoção.

Bande et al. (2008) observaram que o aumento na concentração inicial de óleo melhorou o desempenho do processo de eletroflotação, devido à eficiência de remoção aumentar com a concentração de óleo no efluente.

Nahui et al. (2008) concluíram que a taxa de remoção foi fortemente aumentada com a concentração inicial de óleo.

Na Figura 5.60 são apresentados os valores das concentrações normalizadas em função do tempo de eletrólise, obtidos para a redução de concentração do efluente no emissário. Neste caso, pode-se observar a quantidade de óleo restante em relação à concentração inicial durante o tempo de eletrólise.



Figura 5.60. Valores da concentração normalizada do efluente obtido no emissário em função do tempo de eletrólise, para $j_e = 300 \text{ Am}^{-2}$, H = 0,5750 m, $Q_v = 0,0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ e}$ $C_{NaCl} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$.

A distribuição dos valores brutos da concentração de óleo em função do tempo de eletrólise para o efluente coletado no emissário está apresentada na Figura 5.61.



Figura 5.61. Redução da concentração de óleo do efluente obtido no emissário em função do tempo de eletrólise, para $j_e = 300 \text{ Am}^{-2}$, H = 0,5750 m, $Q_v = 0,0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ e } C_{NaCl} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$.

Observa-se na Figura 5.61 que a concentração inicial de óleo no efluente do emissário, correspondente à concentração final do efluente tratado na Estação de Tratamento da UTPF/UN-RNCE/PETROBRAS/Guamaré - RN, é reduzida de 14,0 para 3,0 mg L^{-1} em 120,0 min de eletrólise, o equivalente a uma taxa de remoção de 78,57%, como verificado na Figura 5.59.

A pequena variação da concentração de óleo de 3,0 para 4,0 mg L⁻¹, a partir dos 120,0 min de eletrólise, pode ser atribuída a um erro experimental, no que se refere ao controle do nível do efluente no reservatório de separação de fases, em que pode ter havido retorno do óleo para o reservatório de alimentação, aumentando a concentração de óleo do efluente no reator eletroquímico, ou até mesmo devido à margem de erro na precisão da leitura da concentração de óleo por parte da técnica utilizada na análise.

Na Figura 5.62 apresentam-se fotografias das amostras tratadas no reator eletroquímico "air lift" durante o processo de eletroflotação para o fluente do emissário (Amostra 1), de acordo com as concentrações de óleo obtidas, respectivamente, para cada amostra e apresentadas na Figura 5.61.



Figura 5.62. Amostras tratadas com o processo de eletroflotação para o efluente real obtido no emissário.

Na Figura 5.63 são apresentas as fotografias das amostras destacando a diferença entre as concentrações inicial e final de óleo no efluente do emissário.



Figura 5.63. Amostras com as concentrações inicial e final de óleo para o efluente do emissário.

5.2.4. Desempenho do reator eletroquímico "air lift" no tratamento das emulsões sintética e real

Apesar dos experimentos realizados com a emulsão sintética e com a emulsão real terem sido conduzidos com algumas diferenças nas condições experimentais, como por exemplo, concentração de cloreto de sódio e tempo de eletrólise, pode-se comparar o desempenho do reator eletroquímico e do processo de eletroflotação durante o tratamento dos dois tipos de efluentes.

5.2.4.1. Taxa de remoção

Com relação aos princípios físicos do processo e ao efeito das variáveis independentes na taxa de remoção, houve um comportamento físico similar da taxa de remoção em função da densidade de corrente elétrica, altura de alimentação e vazão volumétrica para as emulsões sintética e real, porém, os efeitos ocorreram de forma mais acentuada para a emulsão real, sendo observado um maior desempenho do reator no tratamento desta emulsão.

Comparando-se os resultados para a taxa de remoção, obtidos com a emulsão sintética e apresentados na Tabela 5.1 (Item 5.1, deste Capítulo), com os resultados obtidos para a taxa de remoção com a emulsão real, apresentados na Tabela 5.6 (Item 5.2, deste Capítulo), nota-se que o percentual de remoção foi bem maior para a emulsão real nos experimentos com condições experimentais semelhantes, mesmo considerando que o tempo de eletrólise foi 30,0 min maior nos experimentos com o efluente real.

Deve considerar-se ainda que a concentração de cloreto de sódio, que aumentou em certas condições experimentais a taxa de remoção na emulsão sintética, foi bem maior para emulsão sintética que para a emulsão real, e mesmo assim essa última teve maiores índices de remoção.

Todas estas diferenças, entre o desempenho do sistema com as emulsões sintética e real, podem ser melhor observadas ao comparar os dados da Tabela I.1.2 (Item I.1.2, Apêndice III) com os dados da Tabela I.2.2 (Item I.2.2, Apêndice III), principalmente quando se observa a redução da concentração de óleo para o mesmo tempo de eletrólise. Nota-se nesta comparação que a remoção de óleo para a emulsão real ocorre a uma taxa bem maior, para um mesmo tempo de eletrólise.

A maior eficiência de separação óleo-água para a emulsão real pode estar também relacionada à estabilidade da emulsão, uma vez que, na preparação da emulsão sintética, as gotículas de óleo foram emulsionadas em água por atomização, tornando a emulsão sintética bem mais estável que a emulsão real.

Durante os experimentos com a emulsão real observou-se ainda que, além da separação do óleo, ocorreu também a separação e remoção de outros componentes da emulsão, como por exemplo, sólidos em suspensão, restos de materiais orgânicos e solos.

O índice de incrustação nos eletrodos, observado no tratamento do efluente real, foi bem maior que para o efluente sintético, uma vez que, o primeiro apresenta muito mais componentes na emulsão que possibilitam a formação da incrustação. Porém, não se verificou alteração significante na taxa de remoção de óleo na emulsão real em relação à sintética, no que se refere ao efeito da incrustação.

5.2.4.2. Consumo energético

Em relação ao consumo energético, de forma geral, esta resposta também apresentou resultados similares para as emulsões sintética e real no que se refere ao seu comportamento em função da densidade de corrente elétrica, da altura de alimentação e da vazão volumétrica.

Para a emulsão real, o consumo energético também foi fortemente aumentado com a densidade de corrente, não teve influência da altura de alimentação, e foi reduzido com o aumento da vazão volumétrica como ocorrera com a emulsão sintética. Porém, diferentemente do observado para a emulsão sintética, a composição da emulsão real, associada à variação da vazão volumétrica, possivelmente afetou o potencial médio de célula, que aumentou com a redução da vazão, ocorrendo este mesmo comportamento, consequentemente, para o consumo energético.

Diferentemente do observado para a taxa de remoção, a incrustação dos eletrodos possivelmente acarretou um aumento no consumo energético no tratamento da emulsão real, o que não ocorreu com a emulsão sintética.

5.2.5. Considerações finais sobre o desempenho do reator eletroquímico "air lift" estudado neste trabalho

Diante da análise e discussão dos resultados obtidos para a taxa de remoção de óleo na emulsão real, a condição experimental em que se obteve a maior eficiência de remoção, com $C_{NaCl} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, foi: $j_e = 300 \text{ A m}^{-2}$, $H = 0,5750 \text{ m e } Q_v = 0,0450 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, em que a taxa de remoção obtida ficou em torno de 87,00% (Tabela 5.6, Experimentos 5 e 8, e Figura 5.20), o correspondente a uma concentração final do efluente igual a 9,0 mg L⁻¹, em que a concentração inicial foi de 69,0 mg L⁻¹ (Figuras 5.47 e 5.53, Item 5.2.2, deste Capítulo, e Tabela I.2.2, Item I.2.2, Apêndice III).

De acordo com este resultado, o reator eletroquímico "air lift", operando com o processo de eletroflotação, tem alta eficiência no tratamento do efluente real, atingindo índices de remoção semelhantes aos observados no sistema de tratamento utilizado na ETE/UTPF/UN-RNCE/PETROBRAS/Guamaré - RN, onde os valores da concentração final de óleo, do efluente destinado ao oceano, são inferiores a 20,0 mg L⁻¹, e, com uma média diária abaixo de 10,0 mg L⁻¹. Porém, não se pode fazer comparações entre estes dois sistemas em virtude das diferentes condições operacionais existentes entre eles.

Entretanto, vale salientar que o efluente tratado na ETE/UTPF/UN-RNCE/PETROBRAS/Guamaré-RN, cuja concentração inicial de óleos e graxas é, em média, a mesma do efluente usado nos experimentos deste trabalho, passa por um sistema de tratamento composto, respectivamente, por uma bacia de mistura rápida, duas bacias de mistura lenta, onde é inserido um agente floculante para acelerar a desestabilização da emulsão, e por último o efluente passa por um flotador, que opera com o processo de flotação a ar dissolvido, e finalmente o efluente tratado é destinado ao oceano, como foi observado na Figura 4.9, Item 4.4.1, deste Capítulo.

Contudo, não é possível fazer uma comparação, em termos de eficiência de remoção, consumo energético e de outros fatores operacionais, entre o sistema de tratamento de efluentes estudado neste trabalho e o sistema de tratamento utilizado na ETE/UTPF/UN-RNCE/PETROBRAS, uma vez que se deve considerar o volume de efluente tratado por dia, o consumo de energia, bem como outros aspectos técnicos e operacionais que são bem diferentes em cada sistema de tratamento.

Uma grande vantagem do sistema de tratamento estudado neste trabalho em relação a outros encontrados na literatura, e aos que são utilizados em escala industrial, é a capacidade de remoção de óleos e graxas mesmo para efluentes com baixas concentrações, como foi observado para o caso do efluente já tratado na ETE/UTPF/UN-RNCE/PETROBRAS, em que a concentração final deste ainda foi reduzida, atingindo uma taxa de remoção em torno de 79,00%, o correspondente a uma redução de 14,0 para 3,0 mg L⁻¹, em apenas dois terços (2/3) do tempo de eletrólise, como observado na Figura 5.61, Item 5.2.3, deste Capítulo, e na Tabela I.2.2, Item I.2.2, Apêndice III.

Esse resultado confirma ainda que o processo de eletroflotação tem potencial para ser aplicado também no tratamento mais refinado do efluente, objetivando uma utilização mais específica do efluente tratado, em que a concentração final de óleo no efluente seja a mínima possível, como, por exemplo, para reinjeção nos poços de petróleo, em que a concentração máxima permitida de óleos e graxas é 5,0 mg L^{-1} .

Com relação ao consumo energético, bem como ao custo de implantação, operação e custo para se tratar uma unidade de volume do efluente, não é possível, ainda, se fazer uma comparação entre o processo estudado neste trabalho e os demais encontrados na literatura, ou no meio industrial, uma vez que tais processos operam em escalas e condições operacionais diferentes deste. E também, porque os custos de implantação, operacionais e para o tratamento de uma unidade de volume do efluente, para o sistema estudado, não foram determinados neste trabalho, o que se fará provavelmente para este sistema operando em escala piloto.

Neste contexto, o desempenho do sistema de tratamento de efluentes petroquímicos estudado neste trabalho confirma as principais vantagens do processo de eletroflotação:

• Alta eficiência de remoção de óleos e graxas;

• Tratamento de efluentes com baixas concentrações de óleo, possibilitando um uso mais específico da água tratada;

• Redução provável de custos, devido:

- Não ser necessário o uso de agentes coagulantes ou floculantes;

- Redução na manutenção dos eletrodos, quando comparado a outros processos eletroquímicos;

- Provavelmente não ocorrer, como em outros processos eletrolíticos, a produção de resíduos químicos ou precipitações de metais, que possa comprometer o rendimento do processo.

• Redução de impactos ao meio ambiente.

6. Conclusões

De acordo com a análise e discussão dos resultados, conclui-se que:

6.1. Emulsão sintética

1. A taxa de remoção de óleo variou de 55,80 a 90,91% e o consumo energético entre 0,5185 e 1,5678 kWh m⁻³, para a faixa de valores estudada;

2. O modelo empírico de primeira ordem obtido para a taxa de remoção foi estatisticamente significativo;

3. A média dos valores observados, a densidade de corrente elétrica, a interação $j_e C_{NaCl}$ e a interação $C_{NaCl} H$ apresentaram efeitos estatisticamente significativos na taxa de remoção de óleo;

4. A taxa de remoção de óleo aumentou consideravelmente com o aumento da densidade de corrente elétrica, quando a concentração de cloreto de sódio foi mantida no valor mínimo (5000 mg L⁻¹), e foi reduzida com a densidade de corrente quando a concentração de NaCl foi fixada no valor máximo (15000 mg L⁻¹), com as demais variáveis mantidas no ponto central;

5. Com a densidade de corrente mantida no seu valor mínimo (150,0 A m⁻²), a taxa de remoção aumentou com o aumento da concentração de NaCl e diminuiu para o valor máximo de densidade de corrente (250,0 A m⁻²), quando a altura de alimentação e a vazão volumétrica foram mantidas no ponto central;

6. O maior índice de remoção foi obtido com o aumento da concentração de NaCl, para a densidade de corrente fixada em 150,0 A m⁻², o que é mais indicado para reduzir o consumo de energia, para a maior altura de alimentação e menor vazão volumétrica;

7. A segunda melhor condição operacional foi obtida com o aumento da densidade de corrente e com a concentração de cloreto de sódio fixada em 5000 mg L⁻¹, para a maior altura de alimentação e menor vazão volumétrica;

8. A taxa de remoção aumentou com a redução da vazão volumétrica e com o aumento da altura de alimentação;

9. O modelo empírico de primeira ordem encontrado para o consumo energético foi estatisticamente significativo e "altamente" preditivo;

10. A média dos valores observados, a densidade de corrente elétrica, a vazão volumétrica e a interação $j_e.Q_v$ apresentaram efeitos estatisticamente significativos no consumo energético;

11. O consumo energético aumentou fortemente com o aumento da intensidade de corrente elétrica e com a redução da vazão volumétrica;

12. A concentração de cloreto de sódio e a altura de alimentação não apresentaram efeito estatisticamente significativo no consumo energético, dentro das condições estudadas neste trabalho;

13. O maior valor para o consumo energético foi de 1,5678 kWh m⁻³, para a maior densidade de corrente elétrica (250,0 A m⁻²), maior concentração de cloreto de sódio (15000 mg L⁻¹) e menor vazão volumétrica (0,0348 m³ h⁻¹), independentemente da altura de alimentação;

14. A concentração de óleo no efluente sintético provavelmente não apresentou influência no consumo energético, dentro das condições experimentais deste estudo.

6.2. Emulsão real

1. A taxa de remoção de óleo variou de 76,92 a 86,96% e o consumo energético de 0,4194 a 2,4138 kWh m⁻³, dentro da faixa experimental estudada neste trabalho;

2. O maior índice de remoção, 86,96%, foi obtido para a condição experimental em que j_e = 300,0 A m⁻², $Q_v = 0,0450$ m³ h⁻¹ e H = 0,5750 m, com $C_{NaCl} = 1000$ mg L⁻¹, para um consumo energético equivalente de 1,8467 kWh m⁻³, para o tempo total de eletrólise;

3. A taxa de remoção aumentou linearmente com o aumento da densidade de corrente elétrica e da altura de alimentação, apresentando uma pequena redução com o aumento da vazão volumétrica de alimentação;

4. Praticamente não houve variação da taxa de remoção (em torno de 82,0 %) quando a densidade de corrente elétrica variou de 150,0 a 250,0 A m⁻², com as demais variáveis mantidas constante na condição experimental mais satisfatória;

5. O consumo energético aumentou linearmente com o aumento da densidade de corrente elétrica e foi reduzido linearmente com a vazão volumétrica, não sendo influenciado pela altura de alimentação;

6. A composição da emulsão real, associada à redução da vazão volumétrica, e possivelmente a incrustação nos eletrodos, afetaram o potencial médio de célula e, consequentemente, o consumo energético, que aumentou devido o aumento do potencial de célula;

7. A constante cinética de remoção e a taxa constante de remoção de óleo aumentaram com a densidade de corrente elétrica e com a altura de alimentação e não tiveram efeito da vazão volumétrica;

8. A cinética de remoção de óleo para a emulsão real foi melhor representada por uma função linear, solução de um modelo de segunda ordem;

9. O tempo de eletrólise influenciou diretamente na taxa de remoção de óleo, de acordo com a condição experimental considerada;

10. A partir da análise da cinética de remoção foi possível estimar o tempo de residência do efluente no reator, funcionando na melhor condição operacional, para que se possa planejar o sistema de tratamento estudado funcionando em regime contínuo de alimentação e ainda em escala piloto;

11. O tempo médio de meia vida para redução da concentração inicial de óleo diminuiu linearmente com o aumento da densidade de corrente elétrica e da altura de alimentação, e não foi influenciado pela vazão volumétrica;

12. Para a melhor condição operacional, $j_e = 300,0$ A m⁻², $Q_v = 0,0450$ m³ h⁻¹ e H = 0,5750 m, e com $C_{NaCl} = 1000$ mg L⁻¹, foi possível obter uma concentração final de óleo em torno de 29,0 mg L⁻¹, que é o valor médio mensal permitido pela Legislação Ambiental, em apenas 30,0 min, e de 9,0 mg L⁻¹, em 180,0 min de eletrólise;

13. Para o efluente já tratado na ETE/UTPF/UN-RNCE/PETROBRAS/Guamaré - RN, a taxa de remoção máxima ficou em torno de 79,00%, em que a concentração de óleo foi reduzida de 14,0 para 3,0 mg L^{-1} , em 120,0 min de eletrólise, para um consumo energético correspondente de 1,7933 kWh m⁻³;

14. O efeito das variáveis independentes sobre as respostas taxa de remoção e consumo energético, assim como o comportamento dos dados experimentais, foram semelhantes para o reator eletroquímico "air lift" operando com as emulsões sintética e real, porém, o reator teve um maior desempenho para a emulsão real.

7. Principais contribuições com o estudo do processo de eletroflotação

Entre as principais contribuições com o estudo do processo de eletroflotação e do reator eletroquímico "air lift", destacam-se:

• Desenvolvimento de um reator eletroquímico "air lift", em escala semipiloto, operando com o processo de eletroflotação, aplicado no tratamento de efluentes da indústria do petróleo;

• Otimização de um sistema para produção de emulsão sintética óleo-água por atomização de óleo em água, a partir de pressões e fluxos de óleo definidos, o que tornou possível produzir emulsões sintéticas com boa estabilidade, e ainda a produção de grandes volumes de emulsões. Com este sistema foi possível produzir o volume de efluente necessário para realização da etapa experimental com a emulsão sintética, volume que não poderia ser produzido por meio de métodos ou processos convencionais, como, por exemplo, por agitação mecânica do fluido;

• Estudo de diversas variáveis, como: densidade de corrente elétrica, concentração de cloreto de sódio, vazão volumétrica e altura de alimentação, associadas à eficiência de remoção e ao consumo energético do processo, no reator eletroquímico em escala semipiloto. Na literatura não se encontram trabalhos onde são estudados ou avaliados os efeitos dessas variáveis, em um mesmo estudo, com reatores em escala semipiloto;

• Utilização do planejamento experimental como ferramenta para avaliar os efeitos das variáveis independentes e suas interações na taxa de remoção e no consumo energético, para a emulsão sintética, onde foi possível, a partir de superfícies de respostas otimizadas, estabelecer condições operacionais para se ter um maior índice de remoção de óleo. Os poucos estudos encontrados na literatura, e que fizeram uso da ferramenta planejamento experimental, eram apenas em escala de laboratório;

• A partir das condições operacionais obtidas no estudo com a emulsão sintética, fez-se o estudo de desempenho do reator eletroquímico "air lift" operando com o processo de eletroflotação no tratamento de um efluente real, na Unidade de Tratamento e Processamento de Fluidos da PETROBRAS S.A. em Guamaré - RN, no qual se comprovou a eficiência do processo para o tratamento do efluente a ser destinado ao descarte no oceano, e ainda para a reinjeção deste nos poços de petróleo;

• Entre os trabalhos encontrados na literatura, em apenas dois deles foram estudados reatores em escala piloto operando com o processo de eletroflotação no tratamento de emulsões óleo-água. No entanto, utilizaram-se reatores com geometrias diferentes do estudado neste trabalho, e ainda um deles fez uso de agente coagulante e o outro utilizava um processo para produção de bolhas de cloro fora do reator, no qual se dava ênfase à depuração de contaminantes presentes no efluente. Neste trabalho, o processo de eletroflotação foi estudado em um reator diferenciado, do tipo "air lift", que maximiza a eficiência de remoção de óleo, e não foi adicionado nenhum tipo de agente coagulante ou floculante, ou seja, a remoção do óleo e a depuração de contaminantes por parte do cloro, mesmo não sendo este o "foco" do estudo, ocorreram a partir da produção de bolhas no próprio reator, sem necessidade assim, de quaisquer processos ou agentes associados;

• Para melhor condição operacional do reator estudado, a concentração de cloreto de sódio pode ser utilizada em proporções que permitam a maior eficiência de remoção de óleo e ainda a purificação do efluente, removendo outros poluentes como sulfetos, fenóis, nitrogênio amoniacal, etc., associando eficiência, redução de custos e diminuição dos impactos ao meio ambiente;

• O consumo energético do processo pode ser reduzido ao optar pelo uso da concentração de cloreto, em concentrações aceitáveis para não haver produção em excesso de cloro, em vez de aumentar a densidade de corrente elétrica;

• A análise da cinética de remoção de óleo, associada ao efeito das variáveis independentes estudadas em condições operacionais nos parâmetros cinéticos de remoção, possibilitou uma estimativa e planejamento para que o sistema de tratamento estudado seja otimizado para funcionar em regime contínuo de alimentação, bem como alguns fundamentos para se

planejar e dimensionar uma escala piloto, fazendo-se uso ainda do estudo de modelagem do reator;

 Os resultados encontrados servirão ainda como fonte de pesquisa na literatura, onde não se encontram muitas aplicações do processo de eletroflotação para remoção de óleo em emulsões óleo-água, e muito menos para reatores com geometria e escalas, e ainda condições experimentais, semelhantes ao estudado neste trabalho;

• Os resultados obtidos e discutidos no estudo do processo de eletroflotação, desenvolvido no reator eletroquímico "air lift", indicaram uma elevada eficiência de remoção de óleo, principalmente para a emulsão real, em que o efluente pôde ser tratado até concentrações finais de óleo bem inferiores às exigidas pela Legislação Ambiental, evidenciando o potencial do processo de eletroflotação para ser aplicado na remoção de óleo em água produzida na indústria petroquímica;

• O reator eletroquímico "air lift", operando com o processo de eletroflotação, possibilitou a realização do tratamento eficiente do efluente real, em que o efluente tratado apresentou concentrações de óleo abaixo dos valores permitidos pela Legislação Ambiental para o seu descarte no oceano e ainda para reinjeção deste nos poços de petróleo.

8. Referências bibliográficas

BANDE R. M.; PRASAD B.; MISHRA I. M.; WASEWAR, K. L. Oil field effluent water treatment for safe disposal by electroflotation. Chemical Engineering Journal, v. 137, pp. 503-509, 2008.

BARROS NETO, B; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. Planejamento e otimização de experimentos. 2 Ed. Editora da Unicamp, Campinas, São Paulo, Brasil, 1996, 299 p.

BARROS NETO, B; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na pesquisa e na indústria. Editora da UNICAMP, Campinas, São Paulo, Brasil, 2001, 401 p.

BEN MANSSUR, L.; CHALBI, S. Removal of oil from oil/water emulsions using electroflotation process. Journal of Applied Electrochemistry, v. 36, pp. 577-581, 2006.

BEN MANSOUR, L.; KOLSI, K.; KSENTINI, I. Influence of current density on oxygen transfer in an electroflotation cell. Journal of Applied Electrochemistry, v. 37, n. 08, pp. 887-892, 2007.

BRASILEIRO, I. M. N.; VILAR, E. O.; CAVALCANTI, E. B.; TONHOLO, J. Eletrooxidação do fenol presente em águas de produção de campos de petróleo. In: 3° Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás, Salvador, Bahia, Brasil, 06 p., 2005.

BURNS, S. E.; YIACOUMI, S.; TSOURIS, C. Microbubble generation for environmental and industrial separations. Separation and Purification Technology, v. 11, pp. 221-232, 1997.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. Planejamento de experimentos usando o Statistica. E - Papers Serviços Editoriais, Rio de Janeiro, Brasil, 2003, 260 p. CHEN, G. Electrochimical technologies in wastewater treatment. Separation and Purification Technology, v. 38, pp. 11-41, 2004.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 393, de 08 de agosto de 2007.

COUTO, H. J. B.; SANT'ANNA Jr., G. L.; MASSARANI, G. Dissolved air flotation technique for only effluent treatment. In: 2th Mercosur Congresso on Chemical Engineering and 4th Mercosur Congresso on Process Systems Engineering, ENPROMER, Costa Verde, Rio de Janeiro, Brasil, 09 p., 2005.

CRESPILHO, F. N.; RESENDE, M. O. O. Eletroflotação: Princípios e aplicações. São Carlos, São Paulo, Brasil, 2004, 96 p.

DIMOGLO, A.; AKBULUT, H. Y.; CIHAN F.; KARPUZCU, M. Petrochemical wastewater treatment by means of clean electrochimical technologies. Clean Technologies and Environmental Policy, v. 06, pp. 288-295, 2004.

ESSADKI A. H.; BENNAJAH, M.; GOURICH, B.; VIAL, Ch.; AZZI, M.; DELMAS, H. Electrocoagulation/electroflotation in an external-loop airlift reactor - Application to the decolorization of textile dye wastewater: A case study. Chemical Engineering and Processing, v. 47, n. 08, pp. 1211-1223, 2008.

FONSECA, R. M. R. A importância do aproveitamento da água resultante da produção de petróleo. Monografia de Especialização em Engenharia Sanitária e Ambiental, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal de Sergipe, Brasil, 1999.

HOSNY, A. Y. Separation of oil from oil/water emulsions by electroflotation technique. Filtration & Separation, v. 06, n. 01, pp. 09-17, 1996.

II'IN, V. I.; SEDASHOVA, O. N. Industrial ecology - An electroflotation method and plant for removing oil products from effluents. Chemical and Petroleum Engineering, v. 35, pp. 07-08, 1999.

KOREN, J. P. K. SYVERSEN, U. State-of-the-art electroflocculation. Filtration & Separation, v. 32, n. 02, pp.153-156, 1995.

LEITE, J. C. A.; VILAR, E. O.; CAVALCANTI, E. B.; SALES FILHO, I. O. Aplicação da eletroflotação para remoção de óleo emulsionado em águas de produção de campos de petróleo. In: 4° Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás, Campinas, São Paulo, Brasil, 09 p., 2007.

LEITE, J. C. A.; VILAR, E. O.; CAVALCANTI, E. B.; SALES FILHO, I. O. Estudo e aplicação da eletroflotação no tratamento de efluentes da indústria petroquímica. In: XVIII Congresso da Sociedade Iberoamericana de Eletroquímica - SIBAE, Medelin, Colômbia, 06 p., 2008.

LIMA, L. M. O; SILVA, J. H.; PATRÍCIO, A. A. R.; B. NETO, E. L.; D. NETO, A. A.; DANTAS, T. N. C. Evaluation of the hydrodynamic behavior of an extraction system for oily effluents treatment in a flotation column using surfactant. In: 2th Mercosur Congresso on Chemical Engineering and 4th Mercosur Congresso on Process Systems Engineering, ENPROMER, Costa Verde, Rio de Janeiro, Brasil, 09 p., 2005.

MELO, M. V.; PEREIRA Jr., O. A.; SANTOS, L. A. D.; JESUS, R. F. Non-conventional flotation aiming to reduce the installation area in off-shore platforms. In: 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering and 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering, ENPROMER, Costa Verde, Rio de Janeiro, Brasil, 08 p., 2005.

MIRAPALHETA, A; SANTOS, A. C.; TONHOLO, J.; SOLETTI, J. I.; ZANTA, C. L. P. S. Desenvolvimento de reatores eletroquímicos para tratamento de efluentes da indústria do petróleo. In: 4° Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás, Campinas, São Paulo, Brasil, 06 p., 2007.

NAHUI, F. N. B.; NASCIMENTO, M. R.; CAVALCANTI, E. B.; VILAR, E. O. Electroflotation of emulsified oil in industrial wastes evaluated with a full factorial design. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 25, n. 03, pp. 435 - 442, 2008.

NASCIMENTO, M. R. A utilização da eletroflotação como alternativa na remoção de óleos emulsificados em efluentes da indústria de petróleo. 125 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande - CPGEM/UFCG, Campina Grande, Paraíba, Brasil, 2003.

QUEIROZ, M. S.; ABREU, E. S. V.; A. NETO, O. A. Processo eletrolítico aplicado ao tratamento de efluentes salinos. In: Rio Oil & Gas Conference, Rio de Janeiro, Brazil, 08 p., 1998.

RUBIO, J; SOUZA, M. L.; SMITH, R. W. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. Minerals Engineering, v. 15, pp.139-155, 2002.

SANTOS, A. C.; CRUZ, A. M.; SOLLETI, J. I.; CARVALHO, S. H.; TONHOLO, J.; ZANTA, C. L. P. S.; MIRAPALHETA, A. Tratamento de efluentes sintéticos da indústria de petróleo utilizando o método da eletroflotação. In: 4° Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás, Campinas, São Paulo, Brasil, 06 p., 2007.

SILVA, P. K. L. Remoção de óleo da água de produção por flotação em coluna utilizando tensoativos de origem vegetal. 104 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - PPGEQ/UFRN, Natal, Rio Grande do Norte, Brasil, 2008.

SOUZA FILHO, J. E. Processamento primário de fluídos: Separação e tratamento. Programa Trainees, PETROBRAS, Salvador, Bahia, Brasil, 2002, 353 p.

Referências bibliográficas citadas neste trabalho

ALBUQUERQUE, I. L. T. Influência da geometria catódica sobre a transferência de massa e potencial catódico durante a eletrólise da água em meio alcalino. 105 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande - PPGEQ/UFCG, Campina Grande, Paraíba, Brasil, 2006.

BANDE R. M.; PRASAD B.; MISHRA I. M.; WASEWAR, K. L. Oil field effluent water treatment for safe disposal by electroflotation. Chemical Engineering Journal, v. 137, pp. 503-509, 2008.

BARROS NETO, B; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. Planejamento e otimização de experimentos. 2 Ed. Editora da Unicamp, Campinas, São Paulo, Brasil, 1996, 299 p.

BARROS NETO, B; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na pesquisa e na indústria. Editora da Unicamp, Campinas, São Paulo, Brasil, 2001, 401 p.

BEN MANSSUR, L.; CHALBI, S. Removal of oil from oil/water emulsions using electroflotation process. Journal of Applied Electrochemistry, v. 36, pp. 577-581, 2006.

BEN MANSOUR, L.; KOLSI, K.; KSENTINI, I. Influence of current density on oxygen transfer in an electroflotation cell. Journal of Applied Electrochemistry, v. 37, n. 08, pp. 887-892, 2007.

BRASILEIRO, I. M. N.; VILAR, E. O.; CAVALCANTI, E. B.; TONHOLO, J. Eletrooxidação do fenol presente em águas de produção de campos de petróleo. In: 3° Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás, Salvador, Bahia, Brasil, 06 p., 2005.

BRASILEIRO, I. M. N. Tecnologia eletroquímica aplicada na degradação de poluentes da indústria de petróleo. 214 p. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campina Grande - PGEP/UFCG, Campina Grande, Paraíba, Brasil, 2006.

BURNS, S. E.; YIACOUMI, S.; TSOURIS, C. Microbubble generation for environmental and industrial separations. Separation and Purification Technology, v. 11, pp. 221-232, 1997.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. Planejamento de experimentos usando o Statistica. E - Papers Serviços Editoriais, Rio de Janeiro, Brasil, 2003, 260 p.

CAMARASA, E; VIAL, C.; PONCIN, S.; WILD, G.; MIDOUX, N.; BOUILLARD, J. Influence of coalescence behavior of the liquid and of gas sparging on hydrodynamics and bubble characteristics in a bubble column. Chemical Engineering and Process, v. 38, pp. 329-344, 1999.

CHEN, G. Electrochimical technologies in wastewater treatment. Separation and Purification Technology, v. 38, pp. 11-41, 2004.

COEURET F. Introducción a la ingeniería electroquímica. Editorial Reverté S.A., Espanha, 1992, 313 p.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 393, de 08 de agosto de 2007.

CORREIA, A. N.; MACHADO, S. A. S. Hydrogen evolution on electrodeposited Ni and Hg ultramicroelectrodes. Electrochimica Acta, v. 43, pp. 367-373, 1998.

COUTO, H. J. B.; SANT'ANNA Jr., G. L.; MASSARANI, G. Dissolved air flotation technique for only effluent treatment. In: 2th Mercosur Congresso on Chemical Engineering and 4th Mercosur Congresso on Process Systems Engineering, ENPROMER, Costa Verde, Rio de Janeiro, Brasil, 09 p., 2005.

CRESPILHO, F. N.; RESENDE, M. O. O. Eletroflotação: Princípios e aplicações, São Carlos - SP, 2004, 96 p.

DIMOGLO, A.; AKBULUT, H. Y.; CIHAN F.; KARPUZCU, M. Petrochemical wastewater treatment by means of clean Electrochimical technologies. Clean technologies and environmental policy, v. 06, pp. 288-295, 2004.

EIGELDINGER, J.; VOGT, H. The bubble coverage of gas-evolving electrodes in a flowing electrolyte. Electrochimica Acta, v. 45, pp. 4449-4456, 2000.

ELSNER, C.; MARCHIANO, S.L. The effect of electrolytically formed gas bubbles on ionic mass transfer at a plane vertical electrode. Journal of Applied Eletrochemistry, v. 12, pp. 735-742, 1982.

ELSNER, C. Transfert de matière et distribution du potentiel et du courant sur des électrodes de métal deployé, en présence de bulles électro-engendrées. 146 p. Tese de Doutorado, Universidade de Rennes I, França, 1984.

ESSADKI A. H.; BENNAJAH, M.; GOURICH, B.; VIAL, Ch.; AZZI, M.; DELMAS, H. Electrocoagulation/electroflotation in an external-loop airlift reactor - Application to the decolorization of textile dye wastewater: A case study. Chemical Engineering and Processing, v. 47, n. 08, pp. 1211-1223, 2008.

FONSECA, R. M. R. A importância do aproveitamento da água resultante da produção de petróleo. Monografia (Especialização em Engenharia Sanitária e Ambiental), Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal de Sergipe, Brasil, 1999.

FOUAD, M.G.; SEDAHMED, G.H. Efect of gas evolution on the rate of mass transfer at vertical electrodes. Electrochimica Acta, v. 17, pp. 665-672, 1972.

FOUAD, M.G.; SEDAHMED, G.H. Mass transfer at horizontal gas-evolving electrodes. Electrochimica Acta, v. 18, pp. 55-58, 1973.

GOODRIDGE, F.; SCOTT, K. Electrochimical process engineering: A guide to the design of electrolytic plant. New York: Plenum Press, 1995, 312 p.

HOSNY, A. Y. Separation of oil from oil/water emulsions using an electroflotation cell with insoluble electrodes. Filtration & Separation, v. 29, n. 05, pp. 419-423, 1992.

HOSNY, A. Y. Separation of oil from oil/water emulsions by electroflotation technique. Filtration & Separation, v. 06, n. 01, pp. 09-17, 1996.

II'IN, V. I.; SEDASHOVA, O. N. Industrial ecology - An electroflotation method and plant for removing oil products from effluents. Chemical and Petroleum Engineering, v. 35, pp. 07-08, 1999.

JANSSEN, L. J. J.; BARENDRECHT, E. The effect of electrolytic gas evolution on mass transfer at electrodes. Electrochimica Acta, v. 24, pp. 693-699, 1979.

JANSSEN, L. J. J.; BARENDRECHT, E. Mechanism of mass transfer of indicator ions to an oxygen-evolving an hydrogen-evolving electrode in alkaline solution. Electrochimica Acta, v. 30, pp. 683-694, 1985.

JANSSEN, L. J. J.; SILLEN, C. W. M. P.; BARENDRECHT, E.; VAN STRALEN, S. J.D. Bubble behavior during oxygen and hydrogen evolution at transparent electrodes in KOH solution. Electrochimica Acta, v. 29, pp. 630-642, 1984.

JOE, J. M. C. K.; JANSSEN, L. J. J.; VAN STRELEN, S. J. D.; VERBUNT, J. H. G.; SLUYTER, W. M. Bubble parameters and efficiency of gas bubble evolution for a chlorine, a hydrogen-evolving and an oxygen-evolving wire electrode. Electrochimica Acta, v. 33, n. 06, pp. 769-779, 1988.

KOREN, J. P. K.; SYVERSEN, U. State-of-the-Art Electroflocculation. Filtration & Separation, v. 32, n. 02, pp.153-156, 1995.

LASIA, A. Hydrogen evolution/oxidation reactions on porous electrodes. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 454, pp. 115-121, 1998.

LEITE, J. C. A.; VILAR, E. O.; CAVALCANTI, E. B.; SALES FILHO, I. O. Aplicação da eletroflotação para remoção de óleo emulsionado em águas de produção de campos de petróleo. In: 4° Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás, Campinas, São Paulo, Brasil, 09 p., 2007.

LEITE, J. C. A.; VILAR, E. O.; CAVALCANTI, E. B.; SALES FILHO, I. O. Estudo e aplicação da eletroflotação no tratamento de efluentes da indústria petroquímica. In: XVIII Congresso da Sociedade Iberoamericana de Eletroquímica - SIBAE, Medelin, Colômbia, 06 p., 2008.

LIMA, L. M. O; SILVA, J. H.; PATRÍCIO, A. A. R.; B. NETO, E. L.; D. NETO, A. A.; DANTAS, T. N. C. Evaluation of the hydrodynamic behavior of an extraction system for oily effluents treatment in a flotation column using surfactant. In: 2th Mercosur Congresso on Chemical Engineering and 4th Mercosur Congresso on Process Systems Engineering, ENPROMER, Costa Verde, Rio de Janeiro, Brasil, 09 p., 2005.

LINGANE, J. L. Accuracy of the potentiometric titration of cobalt with ferricyanide in ammoniacal medium. Chimica Acta, v. 30, n. 319, 1964.

LIVI, C. P. Fundamentos de fenômenos de transporte. LTC - Livros Técnicos e Científicos. Editora S.A., Rio de Janeiro, Brasil, 2004, 206 p.

MELO, M. V.; PEREIRA Jr., O. A.; SANTOS, L. A. D.; JESUS, R. F. Non-conventional flotation aiming to reduce the installation area in off-shore platforms. In: 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering and 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering, ENPROMER, Costa Verde, Rio de Janeiro, Brasil, 08 p., 2005.

MIRAPALHETA, A; SANTOS, A. C.; TONHOLO, J.; SOLETTI, J. I.; ZANTA, C. L. P. S. Desenvolvimento de reatores eletroquímicos para tratamento de efluentes da indústria do petróleo. In: 4° Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás, Campinas, São Paulo, Brasil, 06 p., 2007.

MÜLLER, L.; KRENZ, M.; RÜBNER, K. On the relation between the transport of Electrochimically evolved Cl_2 and H_2 into the electrolyte bulk by convective diffusion and by gas bubbles. Electrochimica Acta, v. 34, pp. 305-308, 1989.

NAHUI, F. N. B.; NASCIMENTO, M. R.; CAVALCANTI, E. B.; VILAR, E. O. Electroflotation of emulsified oil in industrial wastes evaluated with a full factorial design. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 25, n. 03, pp. 435 - 442, 2008.

NASCIMENTO, M. R. A Utilização da eletroflotação como alternativa na remoção de óleos emulsificados em efluentes da indústria de petróleo. 125 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande - CPGEM/UFCG, Campina Grande, Paraíba, Brasil, 2003.

QUEIROZ, M. S.; ABREU, E. S. V.; A. NETO, O. A. Processo eletrolítico aplicado ao tratamento de efluentes salinos. In: Rio Oil & Gas Conference, Rio de Janeiro, Brazil, 08 p., 1998.

RUBIO, J; SOUZA, M. L.; SMITH, R. W. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. Minerals Engineering, v. 15, pp.139-155, 2002.

SANTOS, A. C.; CRUZ, A. M.; SOLLETI, J. I.; CARVALHO, S. H.; TONHOLO, J.; ZANTA, C. L. P. S.; MIRAPALHETA, A. Tratamento de efluentes sintéticos da indústria de petróleo utilizando o método da eletroflotação. In: 4° Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás, Campinas, São Paulo, Brasil, 06 p., 2007.

SANTOS, A. G. Efeito da substituição de titânio por estanho no comportamento eletroquímico do sistema $Ti/Ru_xN_{1-x}O_2$. 93 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande, Paraíba, Brasil, 2004.

SEDAHMED, G. H.; Shemilt L. W. Mass transfer characteristics of a novel-evolving Electrochimical reactor. Journal of Applied Electrochemistry, v. 11, pp. 537-542, 1981.

SILVA, P. K. L. Remoção de óleo da água de produção por flotação em coluna utilizando tensoativos de origem vegetal. 104 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - PPGEQ/UFRN, Natal, Rio Grande do Norte, Brasil, 2008.

SOUZA FILHO, J. E. Processamento primário de fluídos: Separação e tratamento. Programa Trainees, PETROBRAS, Salvador, Bahia, Brasil, 2002, 353 p.

ST-PIERRE, J.; WRAGG, A. A. Behaviour of electrogenerated hydrogen and oxygen bubbles in narrow gap cells - Part I. Experimental. Electrochimica Acta, v. 38, n. 10, pp. 1381-1390, 1993a.

ST-PIERRE J.; WRAGG A. A. Behaviour of electrogenerated hydrogen and oxygen bubbles in narrow gap cells - Part II. Application in chloride production, Electrochimica Acta, v. 38, n. 13, pp. 1705-1710, 1993b.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Eletroquímica - Princípios e aplicações. Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 1998, 219 p.

TRINIDAD, P.; WALSH, F. Conversion expressions for electrochemical reactors which operate under mass transport controlled reaction conditions - Part I: Batch Reactor, PFR and CSTR. Int. J. Engng Ed. v. 14, n. 06, pp. 431-441, 1998.

VILAR, E. O. Transfert de matière entre un fritté métallique et un liquide - Aplication aux electrodes poreuses percolées. 204 p. Tese de Doutorado, Devant L' Université de Rennes 1, Sciences Chiniques, Rennes, França, 1996.

VOGT, H. The rate of gas evolution at electrodes - I. An Estimate of Efficiency of gas evolution from the supersaturation of electrolyte adjacent to a gas-evolving electrode. Electrochimica Acta, v. 19, pp. 167-173, 1984a.

VOGT, H. The rate of gas evolution at electrodes - II. An estimate of the efficiency of gas evolution on the basis of bubble growth data. Electrochimica Acta, v. 29, n. 2, pp. 175-180, 1984b.

VOGT, H. Studies on gas-evolving electrodes the concentration of dissolved gas in electrolyte bulk. Electrochimica Acta, v. 30, pp. 265-270, 1985.

VOGT, H. The role of single-phase free convection in mass transfer at gas evolving electrodes - I. Theoretical. Electrochimica Acta, v. 28, pp. 1421-1426, 1992.

WALSH, F. C. A first course in Electrochimical engineering. Electrochimical Consultancy, England, 1993, 381 p.

WELTY, J. R.; WICKS, C. E.; WILSON, R. E. Fundamentals momentum, heat, and mass transfer. Library of Congress Cataloging in Publication Data. 2 Ed. United States of America, 1976, 790 p.

WONGSUCHOTO, P.; CHARINPANITKUL, T.; PAVASANT, P. Bubble size distribution and gas-liquid mass transfer in airlift contactors. Chemical Engineering Journal, v. 92, pp. 81-90, 2003.

Apêndices

Apêndice I - Estudo das bolhas de gás

I.1. Resultados para as bolhas de gás hidrogênio

Nas Tabelas I.1.1 a I.1.7 são apresentados os resultados experimentais obtidos para as bolhas de gás hidrogênio.

Número de bolhas medidas	Experimento 1				
	d_{H_2} (Pixel)				
	Foto 1	Foto 2	Foto 3	Foto 4	Foto 5
1	7,00	6,08	7,07	7,00	7,00
2	7,21	6,32	6,00	6,71	6,00
3	7,62	7,62	6,08	6,32	7,21
4	7,07	7,28	6,32	7,00	8,00
5	7,00	6,00	6,08	5,83	5,83
6	6,32	7,07	6,00	6,40	6,00
7	7,21	8,06	7,07	6,71	6,40
8	7,07	7,07	7,00	5,83	7,81
9	7,00	7,07	6,40	7,07	6,71
10	7,21	7,00	7,07	6,40	7,21
Média (Pixel)	7,0710	6,9570	6,5090	6,5270	6,8170
Desvio Padrão (Pixel)	0,3229	0,6576	0,4852	0,4541	0,7618
Média (mm)	0,0676	0,0665	0,0622	0,0624	0,0651
Média (10^{-5} m)	6,7555	6,6466	6,2186	6,2358	6,5129
Escala da Fotografia	1 Pixel = 0,0095538462 mm				

Tabela I.1.1. Diâmetros medidos no experimento 1 para as bolhas de H₂.
		E	xperimento 2	2			
Número de bolhas medidas 1 2 3 4 5 6	d_{H_2} (Pixel)						
1110 01 000	Foto 1	Foto 2	Foto 3	Foto 4	Foto 5		
1	6,40	5,83	7,07	5,83	7,00		
2	7,00	6,71	6,71	6,71	7,00		
3	6,00	7,21	7,07	6,40	6,08		
4	6,40	6,71	6,08	6,40	7,00		
5	5,00	6,40	6,71	6,08	7,07		
6	7,21	7,07	6,71	6,08	6,40		
7	6,40	5,83	7,81	5,66	7,28		
8	6,08	6,32	5,83	7,21	6,71		
9	6,40	7,00	7,00	6,08	7,00		
10	6,40	7,00	6,40	7,21	6,08		
Média (Pixel)	6,3290	6,6080	6,7390	6,3660	6,7620		
Desvio Padrão (Pixel)	0,5952	0,4990	0,5590	0,5350	0,4287		
Média (mm)	0,0612	0,0639	0,0652	0,0616	0,0654		
Média (10^{-5} m)	6,1245	6,3945	6,5213	6,1603	6,5435		
Escala da Fotografia		Foto 1Foto 2Foto 3Foto 4Foto 6 $6,40$ $5,83$ $7,07$ $5,83$ $7,07$ $7,00$ $6,71$ $6,71$ $6,71$ $7,07$ $6,00$ $7,21$ $7,07$ $6,40$ $6,00$ $6,40$ $6,71$ $6,08$ $6,40$ $7,00$ $5,00$ $6,40$ $6,71$ $6,08$ $7,00$ $5,00$ $6,40$ $6,71$ $6,08$ $7,00$ $7,21$ $7,07$ $6,71$ $6,08$ $6,44$ $6,40$ $5,83$ $7,81$ $5,66$ $7,22$ $6,08$ $6,32$ $5,83$ $7,21$ $6,70$ $6,40$ $7,00$ $7,00$ $6,08$ $7,00$ $6,40$ $7,00$ $6,40$ $7,21$ $6,00$ $5,3290$ $6,6080$ $6,7390$ $6,3660$ $6,760$ $5,522$ $0,4990$ $0,5590$ $0,5350$ $0,422$ $0,0612$ $0,0639$ $0,0652$ $0,0616$ $0,066$ $5,1245$ $6,3945$ $6,5213$ $6,1603$ $6,544$ 1Pixel = $0,0096769167$ mm $6,1603$ $6,544$					

Tabela I.1.2. Diâmetros medidos no experimento 2 para as bolhas de H₂.

Tabela I.1.3. Diâmetros medidos no experimento 3 para as bolhas de H₂.

		E	xperimento (3	
Número de bolhas – medidas			d_{H_2} (Pixel)		
	Foto 1	Foto 2	Foto 3	Foto 4	Foto 5
1	6,00	5,66	4,47	5,83	6,00
2	5,00	6,40	6,00	5,00	4,47
3	4,24	5,00	5,39	6,08	6,08
4	5,00	6,08	6,32	6,08	6,40
5	6,00	5,39	6,00	6,32	5,00
6	5,10	5,00	6,00	5,00	5,39
7	5,00	5,00	5,66	5,00	5,00
8	5,39	6,32	6,08	6,00	5,83
9	5,39	6,08	6,40	5,66	5,39
10	5,00	6,00	6,08	6,40	5,83
Média (Pixel)	5,2120	5,6930	5,8400	5,7370	5,5390
Desvio Padrão (Pixel)	0,5209	0,5598	0,5625	0,5506	0,5948
Média (mm)	0,0482	0,0526	0,0540	0,0530	0,0512
Média (10^{-5} m)	4,8181	5,2628	5,3987	5,3034	5,1204
Escala da Fotografia		1 Pixel =	= 0,00924428	812 mm	

	Experimento 4					
Número de bolhas medidas			d_{H_2} (Pixel)			
mearaus	Foto 1	Foto 2	Foto 3	Foto 4	Foto 5	
1	5,83	4,24	5,39	5,00	5,83	
2	5,39	5,83	5,00	6,00	5,83	
3	5,10	5,10	5,00	5,00	5,00	
4	5,39	4,47	5,00	5,39	5,00	
5	5,00	5,66	5,39	6,08	5,00	
6	5,00	5,66	5,00	5,66	5,00	
7	5,83	4,24	5,00	5,10	5,66	
8	5,00	5,00	5,00	5,10	4,47	
9	5,39	4,47	5,10	6,00	6,00	
10	5,39	5,10	5,00	6,32	5,39	
Média (Pixel)	5,3320	4,9770	5,0880	5,5650	5,3180	
Desvio Padrão (Pixel)	0,3152	0,6048	0,1622	0,5082	0,4983	
Média (mm)	0,0523	0,0488	0,0499	0,0546	0,0522	
Média (10 ⁻⁵ m)	5,2323	4,8839	4,9929	5,4609	5,2186	
Escala da Fotografia		Foto 1Foto 2Foto 3Foto 4Foto 5 $5,83$ $4,24$ $5,39$ $5,00$ $5,88$ $5,39$ $5,83$ $5,00$ $6,00$ $5,88$ $5,10$ $5,10$ $5,00$ $5,00$ $5,00$ $5,39$ $4,47$ $5,00$ $5,39$ $5,00$ $5,00$ $5,66$ $5,39$ $6,08$ $5,00$ $5,00$ $5,66$ $5,00$ $5,66$ $5,00$ $5,83$ $4,24$ $5,00$ $5,10$ $5,66$ $5,00$ $5,66$ $5,00$ $5,10$ $5,66$ $5,00$ $5,00$ $5,10$ $5,66$ $5,00$ $5,39$ $4,47$ $5,10$ $6,00$ $6,00$ $5,39$ $5,10$ $5,00$ $6,32$ $5,31$ $5,3320$ $4,9770$ $5,0880$ $5,5650$ $5,31$ $0,3152$ $0,6048$ $0,1622$ $0,5082$ $0,49$ $0,0523$ $0,0488$ $0,0499$ $0,0546$ $0,05$ $5,2323$ $4,8839$ $4,9929$ $5,4609$ $5,21$ 1Pixel = $0,0098130103$ mm $5,000$ $5,000$				

Tabela I.1.4. Diâmetros medidos no experimento 4 para as bolhas de H₂.

Tabela I.1.5. Diâmetros medidos no experimento 5 para as bolhas de H₂.

		E	xperimento :	5	
Numero de bolhas medidas			d_{H_2} (Pixel)		
meuraus	Foto 1	Foto 2	Foto 3	Foto 4	Foto 5
1	5,66	5,00	5,39	5,66	5,83
2	5,83	6,08	5,00	5,10	5,83
3	5,10	4,12	6,08	5,66	5,39
4	5,10	6,40	5,39	5,10	5,83
5	5,83	5,83	5,66	5,00	6,08
6	6,32	5,39	5,10	5,00	5,39
7	6,08	5,83	5,66	5,83	5,39
8	5,00	6,00	5,00	5,10	5,00
9	4,12	5,10	5,66	5,00	5,83
10	5,10	6,32	5,39	5,39	5,00
Média (Pixel)	5,4140	5,6070	5,4330	5,2840	5,5570
Desvio Padrão (Pixel)	0,6509	0,7070	0,3439	0,3224	0,3765
Média (mm)	0,0520	0,0539	0,0522	0,0508	0,0534
Média (10^{-5} m)	5,2039	5,3895	5,2222	5,0790	5,3414
Escala da Fotografia		1 Pixel =	= 0,0096120	111 mm	

		E	xperimento	6	
Número de bolhas medidas			d_{H_2} (Pixel)		
mearaus	Foto 1	Foto 2	Foto 3	Foto 4	Foto 5
1	5,39	6,08	5,39	5,66	5,10
2	6,08	6,08	5,66	5,39	5,39
3	5,39	6,08	6,00	6,00	6,00
4	6,00	5,83	6,40	5,66	5,83
5	5,83	5,00	5,39	6,32	6,08
6	6,08	6,00	5,83	6,00	6,00
7	6,32	6,71	5,39	5,39	5,39
8	6,32	6,00	5,83	6,08	5,00
9	5,66	5,66	6,08	6,00	5,66
10	5,83	5,83	5,39	5,83	5,10
Média (Pixel)	5,8900	5,9270	5,7360	5,8330	5,5550
Desvio Padrão (Pixel)	0,3357	0,4273	0,3545	0,3045	0,4130
Média (mm)	0,0553	0,0557	0,0539	0,0548	0,0522
Média (10^{-5} m)	5,5311	5,5658	5,3864	5,4775	5,2165
Escala da Fotografia		1 Pixel =	= 0,0093905	943 mm	

Tabela I.1.6. Diâmetros medidos no experimento 6 para as bolhas de H₂.

Tabela I.1.7. Diâmetros medidos no experimento 7 para as bolhas de H₂.

		E	Experimento 7 d_{H_2} (Pixel) 2 Foto 3 Foto 4 0 5,10 5,39 0 5,00 5,00 0 5,83 6,32 0 5,00 6,00 9 6,08 6,00 9 5,39 6,71 0 5,00 5,83 0 6,08 6,00 9 5,10 5,83 0 6,08 6,00 0 5,10 5,10 0 6,00 6,00 80 5,4580 5,8350 0 0,402 (0,5210		
Número de bolhas – medidas			d_{H_2} (Pixel)		
moundus	Foto 1	Foto 2	Foto 3	Foto 4	Foto 5
1	5,00	6,40	5,10	5,39	6,00
2	5,66	5,10	5,00	5,00	5,00
3	5,39	5,10	5,83	6,32	5,00
4	5,00	5,00	5,00	6,00	5,66
5	6,40	5,39	6,08	6,00	5,00
6	5,83	5,39	5,39	6,71	5,00
7	6,08	6,40	5,00	5,83	5,00
8	5,83	5,00	6,08	6,00	5,10
9	5,83	5,00	5,10	5,10	6,71
10	6,00	5,00	6,00	6,00	5,66
Média (Pixel)	5,7020	5,3780	5,4580	5,8350	5,4130
Desvio Padrão (Pixel)	0,4537	0,5593	0,4826	0,5318	0,5869
Média (mm)	0,0564	0,0532	0,0540	0,0577	0,0536
Média (10^{-5} m)	5,6423	5,3217	5,4009	5,7739	5,3564
Escala da Fotografia		1 Pixel =	= 0,0098953	630 mm	

I.2. Resultados para as bolhas de gás cloro

Nas Tabelas I.2.1 a I.2.7 são apresentados os resultados experimentais obtidos para as bolhas de gás cloro.

	Experimento 1					
Número de bolhas medidas			d_{Cl_2} (Pixel)			
	Foto 1	Foto 2	Foto 3	Foto 4	Foto 5	
1	6,40	6,08	7,07	7,21	6,40	
2	6,32	5,83	6,40	6,00	6,40	
3	6,08	6,08	5,83	5,83	7,07	
4	7,07	6,32	6,32	6,40	7,07	
5	7,07	5,83	5,83	6,40	5,83	
6	5,39	6,71	6,08	7,00	7,07	
7	6,08	6,71	6,40	6,40	6,32	
8	7,00	6,08	5,83	5,66	5,83	
9	7,07	6,08	7,07	5,39	5,66	
10	6,00	6,40	7,00	6,32	6,32	
Média (Pixel)	6,4480	6,2120	6,3830	6,2610	6,3970	
Desvio Padrão (Pixel)	0,5845	0,3170	0,5097	0,5659	0,5330	
Média (mm)	0,1227	0,1182	0,1214	0,1191	0,1217	
Média (10^{-5} m)	12,2672	11,8182	12,1435	11,9114	12,1701	
Escala da Fotografia		Foto 1Foto 2Foto 3Foto 4Foto 6 $6,40$ $6,08$ $7,07$ $7,21$ $6,44$ $6,32$ $5,83$ $6,40$ $6,00$ $6,44$ $6,08$ $6,08$ $5,83$ $5,83$ $7,07$ $7,07$ $6,32$ $6,32$ $6,40$ $7,07$ $7,07$ $5,83$ $5,83$ $6,40$ $5,88$ $5,39$ $6,71$ $6,08$ $7,00$ $7,00$ $6,08$ $6,71$ $6,40$ $6,40$ $6,32$ $7,07$ $6,08$ $7,07$ $5,39$ $5,66$ $5,83$ $5,66$ $5,83$ $5,66$ $5,88$ $7,07$ $6,08$ $7,07$ $5,39$ $5,66$ $7,07$ $6,08$ $7,07$ $5,39$ $5,66$ $6,00$ $6,40$ $7,00$ $6,322$ $6,32$ $6,4480$ $6,2120$ $6,3830$ $6,2610$ $6,392$ $0,5845$ $0,3170$ $0,5097$ $0,5659$ $0,532$ $0,1227$ $0,1182$ $0,1214$ $0,1191$ $0,122$ $12,2672$ $11,8182$ $12,1435$ $11,9114$ $12,17$ 1 Pixel = $0,0190247387$ mm $12,1435$ $11,9114$ $12,172$				

Tabela I.2.1. Diâmetros medidos no experimento 1 para as bolhas de Cl₂.

		E	xperimento 2	2	
Número de bolhas medidas			d_{Cl_2} (Pixel)		
	Foto 1	Foto 2	Foto 3	Foto 4	Foto 5
1	7,81	7,07	6,40	6,00	7,21
2	7,21	5,39	6,08	6,00	6,40
3	7,62	6,40	5,66	6,08	6,00
4	7,82	7,28	6,00	5,66	6,08
5	7,00	8,54	6,32	7,07	6,00
6	6,71	7,00	5,39	5,39	5,83
7	7,21	5,83	6,08	6,40	6,08
8	6,71	6,71	6,40	5,83	6,71
9	6,71	6,71	6,00	7,00	6,40
10	7,07	8,25	6,40	5,39	7,07
Média (Pixel)	7,1870	6,9180	6,0730	6,0820	6,3780
Desvio Padrão (Pixel)	0,4357	0,9684	0,3382	0,5900	0,4768
Média (mm)	0,1341	0,1291	0,1133	0,1135	0,1190
Média (10^{-5} m)	13,4093	12,9074	11,3308	11,3476	11,8999
Escala da Fotografia		1 Pixel =	0,0186576	668 mm	

Tabela I.2.2. Diâmetros medidos no experimento 2 para as bolhas de Cl₂.

Tabela I.2.3. Diâmetros medidos no experimento 3 para as bolhas de Cl₂.

	polhas <u>Experimento 3</u>				
Numero de bolhas medidas			d_{Cl_2} (Pixel)		
	Foto 1	Foto 2	Foto 3	Foto 4	Foto 5
1	4,47	5,39	5,00	5,66	7,81
2	5,39	4,00	5,00	5,39	6,00
3	6,40	4,24	5,10	5,00	7,00
4	5,39	5,10	5,00	5,10	7,00
5	5,00	5,00	5,00	4,47	7,81
6	6,08	5,00	5,00	5,10	6,40
7	6,08	5,00	5,00	4,47	5,83
8	5,39	4,12	5,66	3,16	6,32
9	5,00	5,39	5,39	5,83	6,40
10	5,39	5,10	5,10	5,10	6,00
Média (Pixel)	5,4590	4,8340	5,1250	4,9280	6,6570
Desvio Padrão (Pixel)	0,5846	0,5165	0,2240	0,7603	0,7217
Média (mm)	0,1025	0,0908	0,0962	0,0925	0,1250
Média (10 ⁻⁵ m)	10,2505	9,07692	9,62333	9,25342	12,5000
Escala da Fotografia		1 Pixel =	0,0187772	366 mm	

		E	xperimento 4	Foto 4 6,08 5,66 6,32 5,39 5,83 6,40 5,83 6,00 5,66 6,08 5,9250 0,3127	
Número de bolhas medidas			d_{Cl_2} (Pixel)		
	Foto 1	Foto 2	Foto 3	Foto 4	Foto 5
1	5,83	5,39	5,66	6,08	5,39
2	5,83	6,40	6,32	5,66	5,66
3	5,10	6,08	6,71	6,32	5,00
4	6,08	5,66	5,66	5,39	6,40
5	6,40	5,39	7,07	5,83	4,24
6	6,32	5,83	6,00	6,40	6,40
7	6,00	5,39	6,00	5,83	6,00
8	5,39	5,39	5,66	6,00	5,00
9	6,32	5,00	5,66	5,66	5,39
10	6,40	5,10	5,83	6,08	6,00
Média (Pixel)	5,9670	5,5630	6,0570	5,9250	5,5480
Desvio Padrão (Pixel)	0,4422	0,4346	0,4956	0,3127	0,6859
Média (mm)	0,0984	0,0917	0,0999	0,0977	0,0915
Média (10^{-5} m)	9,8398	9,1736	9,9882	9,7705	9,1488
Escala da Fotografia		d_{Cl_2} (Pixel)Foto 1Foto 2Foto 3Foto 4Foto 55,835,395,666,0855,836,406,325,6655,106,086,716,3256,085,665,665,3966,405,397,075,8346,325,836,006,4066,005,396,005,8366,325,836,005,8365,395,395,666,0056,405,105,836,0865,96705,56306,05705,92505,30,44220,43460,49560,31270,00,09840,09170,09990,09770,09,83989,17369,98829,77059,11 Pixel = 0,0164903197 mm111			

Tabela I.2.4. Diâmetros medidos no experimento 4 para as bolhas de Cl₂.

Tabela I.2.5. Diâmetros medidos no experimento 5 para as bolhas de Cl₂.

	Experimento 5					
Numero de bolhas medidas			d_{Cl_2} (Pixel)			
	Foto 1	Foto 2	Foto 3	Foto 4	Foto 5	
1	5,00	5,00	5,83	6,00	5,10	
2	5,66	5,39	5,00	6,32	6,00	
3	6,40	6,40	6,40	5,00	6,00	
4	6,00	6,08	6,32	5,10	5,10	
5	5,66	5,66	5,00	5,00	5,00	
6	5,39	4,47	5,00	6,08	5,83	
7	5,10	6,40	5,83	5,00	3,61	
8	5,00	5,83	5,83	5,00	5,83	
9	5,66	5,00	5,00	5,00	5,83	
10	5,00	5,83	5,83	6,40	6,32	
Média (Pixel)	5,4870	5,6060	5,6040	5,4900	5,4620	
Desvio Padrão (Pixel)	0,4781	0,6377	0,5588	0,6216	0,7907	
Média (mm)	0,1076	0,1099	0,1099	0,1077	0,1071	
Média (10 ⁻⁵ m)	10,7603	10,9936	10,9897	10,7661	10,7112	
Escala da Fotografia		1 Pixel =	0,0196104	678 mm		

		E	xperimento		
Número de bolhas medidas			d_{Cl_2} (Pixel)		
mearaas	Foto 1	Foto 2	Foto 3	Foto 4	Foto 5
1	5,83	7,07	5,66	6,71	6,40
2	7,07	6,71	6,08	5,39	6,00
3	6,40	6,71	7,21	6,32	5,39
4	6,40	5,83	5,66	5,39	7,21
5	5,83	6,71	5,83	5,10	6,40
6	5,39	6,08	5,66	5,00	5,10
7	6,40	7,00	6,71	7,00	5,00
8	7,21	5,83	6,00	6,00	6,40
9	7,07	6,00	7,21	5,00	5,00
10	6,40	6,08	6,40	5,66	5,39
Média (Pixel)	6,4000	6,4020	6,2420	5,7570	5,8290
Desvio Padrão (Pixel)	0,5985	0,4844	0,6136	0,7216	0,7605
Média (mm)	0,1089	0,1089	0,1062	0,0980	0,0992
Média (10^{-5} m)	10,8897	10,8931	10,6208	9,79559	9,91810
Escala da Fotografia		5,83 $7,07$ $5,66$ $6,71$ $6,40$ $7,07$ $6,71$ $6,08$ $5,39$ $6,00$ $6,40$ $6,71$ $7,21$ $6,32$ $5,39$ $6,40$ $5,83$ $5,66$ $5,39$ $7,21$ $5,83$ $6,71$ $5,83$ $5,10$ $6,40$ $5,39$ $6,08$ $5,66$ $5,00$ $5,10$ $6,40$ $7,00$ $6,71$ $7,00$ $5,00$ $7,21$ $5,83$ $6,00$ $6,00$ $6,40$ $7,07$ $6,00$ $7,21$ $5,00$ $5,00$ $6,40$ $6,08$ $6,40$ $5,66$ $5,39$ $5,4000$ $6,4020$ $6,2420$ $5,7570$ $5,829$ $0,5985$ $0,4844$ $0,6136$ $0,7216$ $0,760$ $0,1089$ $0,1089$ $0,1062$ $0,0980$ $0,099$ $0,8897$ $10,8931$ $10,6208$ $9,79559$ $9,918$ 1 Pixel = $0,0170150987$ mm 1 1 1			

Tabela I.2.6. Diâmetros medidos no experimento 6 para as bolhas de Cl₂.

Tabela I.2.7. Diâmetros medidos no experimento 7 para as bolhas de Cl₂.

		E	xperimento '	7	
Numero de bolhas medidas			d_{Cl_2} (Pixel)		
	Foto 1	Foto 2	Foto 3	Foto 4	Foto 5
1	6,00	6,00	6,32	7,07	5,98
2	7,21	6,40	6,40	5,10	7,07
3	5,83	6,00	7,00	6,32	6,00
4	7,07	6,40	6,08	6,71	5,66
5	5,83	6,32	7,07	6,40	5,83
6	6,40	6,00	7,07	7,00	5,66
7	7,07	6,71	6,40	7,07	6,40
8	6,32	5,39	6,71	6,32	5,83
9	7,07	6,32	5,39	6,08	6,00
10	6,71	5,83	6,00	6,40	5,39
Média (Pixel)	6,5510	6,1370	6,4440	6,4470	5,9822
Desvio Padrão (Pixel)	0,5464	0,3715	0,5399	0,5904	0,4670
Média (mm)	0,1049	0,0982	0,1031	0,1032	0,0957
Média (10^{-5} m)	10,4853	9,82269	10,3141	10,3189	9,57495
Escala da Fotografia		1 Pixel =	0,0160056	812 mm	

Apêndice II - Estudo de transferência de massa

I.1. Dosagem amperométrica

O procedimento é realizado em meio amoniacal usando uma concentração suficiente de amônia (NH₃ = 3M) e cloreto de amônia (NH₄Cl = 1M) visando obter um pH ≈ 10 . A adição do cloreto de cobalto (concentração conhecida = 0,0339M) tem por objetivo a redução dos íons Fe(CN)₆³⁻, de acordo com a Reação 1:

$$Co (NH_{3})_{6}^{2+} + Fe (CN)_{6}^{3-} \to Co (NH_{3})_{6}^{3+} + Fe (CN)_{6}^{4-}$$
(1)

A reação neutraliza estequiometricamente os íons ferricianeto. O pH 10 do meio reacional evita a precipitação do íon cobalto formando seu composto amoniacal como é observado na Reação 1.

A partir da solução contendo os íons $Fe(CN)_6^{3-}$ ($Fe(CN)_6K_3$ (0,001 M); $Fe(CN)_6K_4$ (0,001 M); NaOH (0,500 M)), e com a adição da amônia (NH₃ (3,0 M)) e cloreto de amônia (NH₄Cl (1,0 M)), utilizou-se uma célula com três eletrodos: um disco rotante de platina, como eletrodo de trabalho, um contraeletrodo de platina e um eletrodo de níquel como eletrodo de referência, como pode ser observado na Figura I.1.1.



Figura I.1.1. Sistema experimental para dosagem amperométrica (Vilar, 1996).

A temperatura da célula foi mantida constante em 30,0 °C. Durante a eletrólise borbulhou-se gás hidrogênio no interior da célula para eliminar o oxigênio presente na solução.

O volume total da amostra usada para análise foi de 60,0 mL, em que 39,0 mL correspondiam ao volume da solução de $Fe(CN)_6K_3$, $Fe(CN)_6K_4$ e NaOH, e 21,0 mL ao volume da solução de amônia (NH₃ (3,0 M)) e do cloreto de amônia (NH₄Cl (1,0 M)). A determinação foi realizada com uma velocidade rotacional constante de 1000 rpm, para diferentes volumes de cloreto de cobalto (CoCl₂).

Após a análise experimental, obtiveram-se as curvas de intensidade de corrente elétrica (*Ie*) em função do potencial elétrico (*E*) para os volumes de cloreto de cobalto utilizados, como apresentado na Figura I.1.2, de acordo com Vilar (1996). No estudo de Vilar (1996), a primeira curva foi obtida antes da adição do CoCl₂, sendo adicionado um volume de 0,50 mL de CoCl₂ para obtenção das demais curvas. Já neste estudo, as curvas posteriores foram obtidas adicionando, a cada curva, um volume de 0,30 mL de CoCl₂.



Figura I.1.2. Polarograma de I_e versus E para os volumes de CoCl₂ (Vilar, 1996).

A partir das curvas obtidas, foram determinados os valores de intensidade de corrente limite para cada volume de cloreto de cobalto. Com os valores da intensidade de corrente limite em função dos volumes de CoCl₂ adicionados, fez-se um gráfico, como o apresentado na Figura I.1.3. Extrapolando a curva, tem-se o ponto de equivalência que representa o volume de cloreto necessário para proporcionar a redução de todo o ferricianeto presente na amostra da solução.



Figura I.1.3. Corrente limite em função dos volumes de CoCl₂ (Vilar, 1996).

Logo, a concentração do íon ferricianeto foi determinada por meio da Equação 1.

$$C_{amostra} = \frac{V_{CoCl_2} \times 0,0339 M}{V_{amostra}}$$
(1)

Em que:

 $C_{amostra}$ - concentração da amostra do íon ferricianeto, M;

 V_{CoCl_2} - volume de cloreto de cobalto adicionado, mL;

 $V_{\mbox{\tiny amostra}}$ - volume da amostra do íon ferricianeto, mL.

I.2. Resultados experimentais para o estudo de transferência de massa

Na Tabela I.2.1. estão apresentados os dados referentes às concentrações e à redução da concentração de ferricianeto de potássio obtidos para cada densidade de corrente elétrica.

Tabela I.2.1. Concentrações inicial e final de ferricianeto e porcentagem de redução.

Pontos	j_e (A cm ⁻²)	C _{i ferri} (M)	C_{fi} (M)	$(C_{fi}$ - C_i ferri) (M)	\overline{C} (M)	R _{ed} (%)
1	0,0150	0,00101	0,00096	0,00005	0,00099	4,85
2	0,0200	0,00102	0,00095	0,00006	0,00099	6,27
3	0,0250	0,00089	0,00083	0,00007	0,00086	7,35
4	0,0284	0,00104	0,00096	0,00009	0,00100	8,14

Tempo de eletrólise = 40,0 min

Em que:

 j_e - densidade de corrente elétrica;

 $C_{i \text{ ferri}}$ - concentração inicial de ferricianeto;

 C_{fi} - concentração final de ferricianeto;

 \overline{C} - concentração média de ferricianeto;

 R_{ed} - porcentagem de redução da concentração de ferricianeto.

I.3. Modelagem do reator eletroquímico "air lift"

I.3.1. Análise dimensional

Na Tabela I.3.1 são apresentados os parâmetros utilizados na modelagem do reator.

Parâmetros	Simbologia	Dimensão	Unidade	Classe
Dimensão característica	X_{L}	L	m	Geométrica
Densidade do fluido	ρ	M L ⁻³	kg m ⁻³	Propriedade do fluido
Viscosidade do fluido	μ	$M L^{-1} t^{-1}$	kg m ⁻¹ s ⁻¹	Propriedade do fluido
Velocidade do fluido (gás)	V_{g}	$L t^{-1}$	$m s^{-1}$	Fluidodinâmica
Coeficiente de difusão molecular	$D_{_{AB}}$	$L^2 t^{-1}$	$m^2 s^{-1}$	Transporte de massa
Coeficiente médio combinado de transferência de massa	$\overline{k_d^g}$	L t ⁻¹	m s ⁻¹	Transporte de massa

Tabela I.3.1. Parâmetros da modelagem do reator eletroquímico "air lift".

I.3.2. Grupos adimensionais

- Número de parâmetros envolvidos: n = 6 ($X_L, \rho, \mu, V_g, D_{AB} \in \overline{k_d^g}$)
- Número de dimensões fundamentais m = 3 (M, L e t)
- Parâmetros repetitivos: $r = 3 (D_{AB}, \rho \in X_L)$
- Número de grupos adimensionais: n m = 6 3 = 3

I.3.3. Aplicação do Teorema " π " de Buckingham para formação dos grupos adimensionais

- Grupo 1:

$$\pi_{1} = D_{AB}^{a} \cdot \rho^{b} \cdot X_{L}^{c} \cdot \overline{k_{d}^{g}} = (L^{2}t^{-1})^{a} \cdot (ML^{-3})^{b} (L)^{c} (Lt^{-1}) = 1$$

$$L \to 2a - 3b + c + 1 = 0$$

$$t \to -a + 0 + 0 - 1 = 0 \Longrightarrow a = -1$$

$$M \to 0 + b + 0 + 0 = 0 \Longrightarrow b = 0$$

Logo:

 $L \rightarrow 2a - 3b + c + 1 = 0$ 2.(-1) - 3.0 + c + 1 = 0 c = 1

- Grupo 2:

$$\pi_{2} = D_{AB}^{\ \ d} \cdot \rho^{e} \cdot X_{L}^{\ \ f} \cdot V_{g} = (L^{2}t^{-1})^{d} \cdot (ML^{-3})^{e} (L)^{f} (Lt^{-1}) = 1$$

$$L \rightarrow 2d - 3e + f + 1 = 0$$

$$t \rightarrow -d + 0 + 0 - 1 = 0 \Longrightarrow d = -1$$

$$M \rightarrow 0 + e + 0 + 0 = 0 \Longrightarrow e = 0$$

Logo: $L \rightarrow 2d - 3e + f + 1 = 0$ 2.(-1) - 3.0 + f + 1 = 0f = 1

- Grupo 3:

$$\pi_{3} = D_{AB}^{g} \cdot \rho^{h} \cdot X_{L}^{i} \cdot \mu = \left(L^{2} t^{-1}\right)^{g} \cdot \left(ML^{-3}\right)^{h} \left(L\right)^{i} \left(ML^{-1} t^{-1}\right) = 1$$

 $L \rightarrow 2g - 3h + i - 1 = 0$ $t \rightarrow -g + 0 + 0 - 1 = 0 \Longrightarrow g = -1$ $M \rightarrow 0 + h + 0 + 1 = 0 \Longrightarrow h = -1$

Logo:

$$L \rightarrow 2g - 3h + i - 1 = 0$$

2.(-1) - 3.(-1) + i - 1 = 0
 $i = 0$

Substituindo-se os valores encontrados para os expoentes nos respectivos grupos adimensionais, tem-se:

- Grupo 1:

$$\pi_{1} = D_{AB}^{\ a} \cdot \rho^{b} \cdot X_{L}^{\ c} \cdot \overline{k_{d}^{g}} = D_{AB}^{\ -1} \cdot \rho^{0} \cdot X_{L}^{\ 1} \cdot \overline{k_{d}^{g}}$$
$$\pi_{1} = D_{AB}^{\ -1} \cdot 1 \cdot X_{L} \cdot \overline{k_{d}^{g}}$$

$$\pi_1 = \frac{X_L k_d^s}{D_{AB}} = \overline{Sh} (Sherwood)$$

- Grupo 2:

$$\pi_{2} = D_{AB}^{\ \ d} \cdot \rho^{e} \cdot X_{L}^{\ f} \cdot V_{g} = D_{AB}^{\ \ -1} \cdot \rho^{0} \cdot X_{L}^{\ \ 1} \cdot V_{g}$$
$$\pi_{2} = D_{AB}^{\ \ -1} \cdot 1 \cdot X_{L} \cdot V_{g}$$

$$\pi_2 = \frac{X_L N_g}{D_{AB}}$$

- Grupo 3:

$$\pi_3 = D_{AB}^{\ \ g} \cdot \rho^h \cdot X_L^{\ \ i} \cdot \mu = D_{AB}^{\ \ -1} \cdot \rho^{-1} \cdot X_L^{\ \ 0} \cdot \mu$$

$$\pi_3 = D_{AB}^{-1} \cdot \rho^{-1} \cdot 1 \cdot \mu$$
$$\pi_3 = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} = Sc (Schimidt)$$

- Grupo 4:

Dividindo-se π_2 por π_3 , tem-se:

$$\frac{\pi_2}{\pi_3} = \frac{\frac{X_L \cdot V_g}{D_{AB}}}{\frac{\mu}{\rho D_{AB}}} = \frac{\rho X_L \cdot V_g}{\mu} = \pi_4$$

$$\pi_4 = \frac{X_L V_g}{v} = Re (Reynolds)$$

Logo, a relação obtida entre os grupos adimensionais está descrita na Equação 2:

$$Sh = f(Re, Sc) \tag{2}$$

De acordo com os grupos adimensionais encontrados, a equação geral que representa o modelo empírico obtido na modelagem do reator encontra-se na Equação 3, como apresentado em Coeuret (1992).

$$Sh = aRe^{b}Sc^{c}$$
(3)

Apêndice III - Estudo do processo de eletroflotação

I.1. Resultados para a emulsão sintética

I.1.1 Potencial médio de célula

Na Tabela I.1.1 são apresentados os valores do potencial médio de célula (E_{med}) obtidos para cada condição experimental nos experimentos com a emulsão sintética.

		Variáveis e	estudadas		
Experimentos	j_e	$C_{\scriptscriptstyle NaCl}$	Q_{v}	Н	$E_{\scriptscriptstyle med}$
	$(A m^{-2})$	$(mg L^{-1})$	$(m^3 h^{-1})$	(m)	(V)
1	150,0	5000	0,0348	0,2600	5,40
2	250,0	5000	0,0348	0,2600	6,10
3	150,0	15000	0,0348	0,2600	5,60
4	250,0	15000	0,0348	0,2600	6,20
5	150,0	5000	0,0552	0,2600	5,70
6	250,0	5000	0,0552	0,2600	6,10
7	150,0	15000	0,0552	0,2600	5,40
8	250,0	15000	0,0552	0,2600	6,20
9	150,0	5000	0,0348	0,5750	5,60
10	250,0	5000	0,0348	0,5750	6,10
11	150,0	15000	0,0348	0,5750	5,70
12	250,0	15000	0,0348	0,5750	6,20
13	150,0	5000	0,0552	0,5750	5,40
14	250,0	5000	0,0552	0,5750	6,10
15	150,0	15000	0,0552	0,5750	5,60
16	250,0	15000	0,0552	0,5750	6,20
17	200,0	10000	0,0450	0,4150	6,00
18	200,0	10000	0,0450	0,4150	6,10

Tabela I.1.1. Valores do potencial médio de célula para a emulsão sintética.

I.1.2. Resultados experimentais

Na Tabela I.1.2. estão apresentados os dados experimentais das concentrações de óleo obtidos para a emulsão sintética no processo de eletroflotação.

Tabela I.1.2. Dados experimentais obtidos para a emulsão sintética.

									Exper	imentos								
t_e (min)								Co	oncentraç	ções (mg	g L ⁻¹)							
. ,	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
0	88,3	208,0	87,3	56,4	152,0	112,0	143,0	68,4	134,0	120,0	108,0	189,0	102,0	180,0	146,0	84,0	164,0	119,0
30	83,2	93,1	64,6	53,3	92,1	98,4	112,0	50,1	85,8	108,0	90,1	92,6	85,4	107,0	45,2	76,2	109,0	100,0
60	80,8	81,9	36,6	49,6	76,7	91,5	87,7	35,7	65,7	80,9	45,2	60,0	68,1	83,9	35,3	67,2	67,7	68,7
90	59,8	39,3	32,1	40,5	66,2	30,0	80,7	33,6	63,0	48,3	36,0	46,7	62,6	48,5	37,7	50,4	56,8	50,0
120	34,5	29,3	20,7	34,7	58,9	26,6	71,5	25,5	47,2	34,0	30,7	42,4	60,0	46,8	30,7	26,8	52,0	43,4
150	30,7	18,9	23,2	23,7	47,5	19,8	63,2	19,8	45,5	24,2	22,0	30,3	44,7	39,9	27,9	26,7	42,1	32,3

Tempo de eletrólise = 150,0 min

Na Tabela I.1.3 são apresentados os valores das concentrações normalizadas obtidos a partir dos dados da Tabela I.1.2.

Tabela I.1.3. Concentrações normalizadas para a emulsão sintética.

	Experimentos																	
t_e (min)							C	oncentra	ações no	ormaliza	das (adı	m)						
. ,	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
30	0,94	0,45	0,74	0,95	0,61	0,88	0,78	0,73	0,64	0,90	0,83	0,49	0,84	0,59	0,31	0,91	0,66	0,84
60	0,92	0,39	0,42	0,88	0,50	0,82	0,61	0,52	0,49	0,67	0,42	0,32	0,67	0,47	0,24	0,80	0,41	0,58
90	0,68	0,19	0,37	0,72	0,44	0,27	0,56	0,49	0,47	0,40	0,33	0,25	0,61	0,27	0,26	0,60	0,35	0,42
120	0,39	0,14	0,24	0,62	0,39	0,24	0,50	0,37	0,35	0,28	0,28	0,22	0,59	0,26	0,21	0,32	0,32	0,36
150	0,35	0,09	0,27	0,42	0,31	0,18	0,44	0,29	0,34	0,20	0,20	0,16	0,44	0,22	0,19	0,32	0,26	0,27

Tempo de eletrólise = 150,0 min

I.2. Resultados para a emulsão real

I.2.1. Potencial médio de célula

Os valores do potencial meio de célula (E_{med}) medidos durante os experimentos com a emulsão real, para cada condição experimental, estão apresentados na Tabela I.2.1.

		Variáveis e	estudadas		
Experimentos	j_e	$C_{\scriptscriptstyle NaCl}$	Q_v	Н	E_{med}
	$(A m^{-2})$	$(mg L^{-1})$	$(m^3 h^{-1})$	(m)	(V)
1	100,0	1000	0,0450	0,5750	5,24
2	150,0	1000	0,0450	0,5750	5,83
3	200,0	1000	0,0450	0,5750	6,44
4	250,0	1000	0,0450	0,5750	6,89
5	300,0	1000	0,0450	0,5750	7,91
6	300,0	1000	0,0450	0,2600	7,89
7	300,0	1000	0,0450	0,4150	7,79
8	300,0	1000	0,0450	0,5750	7,91
9	300,0	1000	0,0348	0,5750	8,00
10	300,0	1000	0,0450	0,5750	7,91
11	300,0	1000	0,0552	0,5750	7,54
12*	300,0	1000	0,0450	0,5750	7,69

Tabela I.2.1. Valores do potencial médio de célula para a emulsão real.

* O Experimento 12 foi realizado para o efluente do emissário.

I.2.2. Resultados experimentais

Na Tabela I.2.2 estão apresentados os dados experimentais das concentrações de óleo, obtidos para a emulsão real no processo de eletroflotação.

Tabela I.2.2. Dados experimentais obtidos para a emulsão real.

	Experimentos												
t_e (min)					(Concentra	ções (mg	L ⁻¹)					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
0	130,0	102,0	92,0	66,0	69,0	88,0	74,0	69,0	96,0	90,0	84,0	14,0	
30	53,0	41,0	33,0	31,0	29,0	36,0	28,0	29,0	33,0	26,0	31,0	6,0	
60	43,0	29,0	28,0	24,0	20,0	32,0	22,0	20,0	26,0	21,0	25,0	5,0	
90	38,0	25,0	24,0	21,0	16,0	23,0	15,0	16,0	21,0	18,0	22,0	5,0	
120	34,0	23,0	21,0	17,0	13,0	19,0	20,0	13,0	20,0	18,0	18,0	3,0	
150	30,0	20,0	19,0	13,0	12,0	18,0	19,0	12,0	19,0	18,0	16,0	4,0	
180	30,0	19,0	17,0	12,0	9,0	17,0	14,0	9,0	14,0	16,0	14,0	4,0	

Tempo de eletrólise = 180,0 min

Na Tabela I.2.3 são apresentados os dados das concentrações normalizadas obtidos a partir dos valores da Tabela I.2.2.

Tabela I.2.3. Concentrações normalizadas para a emulsão real.

						Experin	nentos					
t_e (min)					Concent	rações nor	malizadas (a	adm)				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
30	0,41	0,40	0,36	0,47	0,42	0,41	0,38	0,42	0,34	0,29	0,37	0,43
60	0,33	0,28	0,30	0,36	0,29	0,36	0,30	0,29	0,27	0,23	0,30	0,36
90	0,29	0,25	0,26	0,32	0,23	0,26	0,20	0,23	0,22	0,20	0,26	0,36
120	0,26	0,23	0,23	0,26	0,19	0,22	0,27	0,19	0,21	0,20	0,21	0,21
150	0,23	0,20	0,21	0,20	0,17	0,20	0,26	0,17	0,20	0,20	0,19	0,29
180	0,23	0,19	0,18	0,18	0,13	0,19	0,19	0,13	0,15	0,18	0,17	0,29

Tempo de eletrólise = 180,0 min

Na Tabela I.2.4 apresentam-se os valores da taxa de remoção obtidos a partir dos dados da Tabela I.2.3.

						Experi	mentos					
t_e (min)						Taxa de rem	noção (adm)					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
30	0,5923	0,5980	0,6413	0,5303	0,5797	0,5909	0,6216	0,5797	0,6563	0,7111	0,6310	0,5714
60	0,6692	0,7157	0,6957	0,6364	0,7101	0,6364	0,7027	0,7101	0,7292	0,7667	0,7024	0,6429
90	0,7077	0,7549	0,7391	0,6818	0,7681	0,7386	0,7973	0,7681	0,7813	0,8000	0,7381	0,6429
120	0,7385	0,7745	0,7717	0,7424	0,8116	0,7841	0,7297	0,8116	0,7917	0,8000	0,7857	0,7857
150	0,7692	0,8039	0,7935	0,8030	0,8261	0,7955	0,7432	0,8261	0,8021	0,8000	0,8095	0,7143
180	0,7692	0,8137	0,8152	0,8182	0,8696	0,8068	0,8108	0,8696	0,8542	0,8222	0,8333	0,7143

Tabela I.2.4. Valores da taxa de remoção em cada tempo de eletrólise para emulsão real.

Os valores da constante cinética de remoção para a emulsão real estão apresentados na Tabela I.2.5.

Tabela I.2.5. Valores da constante cinética de remoção para a emulsão real.

	Experimentos												
t_e (s)						k' (10 ⁻¹⁰	$m^3 mg^{-1} s^{-1}$)					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
1800	10,3478	13,5059	17,9939	15,8394	18,5093	15,1983	20,5563	18,5093	18,4133	25,3245	18,8457	88,1834	
3600	14,4107	22,8508	23,0044	24,5511	32,8771	18,4133	29,5750	32,8771	25,9675	33,8036	26,0141	11,9048	
5400	17,2440	27,9593	28,5158	30,0625	44,4512	29,7358	49,2159	44,4512	34,4466	41,1523	31,0646	11,9048	
7200	20,1106	31,1799	34,0273	40,4371	57,8059	38,2111	33,7838	57,8059	36,6512	41,1523	40,4174	24,2504	
9000	23,7417	37,2186	38,6685	57,1959	63,7413	40,9184	36,2204	63,7413	39,0879	41,1523	46,8474	16,5344	
10800	23,7417	39,6552	44,4018	63,1313	89,4614	43,9443	53,6251	89,4614	56,4925	47,5823	55,1146	165,3439	

Os valores da taxa constante de remoção para a emulsão real encontram-se apresentados na Tabela I.2.6.

Tabela I.2.6. Valores da taxa constante de remoção para a emulsão real.

						Expe	erimentos					
t_e (s)						$k (10^{-10} \text{ m})$	m ³ mg ⁻¹ m s ⁻¹))				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1800	22,4402	29,2887	39,0216	34,3492	40,1391	32,9589	44,5782	40,1391	39,9310	54,9185	40,8686	191,2340
3600	31,2508	49,5540	49,8871	53,2413	71,2970	39,9310	64,1362	71,2970	56,3129	73,3065	56,4140	258,1658
5400	37,3951	60,6324	61,8392	65,1934	96,3965	64,4848	106,7292	96,3965	74,7008	89,2425	67,3665	258,1658
7200	43,6117	67,6166	73,7914	87,6915	125,3574	82,8642	73,2633	125,3574	79,4816	89,2425	87,6489	525,8934
9000	51,4861	80,7120	83,8563	124,0346	138,2289	88,7354	78,5474	138,2289	84,7657	89,2425	101,5930	358,5637
10800	51,4861	85,9961	96,2895	136,9061	194,0055	95,2974	116,2909	194,0055	122,5092	103,1867	119,5212	358,5637

Nas Figuras I.2.1 e I.2.2 encontram-se, respectivamente, os dados das concentrações normalizadas e da redução da concentração de óleo em função do tempo de eletrólise para a faixa de densidade de corrente estudada neste trabalho.



Figura I.2.1. Concentrações normalizadas em função do tempo de eletrólise para a faixa de densidade de corrente estudada, em A m^{-2} .



Figura I.2.2. Redução da concentração de óleo em função do tempo de eletrólise para a faixa de densidade de corrente estudada, em A m^{-2} .

Na Figura I.2.3 são apresentadas as curvas com os valores da taxa de remoção em função do tempo de eletrólise para a faixa de densidade de corrente estudada.



Figura I.2.3. Taxa de remoção de óleo em função do tempo de eletrólise para a faixa de densidade de corrente estudada, em A m^{-2} .

Nas Figuras de I.2.4 a I.2.8 apresentam-se os valores da taxa de remoção em função do tempo de eletrólise para cada densidade de corrente estudada.



Figura I.2.4. Taxa de remoção de óleo em função do tempo de eletrólise, para $j_e = 100,0$ A m⁻².



Figura I.2.5. Taxa de remoção de óleo em função do tempo de eletrólise, para $j_e = 150,0$ A m⁻².



Figura I.2.6. Taxa de remoção de óleo em função do tempo de eletrólise, para $j_e = 200,0$ A m⁻².



Figura I.2.7. Taxa de remoção de óleo em função do tempo de eletrólise, para $j_e = 250,0$ A m⁻².



Figura I.2.8. Taxa de remoção de óleo em função do tempo de eletrólise, para $j_e = 300,0$ A m⁻².

Apêndice IV - Análises de concentração de óleo e caracterização físico-química do efluente real

I.1. Resultados das análises de concentração para as amostras do efluente real

Na Tabela I.1.1 são apresentados os resultados das análises de concentração de óleos e graxas realizadas pelo Laboratório de Controle de Qualidade da UTPF/UN-RNCE/PETROBRAS/Guamaré - RN.

Tabela I.1.1. Análises de concentração para as amostras com o efluente real.

Análises de TOG Colorimétrico - Teste UFCG									
DATA	C0/A1	C1/A2	C2/A3	C3/A4	C4/A5	C5/A6	C6/A7		
3/11/2008	118	70	49	37	27	26	22		
4/11/2008	92	33	28	24	21	19	17		
5/11/2008	90	26	21	18	18	18	16		
6/11/2008	102	41	29	25	23	20	19		
7/11/2008	130	53	43	38	34	30	30		
10/11/2008	88	36	32	23	19	18	17		
11/11/2008	74	28	22	15	20	19	14		
12/11/2008	14	06	05	05	03	04	04		
13/11/2008	69	29	20	16	13	12	9		
14/11/2008	66	31	24	21	17	13	12		
15/11/2008	84	31	25	22	18	16	14		
17/11/2008	96	33	26	21	20	19	14		
18/11/2008	82	34	27	27	-	-	-		

As análises em negrito referem-se a experimentos realizados apenas como testes do sistema em estudo e não foram consideradas na análise e discussão dos resultados.

I.2. Caracterização físico-química do efluente real

Tabela I.2.1. Caracterização físico-química do efluente real usado neste estudo.

BR	BOLE	TIM DE RESULTADOS IÁLISE DE ÁGUA	BRA №: 600015766
SOLICITANTE: UN-RNCE/SMS At.:GEOLOGO AMORIM			DATA EMISSÃO: 23/6/2008
IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA № AMOSTRA: 50000251337	A: EFLUENTE		
LOCAL DA COLETA: N-6 Saída	a da ETE de Gu	amaré D	ATA DA COLETA: 8/4/2008
		Limite aceitável	
Parâmetros	Unidade	(Res. CONAMA 357) Artigo Nº 34	Resultados:
рН	adm.	5,0 a 9,0	7,20
Teor de Óleos e Graxas(TOG)	mg/L	20,0	4,95
Arsênio Total	mg/L	0,5	< 0,0006
Bário total	mg/L	5,0	1,045
Boro total	mg/L	5,0	0,800
Cadmio total	mg/L	0,2	<0,0007
Cianata tatal	mg/L	0,5	0,006
	mg/L	0,2	
	mg/L	1,0	-0.0016
Cromo Hexavalente	mg/L	0,5	
Estanho total	mg/L	4.0	0.0082
Ferro Solúvel	mg/L	15.0	0.2060
Fluoreto total	ma/L	10,0	<0.0089
Indice de Fenóis	mg/L	0,5	0,1860
Manganês Solúvel	mg/L	1,0	0,2120
Mercúrio total	mg/L	0,01	<0,0005
Níquel total	mg/L	2,0	0,0079
Nitrogênio Amoniacal total	mg/L	20,0	1,7000
Prata total	mg/L	0,1	<0,0011
Selênio total	mg/L	0,3	<0,0002
Sulfetos	mg/L	1,0 mg/L S	1,2950
Zinco total	mg/L	5,0	0,0390
Solipidada (NaCl)	ma/l	1	850 2886
	nng/∟ ° C	-	009,2000
Turbidez	ma/l		0.0300
Oxigênio dissolvido	mg/L	-	0,000
DBO 5	mg/L	-	-
DQO	mg/L	-	-
Sólidos Totais dissolvidos	mg/L	-	2155,0000
Sólidos suspensos	mg/L	-	1,4000
Nitrato	mg/L	-	5,3630
Nitrito	mg/L	-	<0,0170
Material sedimentável	ml/L	-	<0,1000
Parâmetros Orgânicos		T	
Benzeno	μg/L	-	<0,1000
I OIUENO	μg/L	-	<0,1000
	μg/L	-	
	μg/L	-	
НРА	μg/L μα/l		25 0250
n-Alcanos	μg/L μα/L		89,5400
Parâmetros Ecotoxicológicos		•	
Lythechinus Variegatus	CENO (%)	-	6.25
Lythechinus Variegatus	CEO (%)	-	12,50
Mysidophis Juniae	CL 50 (%)	-	12,65

Nota: os resultados dessas análise aplicam-se tão somente à amostra coletada.

Visto:	
	Rodrigo Rosa Lhul
	Químico de Petróleo - Mat.: 021544-1