



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

TESE DE DOUTORADO

**REMOÇÃO E PROPOSTA DE REUTILIZAÇÃO DO CROMO
CONTIDO NO BANHO DE CURTIMENTO POR VIA DE UM
PROCESSO ELETROQUÍMICO**

IZABELLE LIZZIANE TEMÓTEO DE ALBUQUERQUE

Campina Grande - PB

Maior - 2012

IZABELLE LIZZIANE TEMÓTEO DE ALBUQUERQUE

Tese de Doutorado

Remoção e proposta de reutilização do cromo contido no banho de curtimento por via de um processo eletroquímico

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

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Operações e Processos

LINHA DE PESQUISA: Recursos regionais e meio ambiente

ORIENTADORES: Dr. Eudésio Oliveira Vilar

Dra. Eliane Bezerra Cavalcanti

Campina Grande - PB

Maió – 2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

A345r Albuquerque, Isabelle Lizziane Temóteo de.

Remoção e proposta de reutilização do cromo contido no banho de curtimento por via de um processo eletroquímico / Isabelle Lizziane Temóteo de Albuquerque. – Campina Grande, 2012.

178 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Orientadores: Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar e Prof^a. Dr^a. Eliane B. Cavalcanti.
Referências.

1. Reator Eletroquímico de Película Descendente. 2. Tratamento de Efluentes.
3. Meio Ambiente. 4. Remoção de Cromo. I. Título.

CDU 541.124 (043)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Parecer final do julgamento da tese de doutorado

Izabelle Lizziane T. de Albuquerque

Título: Remoção e proposta de reutilização do cromo contido no banho de curtimento por via de um processo eletroquímico

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Laercio Gomes Oliveira
Presidente/Examinador Externo - UFCG

Ilza Maria do Nascimento Brasileiro Aprovado

Prof. Dra. Ilza Maria Nascimento Brasileiro
Examinadora Externa - UFCG

Jose Cleidimario Araujo Leite, Aprovado

Prof. Dr. José Cleidimário Araújo Leite
Examinador Externo - UFCG

Eudésio O. Vilar, aprovado.

Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar
Orientador – UFCG

Eliane B. Cavalcanti

Profa. Dra. Eliane Bezerra Cavalcanti
Orientadora - UNIT/ITP

Agradecimentos

Gostaria previamente de agradecer a todos aqueles que contribuíram de forma indireta, quer seja na forma de um comentário, crítica ou sugestão sobre o conteúdo do presente trabalho, em especial:

À Deus pela força e coragem, iluminando e protegendo meus caminhos.

A meu pai, Carlos Augusto e a minha mãe, Leny, pelo exemplo de vida e por ter priorizado à educação na minha vida.

Ao meu marido, Fernando, e meu filho, Marco Antônio, pelo apoio, incentivo e compreensão.

Aos meus orientadores Prof. Doutor Eudésio Oliveira Vilar e Profa. Doutora Eliane Bezerra Cavalcanti pela competência na orientação e incentivo.

Ao Laboratório de Estudos Ambientais da Universidade Federal de Pernambuco - Campus Recife, pelas análises das concentrações de cromo.

Ao CTCC (Centro de Tecnologia de Couros e Calçados Albano Franco) na pessoa de Angélica Miná pelas informações sobre o processo de curtimento e nos dados obtidos anteriormente.

Aos colegas do Laboratório de Engenharia Eletroquímica, LEEq, pela amizade, auxílio, incentivo e pelos momentos de diversão.

Ao CNPq pela bolsa de doutorado.

Por fim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

A todos MUITO OBRIGADO!

Izabelle L. T. de Albuquerque

ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO GERAL.....	1
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	7
CAPÍTULO 2 – TRANSFERÊNCIA DE MASSA	9
2.1 Introdução	10
2.2 Fundamentação teórica	11
2.2.1 Processos eletroquímicos	11
2.2.2 Reatores eletroquímicos e suas aplicações	12
2.2.2.1 Reator de fluxo ou película descendente	17
2.2.3 Estudo do regime de escoamento num reator de fluxo descendente	20
2.2.3.1 Tipos de regimes de escoamento num escoamento do tipo filme livre	21
2.2.3.2 Tipos de regimes de escoamento sob a superfície de um metal expandido	24
2.2.4 Transporte de massa	28
2.2.4.1 Formas de transporte de massa	30
2.2.4.2 Interação entre o controle da reação por transporte de massa e carga	32
2.3 Materiais e metodologia	36
2.3.1 Materiais utilizados.....	37
2.3.1.1 Reator eletroquímico	37
2.3.1.2 Eletrólito	38
2.3.1.3 Eletrodos	39
2.3.2 Metodologia experimental	40
2.3.2.1 Sistema experimental	40
2.3.2.2 Determinação da corrente limite	41
2.3.2.3 Determinação do coeficiente médio de transferência de massa utilizando o método voltamétrico	43
2.4 Análise dos resultados e discussão	44
2.4.1 Comparação dos resultados experimentais para a transferência de	50

massa com o trabalho de Legrand (1983)	57
2.5 Conclusão	57
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58
LISTA DE SÍMBOLOS	60
ANEXO 2 – Curvas polarográficas experimentais	62
CAPÍTULO 3 – MODELAGEM MATEMÁTICA DO REATOR	65
3.1 Introdução	66
3.2 Fundamentação Teórica	66
3.2.1 Modelagem matemática via empírica	67
3.3 Metodologia para modelar matematicamente um reator de fluxo descendente	69
3.4 Resultado da modelagem matemática	70
3.4.1 Comparação dos resultados da modelagem matemática com o trabalho de Legrand (1983)	76
3.5 Conclusão	77
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78
LISTA DE SÍMBOLOS	79
ANEXO 3 – Cálculos da análise dimensional	81
CAPÍTULO 4 – REMOÇÃO DO ÍON Cr³⁺	84
4.1 Introdução	85
4.2 Fundamentação Teórica	87
4.2.1 A indústria do curtume	87
4.2.2 Processo de curtimento do couro	89
4.2.3 Curtimento mineral – a utilização do cromo	93
4.2.3.1 O cromo	94
4.2.4 Impacto ambiental gerado pelo processo de curtimento	95
4.2.4.1 Efluente líquido gerado durante o processo	98
4.2.4.2 Tecnologias de tratamento dos efluentes líquidos dos curtumes	99
4.3 Revisão bibliográfica	103
4.3.1 Reciclagem dos banhos residuais do processo de curtimento	103
4.3.2 Remoção do cromo dos banhos residuais por eletrodeposição	105
4.3.3 Modo de operação do reator eletroquímico para eletrodeposição	108
4.3.3.1 Taxa de conversão em reatores eletroquímicos	109

4.3.3.2 Indicadores de performance de reatores eletroquímicos	115
4.3.3.2.1 Rendimento faradáico	115
4.3.3.2.2 Produtividade específica	117
4.3.3.2.3 Velocidade espacial normalizada	117
4.4 Materiais e metodologia	119
4.4.1 Sistema experimental para remoção de cromo	119
4.4.2 Efluente sintético	120
4.4.3 Parâmetros de operação do experimento	122
4.5 Análise dos resultados e discussão	123
4.5.1 Eficiência na remoção de cromo	123
4.5.1.1 Comparação dos resultados para a taxa de conversão com o trabalho de Costa (2005)	130
4.5.2 Análise da performance do reator de película descendente	134
4.5.2.1 Rendimento faradáico	134
4.5.2.2 Produtividade específica	137
4.5.2.3 Velocidade espacial normalizada	141
4.6 Conclusão	145
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	147
LISTA DE SÍMBOLOS	151
CONCLUSÃO GERAL	154
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS GERAIS	159

LISTA DE FIGURAS

Figura 2- 1 – Reator do tipo <i>Eco – cell</i> (Jüttner <i>et al.</i> , 2000)	13
Figura 2- 2 – Reator do tipo <i>Chemelec</i> (Jüttner <i>et al.</i> , 2000)	14
Figura 2- 3 – Reator do tipo <i>Swiss role</i> (Jüttner <i>et al.</i> , 2000)	15
Figura 2- 4 – Reator de leito fluidizado (Jüttner <i>et al.</i> , 2000).....	15
Figura 2- 5 – Reator com tubo rotativo (Jüttner <i>et al.</i> , 2000).....	16
Figura 2- 6 - Esquema do reator de película descendente – vista lateral.....	17
Figura 2- 7 – Esquema da disposição dos eletrodos no reator (Legrand, 1983) ...	18
Figura 2- 8 – Duas possibilidades de orientação na direção do escoamento do fluido (Nanzer, 1990).....	19
Figura 2- 9 –Efeito causado pelas ranhuras do metal expandido na direção do escoamento: (A) efeito para cima e (B) efeito para baixo, (Nanzer, 1990).....	20
Figura 2- 10 - Perfil de velocidade num plano inclinado.....	21
Figura 2- 11 – Comportamento geral do coeficiente médio de transferência de massa ($\overline{k_d}$) em função da vazão de alimentação por unidade de largura (Q_{VL}), Legrand (1983).....	25
Figura 2- 12 – Perfil do regime de capilar	26
Figura 2- 13 – Perfil do regime com promotores de turbulência.....	27
Figura 2- 14 – Perfil do regime turbulento	27
Figura 2- 15 – Reação de redução eletroquímica (Walsh,1993)	29
Figura 2- 16 – Perfil idealizado de concentração do reagente versus a distância do eletrodo	31
Figura 2- 17 – Perfil de concentração para vários valores de corrente aplicada, sendo $I_L > I_2 > I_1 > 0$ e I_L a corrente limite.....	31
Figura 2- 18 – Corrente aplicada versus potencial para uma reação perfeitamente reversível, ou seja, transporte de massa puramente controlado	32
Figura 2- 19 – Curva da corrente em função do potencial (Coeuret, 1992 – adaptado por Albuquerque, 2006).....	33
Figura 2- 20 – Esquema do reator de película descendente e suas dimensões ...	37
Figura 2- 21 – Disposição dos eletrodos de trabalho	38
Figura 2- 22 – Distância intereletródica e largura do canal do reator de trabalho .	38

Figura 2- 23 – Orientação do escoamento do eletrólito sobre o ânodo.....	39
Figura 2- 24 – Sistema experimental montado.....	40
Figura 2- 25 – Sistema experimental montado para determinação da corrente limite.....	41
Figura 2- 26 - Montagem das conexões dos eletrodos com o potenciostato	42
Figura 2- 27 - Conexão do cátodo.....	42
Figura 2- 28 – Variação da corrente em função do potencial sobre um eletrodo (Coeuret, 1992)	43
Figura 2- 29 –Polarograma da intensidade de corrente (I) versus sobrepotencial (E) para a vazão de alimentação de 220 L.h ⁻¹ , T = 27°C e v _{varredura} = 5 mV.s ⁻¹ ...	45
Figura 2- 30 – Comportamento do coeficiente médio de transferência de massa (\bar{k}_d) em função da vazão de alimentação por unidade de largura (Q_{VL}).....	46
Figura 2- 31 – Perfil do escoamento descendente com e sem o efeito da turbulência (Legrand, 1983 – Adaptado)	47
Figura 2- 32 – Relação do log (\bar{k}_d) em função do log (Q_{VL})	49
Figura 2- 33 – Variação do coeficiente médio de transferência de massa (\bar{k}_d) em função da vazão de alimentação por unidade de largura (Q_{VL}), para $\alpha = 10^\circ$ e d = 1 mm, no trabalho de Legrand (1983) e deste trabalho e o ponto de transição entre os regimes de escoamento.	54
Figura 2- 34 – Tipos de metal expandido: (A) corrugado e (B) liso	56
Figura A - 1 - Polarograma da intensidade de corrente (I) versus sobrepotencial (E) para a vazão de alimentação de 100 L.h ⁻¹ , T = 27°C e v _{varredura} = 5 mV.s ⁻¹ ...	62
Figura A - 2 - Polarograma da intensidade de corrente (I) versus sobrepotencial (E) para a vazão de alimentação de 160 L.h ⁻¹ , T = 27°C e v _{varredura} = 5mV.s ⁻¹	62
Figura A - 3 - Polarograma da intensidade de corrente (I) versus sobrepotencial (E) para a vazão de alimentação de 280 L.h ⁻¹ , T = 27°C e v _{varredura} = 5mV.s ⁻¹	63
Figura A - 4 - Polarograma da intensidade de corrente (I) versus sobrepotencial (E) para a vazão de alimentação de 340 L.h ⁻¹ , T = 27°C e v _{varredura} = 5mV.s ⁻¹	63
Figura A - 5 - Polarograma da intensidade de corrente (I) versus sobrepotencial (E) para a vazão de alimentação de 400 L.h ⁻¹ , T = 27°C e v _{varredura} = 5mV.s ⁻¹	64
Figura 3- 1 - Diagrama geral das etapas de funcionamento de uma modelagem matemática (Coeuret, 2001).....	66
Figura 3- 2 - Relação do $\log\left(\frac{\bar{Sh}}{Sc^{0,33}}\right)$ em função do log (Re).....	73

Figura 3- 3 - Relação do $\log\left(\frac{\overline{Sh}}{Sc^{0,33}}\right)$ em função do $\log(Gr)$	73
Figura 3- 4 - Relação do $\log\left(\frac{\overline{Sh}}{Sc^{0,33}}\right)$ em função do $\log(Re.Gr)^{0,81}$	74
Figura 3- 5 - Comparação entre o número de Sherwood experimental e o teórico (calculado pelo modelo matemático).....	75
Figura 3- 6 - Comparação entre a modelagem deste estudo e o de Legrand (1983) para um regime com promotor de turbulência.....	76
Figura 4- 1 – Esquema da proposta para remover e reutilizar o cromo do banho residual.....	86
Figura 4- 2 – Participação da produção mundial de couro (NETO, 2011).....	88
Figura 4- 3 - Fluxograma das etapas do processo de curtimento do couro	90
Figura 4- 4 – Esquema de recirculação do eletrólito em um reator eletroquímico	109
Figura 4- 5 – (A) Esquema de um reator eletroquímico do tipo tubular e (B) Perfil de concentração (Coeuret e Storck, 1984).....	111
Figura 4- 6 – Sistema experimental para remoção do íon Cr^{3+}	120
Figura 4- 7 – Tanque de alimentação com o efluente sintético	121
Figura 4- 8 – Outras possíveis reações de precipitação do cromo na superfície do eletrodo (Costa, 2005).....	122
Figura 4- 9 - (A) cátodo antes da eletrólise e (B) depois, já com a camada de depósito formado.....	125
Figura 4- 10 - Comportamento da eficiência de remoção de cromo em função da vazão de alimentação para as três densidades de corrente numa eletrólise de 2 horas	125
Figura 4- 11 - Comportamento da eficiência de remoção de cromo em função da densidade de corrente para as diferentes vazões de alimentação estudadas numa eletrólise de 2 horas	126
Figura 4- 12 - Taxas de conversão de cromo teórica em função da vazão de alimentação	128
Figura 4- 13 - Taxa de conversão para o reator tubular em função do tempo de até 4 horas	133
Figura 4- 14 - Rendimento faradáico calculado em função da vazão de alimentação para as densidade de corrente estudadas	136

Figura 4- 15 - Perfil característico das produtividades específicas em função da vazão de alimentação	138
Figura 4- 16 – Velocidade espacial normalizada em função da vazão de alimentação	143

LISTA DE TABELAS

Tabela 2- 1- Propriedades da solução ferricianeto e ferrocianeto de potássio a 27°C	40
Tabela 2- 2 - Resultados do coeficiente médio de transferência de massa encontrado para cada vazão de alimentação.....	45
Tabela 2- 3 - Valores da vazão de alimentação por unidade de largura e o coeficiente médio de transferência de massa (\bar{k}_d).....	46
Tabela 2- 4 – Valores do coeficiente médio de transferência de massa experimental e teórico	49
Tabela 2- 5 - Valores dos parâmetros trabalhados por Legrand (1983) e o presente trabalho	52
Tabela 3- 1 - Números adimensionais mais conhecidos e seu significado físico .	68
Tabela 3- 2 - Número de Reynolds (definição de Legrand, 1983) calculado para cada vazão de alimentação por unidade de largura.....	71
Tabela 3- 3 - Resultados para espessura média do filme e velocidade média de escoamento.....	71
Tabela 3- 4 - Resultados obtidos para os números de <i>Sherwood</i> e <i>Grashof</i> para cada coeficiente médio de transferência de massa.....	72
Tabela 3- 5 - Parâmetros da modelagem do reator eletroquímico de película descendente.....	81
Tabela 4 - 1 - Principais resíduos gerados pelo processamento do couro e seus impactos ambientais.....	97
Tabela 4 - 2 -Caracterização de efluentes líquidos brutos de uma indústria que utiliza o cromo no processo de curtimento	99
Tabela 4 - 3 - Eficiências de alguns tipos de tratamento de efluentes e de suas combinações na remoção de algumas cargas poluentes de curtumes	102
Tabela 4 - 4 - Comparação de alguns parâmetros de efluentes brutos de curtumes, após peneiramento, com e sem reciclagem de banhos de caleiro e de curtimento (com cromo)	104
Tabela 4 - 5 - Concentrações iniciais, finais e eficiência de remoção do cromo para cada densidade de corrente aplicada.....	124

Tabela 4 - 6 - Novos valores do coeficiente médio de transferência de massa e as taxas de conversão teóricas para um reator do tipo tubular.....	128
Tabela 4 - 7 - Taxa de conversão teórica e experimental	129
Tabela 4 - 8 - Taxa de conversão teórica para uma eletrólise de até 4 horas....	132
Tabela 4 - 9 - Rendimento faradáico obtido para as densidades de corrente de trabalho em função da vazão de alimentação	135
Tabela 4 - 10 - Produtividade específica em função da vazão de alimentação.	137
Tabela 4 - 11 - Produtividade específica para diferentes tipos de reatores eletroquímicos	140
Tabela 4 - 12 - Velocidade espacial normalizada em função da vazão de alimentação	142
Tabela 4 - 13- Comparação entre reatores eletroquímicos por meio da velocidade espacial normalizada segundo Kreysa (1981)	144

RESUMO

Um dos grandes problemas das indústrias químicas como as de processamento de minérios, galvanoplastia, curtume e metalurgia extrativa é a alta toxicidade dos seus efluentes, por conter metais pesados tais como cobre, chumbo, zinco, cromo e outros. O tratamento destes efluentes vêm sendo intensificados por questões de ordem econômicas e ambientais. O tratamento convencional de efluentes da indústria de beneficiamento de peles e couro nem sempre é eficiente e para alguns parâmetros, a exemplo da concentração de cromo total, entre outros, encontra grandes dificuldades para atingir o padrão de lançamento estabelecido pela legislação, que torna-se cada vez mais rígida com vistas à proteção ambiental. Neste trabalho, objetivou-se estudar a viabilidade da aplicação do processo eletroquímico, eletrodeposição, na remoção de cromo contido no banho residual de curtimento. Os ensaios foram realizados em um reator de película descendente em escala semipiloto. O ânodo usado foi uma placa expandida de DSA® e como cátodo uma placa plana de aço inox. O efluente sintético utilizado foi semelhante ao utilizado no CTCC (Centro de Tecnologia de Couros e Calçados Albano Franco - Campina Grande – PB). Nas condições deste trabalho, a máxima remoção obtida foi de 31,28 % em 2,0 horas de eletrólise, densidade de corrente igual a 150 A.m⁻² e vazão de alimentação de 420 L.h⁻¹. Também foi obtida uma correlação por meio da metodologia do Teorema dos π -*Buckingham* que representou o mecanismo de transporte de massa para remoção de íons cromo de efluentes líquidos. Os coeficientes de transporte de massa foram obtidos por meio do método voltamétrico empregado na eletroredução do ferricianeto de potássio (Fe(CN)₆K₃) sob controle difusional. Os indicadores de performance do reator deste estudo mostraram que este se mostra competitivo, porém, necessitando de uma otimização do sistema e do processo de remoção de cromo.

Palavras-chave: Reator eletroquímico de película descendente; Tratamento de efluentes; Remoção de cromo.

ABSTRACT

A major problem of the chemical such as mineral processing, electroplating, tanning and extractive metallurgy is the high toxicity of their effluents, which contain heavy metals such as copper, lead, zinc, chromium and others. The treatment of these effluents have been intensified by issues of economic and environmental order. The conventional treatment of effluents from industry and processing of leather pelts is not always effective and some parameters, such as the concentration of total chromium, among others, finds it very difficult to achieve the release pattern established by the law, it becomes increasingly rigid with a view to environmental protection. This work aimed to study the feasibility of applying the electrochemical process, electroplating, chromium contained in the removal of the residual tanning bath. Assays were performed in a reactor-scale film descendant semipiloto. The anode plate used was a DSA ® expanded as a cathode and a planar plate of stainless steel. The synthetic wastewater used was similar to that used in CTCC (Technology Center of Leather and Footwear Albano Franco - Campina Grande - PB). Under the conditions of this work, the maximum removal of 31.28% was obtained at 2.0 hours of electrolysis current density of 150 A.m⁻² and feed flow rate of 420 L.h⁻¹. A correlation was also achieved using the methodology of the π -Buckingham Theorem who represented the mass transport mechanism for removal of chromium ions from wastewater. The mass transfer coefficients were obtained by the method used in the voltammetric electroreduction of potassium ferricyanide (Fe (CN)₆K₃) under control diffusion. The performance indicators of the reactor of this study showed that this competitive shown, however, requiring optimization system and process of removing chromium.

Keywords: Descendant film electrochemical reactor, effluent treatment, removal of chromium.

Capítulo 1 – Introdução Geral

INTRODUÇÃO GERAL

A utilização generalizada de metais pesados e de seus compostos pelas indústrias resulta no descarte no meio ambiente de grandes quantidades destes elementos, sendo prejudiciais a este quando despejados sem tratamento adequado. Estes metais não são biodegradáveis, são altamente tóxicos e possuem efeito cancerígeno (RANA *et al.*, 2004).

Entre os metais pesados, o cromo é um dos mais utilizados nos processos industriais, como, por exemplo: na galvanoplastia, fabricação de aço, fabricação de circuito impresso, acabamento de metal, nos curtumes, etc.

Efluentes de indústria de curtimento do couro são caracterizados pela alta carga de matéria orgânica e inorgânica, principalmente as proteínas eliminadas da pele e o excesso de produtos químicos utilizados no processo. Os principais problemas referentes a esse tipo de efluente são: elevado pH, presença de cal, sulfetos, cromo, matéria orgânica (sangue, soro e produtos da decomposição de proteínas), elevado teor de sólidos em suspensão, coloração leitosa ou esverdeada, dureza das águas de lavagem, elevada salinidade e elevada DQO (Demanda Química de Oxigênio) e DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio). Cada etapa de produção é responsável por parte dos problemas citados que variam muito de curtume para curtume, em função de modificações no processo industrial e/ou medidas internas para minimização da carga poluidora (BEAL, 2004 e PACHECO, 2005).

Os tratamentos físico-químicos convencionais de efluentes de curtume consistem de pré-tratamento, coagulação/floculação, sedimentação e manipulação do lodo. Em adição ao tratamento de coagulação química, métodos de tratamentos secundários e terciários tais como filtros biológicos, lodos ativados, têm sido os mais utilizados (MURUGANANTHAN *et al.*, 2004).

Cerca de 80 a 95 % dos curtumes utilizam o cromo como curtente, normalmente, na forma de sulfato básico de cromo, $(\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4)$, em que o cromo apresenta-se na sua forma trivalente. O problema com esse curtente é o seu baixo esgotamento: somente uma parte dos sais de cromo, aproximadamente 60-70 % do íon cromo inicial, usado no processo de curtimento, reage com as peles,

isto é, entre 30-40 % do cromo utilizado ao processo é descarregado no efluente (HERNANDEZ, 1995 e CASTILHOS *et al.*, 2002).

O cromo trivalente em excesso causa diversos danos, sendo que nas plantas diminui seu crescimento, atrofia seu desenvolvimento radicular e descoloração das folhas. Nos seres vivos doses acima das adequadas podem provocar intoxicação e uma série de doenças (BARROS e SOUZA AGUIAR, 2001). Alguns estudos sugerem que a quantidade máxima de ingestão de cromo por parte do homem seja de 0,05 mg.L⁻¹ (SILVA *et al.*, 2007).

Os banhos residuais do processamento do couro são tratados e o cromo presente é removido por processo de decantação, o qual gera um resíduo sólido denominado lodo primário. Além do cromo, o lodo apresenta também, cádmio, cobre, zinco, ferro e alumínio (GUIMARÃES, 2008). Este lodo primário resultante de Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) de curtume é classificado como Classe I, ou seja, perigoso (ABNT NBR 10.004, 2004a), devido à presença dos metais pesados citados.

A remoção de metais pesados (Cu, Pb, Ni, Zn, Cr etc.) de soluções aquosas diluídas presentes em resíduos industriais, é necessária por estar associada a problemas de impacto ambiental, entre eles, os econômicos. Do ponto de vista de impacto ambiental, estes efluentes contendo íons metálicos, mesmo em baixas concentrações, constituem efluentes muito tóxicos podendo ocasionar vários tipos de poluição, tais como, formação de bancos de lodo, e como consequência, o extermínio da vida aquática e problemas relacionados com a saúde humana.

Uma solução ideal para este problema seria um processo que recuperasse e reciclasse o metal. Os métodos clássicos (abaixamento do pH, adição de vários reagentes químicos, floculação, coagulação e outros) adotados atualmente estão se tornando cada vez mais inviáveis, principalmente pela grande quantidade de subprodutos a serem recuperados e também por apresentarem um alto custo para as indústrias devido ao uso de grande quantidade de reagentes químicos e à área necessária para a estocagem de grande quantidade de lama formada por decantadores, ocupando muito espaço na área industrial. Atualmente, a disposição dessa lama no meio ambiente acarreta penas severas previstas em lei.

Técnicas de recuperação (ou remoção) dos curtentes (cromo) e novas tecnologias para otimizar o uso destas substâncias e minimizar, ao máximo, suas perdas se fazem necessárias.

A minimização do impacto ambiental gerado pelo cromo oriundo do banho residual pode ser conseguida pelo alto esgotamento do cromo no couro e da remoção e possível reutilização do cromo a partir dos seguintes processos: reutilização direta do banho de curtimento, precipitação como hidróxido utilizando álcalis, separação dos compostos de cromo pela tecnologia eletroquímica e técnicas de separação por membranas.

Segundo Chen (2004), a tecnologia eletroquímica vem se mostrando uma tecnologia estável, de baixo custo, eficiente e mais compacta quando comparada a outras tecnologias. Esta tecnologia possui como características:

- Versatilidade, uma vez que pode ser utilizada para o tratamento de resíduos líquidos e sólidos, oxidação de compostos orgânicos, redução de metais, nos processos de eletrodeposição, eletroflotação e eletrocaogulação;
- O metal é, normalmente, recuperado em sua forma mais valiosa, metálica, pela reação: $Me^{z+} + ze^{-} \leftrightarrow Me$;
- Automação dos processos, uma vez que a corrente e o potencial são parâmetros que são facilmente controlados;
- Minimiza os impactos ao meio ambiente, já que são processos eletroquímicos mediados por elétrons, não necessitando, tipicamente, da adição de nenhum reagente extra, o que possibilita mais facilmente a recuperação da água (ou solução), reduzindo assim o custo final do produto;
- Baixos custos de operação, se comparados aos tratamentos químicos normalmente utilizados;
- Redução de mão de obra;
- Eliminação parcial ou total das áreas de estocagem e reaproveitamento quase que total dos subprodutos.

Embora existam estudos de aplicação da técnica eletroquímica para o tratamento de efluentes de curtume, estudos adicionais são sempre necessários, pois os efluentes gerados pelas empresas do setor apresentam características bem diversas, tendo em vista a variação dos processos industriais de acordo com as diferentes etapas de processamento que realizam.

Esta pesquisa tem como base dois trabalhos anteriores: o primeiro é o de Legrand (1983), no qual foi utilizado, pela primeira vez, o reator de película descendente na remoção de metais de soluções diluídas; e o segundo, o de Costa (2005), que, utilizando o mesmo tipo de reator em escala laboratorial, removeu 34,34 % do cromo do banho residual de curtimento do curtume escola do Centro de Tecnologia do Couro e do Calçado Albano Franco (CTCC), gerando interesse por parte da indústria coureira.

Com base nisso, neste trabalho objetiva-se estudar a viabilidade da aplicação do processo eletroquímico de eletrodeposição, em escala semipiloto, na remoção do cromo contido no banho residual de curtimento do CTCC, para sua posterior reutilização no processamento do couro, reduzindo desta forma o impacto ambiental causado por este metal pesado e o consumo deste insumo químico.

Tem-se como metas:

- Dimensionar e construir um reator em escala semipiloto, baseado nos dados obtidos em estudo em escala de bancada no Laboratório de Engenharia Eletroquímica da Universidade Federal de Campina Grande, desenvolvido por Costa (2005);
- Aplicar o processo eletroquímico da eletrodeposição, utilizando o reator dimensionado, para remoção do cromo;
- Com base nos parâmetros operacionais estudados por Costa (2005), determinar as melhores condições do processo, tendo em conta os seguintes parâmetros operacionais: vazão volumétrica ($L \cdot h^{-1}$) e densidade de corrente ($A \cdot m^{-2}$), tendo como resposta a eficiência de remoção do cromo;

- Avaliar a performance do reator de película descendente de acordo com os seguintes indicadores: rendimento faradáico, produtividade específica e velocidade espacial normalizada.

Esta tese está dividida em capítulos, descritos a seguir:

- Capítulo 1 é apresentada a introdução geral sobre o tema desenvolvido ;
- Capítulo 2 é o estudo sobre a transferência de massa;
- Capítulo 3 é a modelagem matemática do reator de película descendente;
- Capítulo 4 é o estudo da remoção de íons cromo pelo processo de eletrodeposição num reator de película descendente;
- Conclusão Geral são apresentadas as conclusões sobre este trabalho e as sugestões e recomendações para pesquisas futuras;
- Referências Bibliográficas Gerais são todas as referências bibliográficas citadas neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR 10.004 Resíduos Sólidos - Classificação. 2ª Ed., p. 71, Rio de Janeiro, 2004^a.

BARROS, M. A. S. D., e SOUZA-AGUIAR, E. F., O processamento de peles, Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, 2001.

BEAL, L. L.; Tratamento de anaeróbio de efluentes de curtume de acabamento associado à membrana de micro e ultrafiltração, Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, Brasil, 2004.

CASTILHOS, D. D., TEDESCO, M. J. e VIDOR, C., Rendimento de culturas e alterações químicas do solo tratado com resíduos de curtume e crômio hexavalente, Revista Brasileira de Ciência do Solo, Universidade Federal de Viçosa, v.26, p. 1083-1092, Minas Gerais, 2002.

CHEN, G., Electrochemical technologies in wastewater treatment, Separation and Purification Technology, v. 38, p. 11-41, 2004.

COSTA, M. A. S. M.; Remoção eletroquímica do Cr III proveniente do processo de tanagem para reuso, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, Brasil, 2005.

GUIMARÃES, D. L.; Tratamento de lodo primário de estação de tratamento de efluentes e aplicação de protocolo de avaliação, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, Brasil, 2008.

HERNANDEZ, J. F., Curtimento do Colagênio, Revista do Couro, Ano XXI, nº108, 1995.

LEGRAND, J., Mise en oeuvre écoulements de Taylor-Couette-Poiseuille et de Ruissellement Plan Dans des Réacteurs Electrochimiques de Conception Nouvelle, Tese de doutorado, Devant L'Université de Rennes , França, 1983.

MURUGANANTHAN, M., RAJU, G. B. e PRABHAKAR, S., Separation of pollutants from tannery effluents by electroflotation, Separation and Purification Technology, v. 40, n. 1, p. 69-75, 2004.

PACHECO, J. W. F., Curtumes (Série P + L), CETESB, São Paulo. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br>, 2005.

RANA, P., MOHAN, N. e RAJAGOPAL, C., Electrochemical removal of chromium from wastewater by using carbon aerogel electrodes, Water Research, v.38, p. 2811-2820, 2004.

SILVA, A. F. M., LIMA, I. O., SILVA, J. A. G., e REIS, L. G., Estação didática de tratamento de efluentes. Disponível em: <http://revistaeletronica.sp.senai.br/index.php/seer/article/viewFile/88/49>. Acessado em 22 de maio de 2012.

***CAPÍTULO 2-
TRANSFERÊNCIA DE MASSA***

2.1 INTRODUÇÃO

A tecnologia eletroquímica vem desempenhando papel importante entre os processos não convencionais de tratamento de efluentes industriais. Isso se deve a sua versatilidade, tanto no modo operacional quanto na eficiência de remoção de contaminantes.

O processo eletroquímico aparece como um meio de recuperação de íons metálicos, utilizando principalmente reatores contendo eletrodos de leito tridimensional, em virtude da grande área superficial específica e de alta taxa de transferência de massa.

O fornecimento de elétrons para a superfície do eletrodo é a etapa essencial em um processo eletroquímico. O conhecimento deste transporte de massa é importante para o projeto de reatores eletroquímicos.

Neste trabalho, o estudo de transferência de massa tem como objetivo obter o perfil de concentração do poluente. Este será obtido pelo coeficiente médio de transferência de massa correspondente a determinada vazão de alimentação.

Esses resultados são necessários para entender o funcionamento do reator. Sabendo-se como o coeficiente médio de transferência de massa varia em função da vazão de alimentação, determina-se a condição ótima de operação do reator.

Nesta parte do trabalho foi obtida uma equação empírica que representa o mecanismo de transporte de massa que ocorre no reator de fluxo descendente utilizado para remoção de íons de cromo do efluente proveniente do banho eletrolítico do processo de curtimento do CTCC - Centro de Tecnologia de Couros e Calçados Albano Franco (FIEP, SESI, SENAI, IEL).

Para a obtenção desta equação foi calculado o coeficiente médio de transporte de massa pelo método do potenciostato, onde mediu-se a corrente limite na curva de intensidade de corrente versus sobrepotencial, dada pela formação de um platô característico desta corrente. Esta técnica é empregada na eletroredução do ferricianeto sob controle difusional, ou seja, admite-se que a contribuição devido à migração para o transporte de massa seja desprezível frente ao transporte por convecção-difusão.

2.2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O objetivo neste tópico é apresentar a fundamentação teórica visando situar o leitor para o trabalho experimental aqui desenvolvido.

2.2.1 Processos eletroquímicos

O objetivo fundamental da eletroquímica é o estudo de sistemas capazes de empregar trabalho elétrico útil a partir de reações de oxirredução (células galvânicas) ou de sistemas nos quais ocorrem processos de oxirredução ao receberem trabalho elétrico útil (eletrólise). Sendo a condição de eletricidade a característica intrínseca dos materiais participantes, é apropriado considerar um sistema eletroquímico composto por, no mínimo, dois condutores eletrônicos (chamados de eletrodos) separados por um condutor eletrolítico (TICIANELLE e GONZALEZ, 1998).

Existe uma grande diversidade de processos industriais que utilizam a tecnologia eletroquímica. Os exemplos mais importantes são a eletrólise da água para produção de hidrogênio, o da salmora para produção de cloro/soda, a da acrilonitrila para produção de adiponitrila (um intermediário na produção do nylon 66).

Nas últimas décadas, parte da população mundial aliado ao crescimento industrial, está voltada à proteção ambiental, uma vez que esta se transformou em fator crucial no desenvolvimento de processos e geração de produtos, e seus requisitos terão que estar voltados ao comprometimento com o desenvolvimento sustentável. Neste contexto, a Engenharia Eletroquímica pode ser vista como uma grande aliada para a prevenção de problemas de poluição ambiental.

Suas estratégias de tratamento incluem o tratamento de efluentes e resíduos, e o desenvolvimento de novos processos ou produtos com efeitos menos prejudiciais ao meio ambiente.

São vantagens dos processos eletroquímicos (JÜTTNER *et al.*, 2000):

- **Versatilidade** - oxidação direta ou indireta, separação de fase, concentração ou diluição, aplicabilidade a uma variedade de meios e

poluentes nos gases, líquidos e sólidos, e o tratamento de pequenos a grandes volumes, de microlitros até milhões de litros;

- **Eficiência energética** - os processos eletroquímicos geralmente exigem uma temperatura mais baixa do que seus equivalentes não eletroquímicos. Os eletrodos e as células podem ser projetados para minimizar as perdas causadas pela distribuição de corrente, pela queda de tensão e por reações paralelas.
- **Facilidade à automatização** - as variáveis inerentes do sistema de processos eletroquímicos, por exemplo, potencial de eletrodo e corrente da célula, são particularmente apropriadas para facilitar a automatização dos processos.
- **Eficiência de custo** - as construções de células e o equipamento periférico são geralmente simples e, se projetados corretamente, possuem baixo custo.

Apesar dessas vantagens, as reações eletroquímicas são de natureza heterogênea, ou seja, as reações ocorrem entre um condutor eletrônico (o eletrodo) e um meio que conduz o íon (eletrólito). Isto implica que o desempenho dos processos eletroquímicos pode sofrer pelas limitações de transferência de massa e pelo tamanho da área específica do eletrodo. Outro ponto é a estabilidade química dos componentes da célula no contato com o meio agressivo, a estabilidade e atividade a longo prazo do material do eletrodo.

2.2.2 Reatores eletroquímicos e suas aplicações

O reator eletroquímico é uma célula eletroquímica projetada dentro dos critérios da engenharia, onde nele são envolvidos os fenômenos de transporte de massa, energia e movimento e as reações eletroquímicas existentes num processo.

Os reatores normalmente utilizam eletrodos bidimensionais, assim denominados devido a distribuição da corrente e/ou potencial ocorrer em duas dimensões. Sua principal vantagem é a simplicidade de operação, porém é limitada pela área do eletrodo disponível para a reação de interesse.

Surge como alternativa para superar essa limitação a utilização dos eletrodos tridimensionais (eletrodo de leito particulado).

Existem diversos tipos de reatores eletroquímicos, de acordo com o modo de operação (contínuo ou por bateladas), a geometria do eletrodo (plana ou tridimensional), a movimentação do eletrodo (estático ou dinâmico), a extração do produto (contínua ou intermitente), além do material de construção.

Segundo Jüttner *et al.* (2000), diferentes tipos de reatores eletroquímicos têm sido desenvolvidos buscando otimizar o tempo de residência e a relação da área específica do eletrodo com o coeficiente médio de transferência de massa. Com base nesses critérios, os reatores eletroquímicos passam a ser classificados como aqueles que:

- Promovem o aumento da transferência de massa – elevando a densidade de corrente nos eletrodos ou promovem turbulência no sistema, em reatores com eletrodos com grande área superficial eletródica num dado volume de célula. Exemplos: *Eco-cell* e *Chemelec* (ver Figuras 2-1 e 2-2, respectivamente);

No reator eletroquímico do tipo *Eco-cell*, um cilindro rotante de 50 cm de diâmetro serve como cátodo para todas as câmaras. O eletrólito passa no reator sem interrupção, logo neste reator alcançam-se altos valores de conversão.

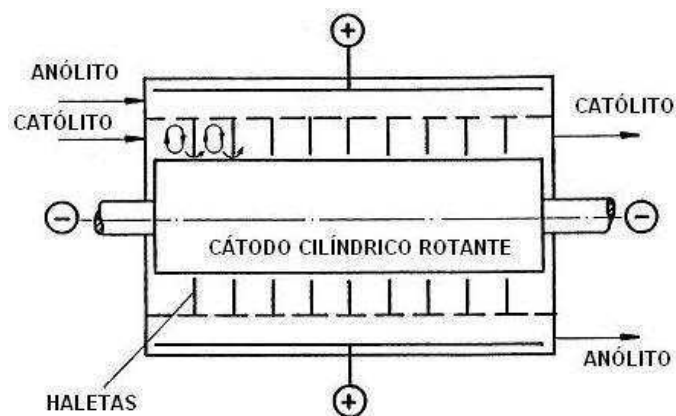


Figura 2- 1 – Reator do tipo *Eco – cell* (Jüttner *et al.*, 2000)

O reator *Chemelec* (produzido por *Bewt Water Engineers*, Inglaterra) usa esferas de vidro como promotores de turbulência para melhorar a transferência de

massa nos eletrodos. Este reator é formado por uma série de pares de eletrodos, um fechado e o outro metal expandido. O tempo de residência e a conversão por par de eletrodos são relativamente baixos, porque o eletrólito tem que exceder uma velocidade de fluidização mínima no leito. Esta célula é utilizada para pré-tratamento ou operações com reciclo.

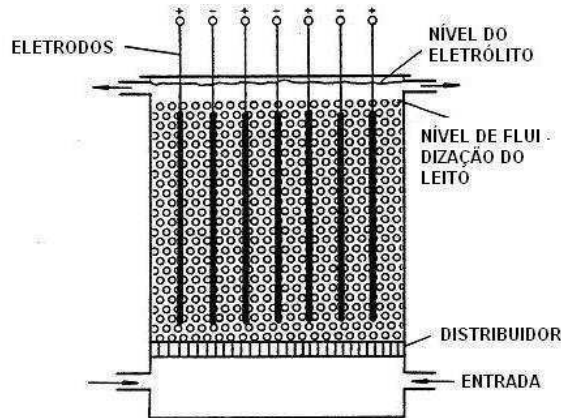


Figura 2- 2 – Reator do tipo *Chemelec* (Jüttner *et al.*, 2000)

- Acomodam grandes eletrodos num pequeno volume de célula. Exemplo: *Swiss role* (Figura 2-3);

No reator eletroquímico do tipo *Swiss role*, o par de eletrodos (folha metálica e metal expandido) é separado por um plástico permeável (separados), enrolados e presos num tubo central. O eletrólito flui axialmente por entre o par de eletrodos. O aumento do tempo de residência e da transferência de massa acontece quando o separador funciona como um promotor de turbulência. A capacidade do reator pode ser aumentada se ambos os eletrodos forem perfurados, ou seja, se ambos possuírem área aberta (BRASILEIRO, 2006).

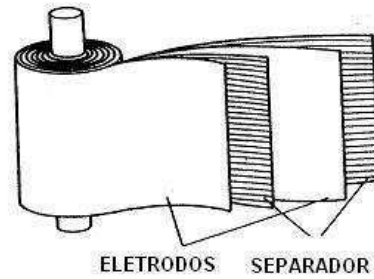


Figura 2- 3 – Reator do tipo *Swiss role* (Jüttner *et al.*, 2000)

- Promovem o melhoramento da transferência de massa e aumentam a área específica do eletrodo – são os reatores com eletrodos tridimensionais. Exemplo: reator de leito fluidizado (Figura 2-4) e reator com tubo rotativo (Figura 2-5).

O princípio de funcionamento da fluidização de um reator por um eletrólito é original de Backhurst *et al.* (1970), segundo Legrand (1983). O eletrólito entra pela parte de baixo do reator e se mistura a um leito cheio de partículas condutoras imersas no católito, onde são carregadas catodicamente durante a alimentação do reator.

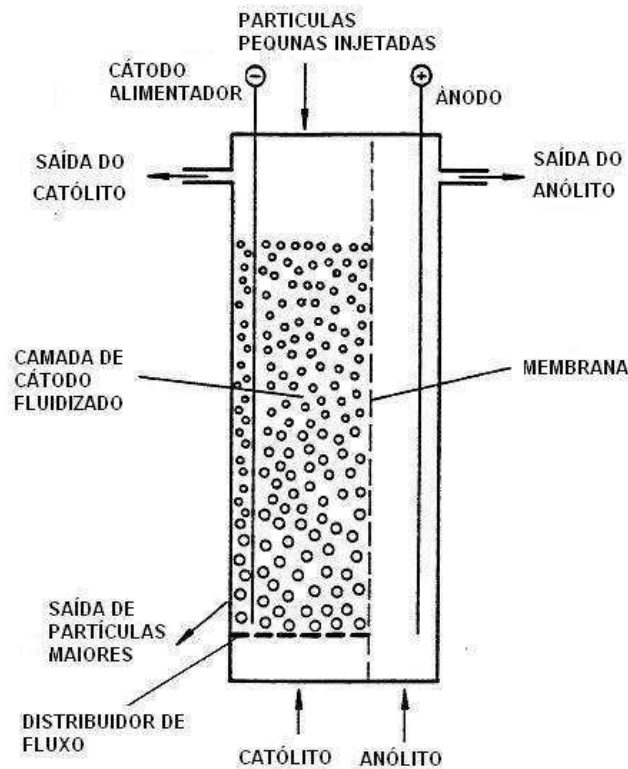


Figura 2- 4 – Reator de leito fluidizado (Jüttner *et al.*, 2000)

As partículas em suspensão do reator de leito fluidizado evitam o bloqueio do leito como acontece nos reatores de leito fixo e assim permite a recuperação de metais. Este reator deve ter 2 metros de altura no máximo, devido a razões hidráulicas e à velocidade de fluidização que tem que ser mantida relativamente alta, ou seja, com pequeno tempo de residência. Opera continuamente com recirculação por um arranjo em cascata.

O reator eletroquímico com tubo rotativo (Figura 2-5) consiste em uma célula de *desing* rotativo onde os eletrodos estão combinados na forma de um tubo que se move em círculos. O cátodo é um tubo perfurado rodeado por dentro e por fora de ânodos com o intuito de tornar mais uniforme a distribuição de corrente. Este tubo é parcialmente cheio de partículas de grafite para se obter boa agitação. Seu princípio de funcionamento se assemelha ao processo de chapeamento que utiliza barras que giram lentamente. Esta célula tem provado ser muito útil na remoção de ouro e prata.

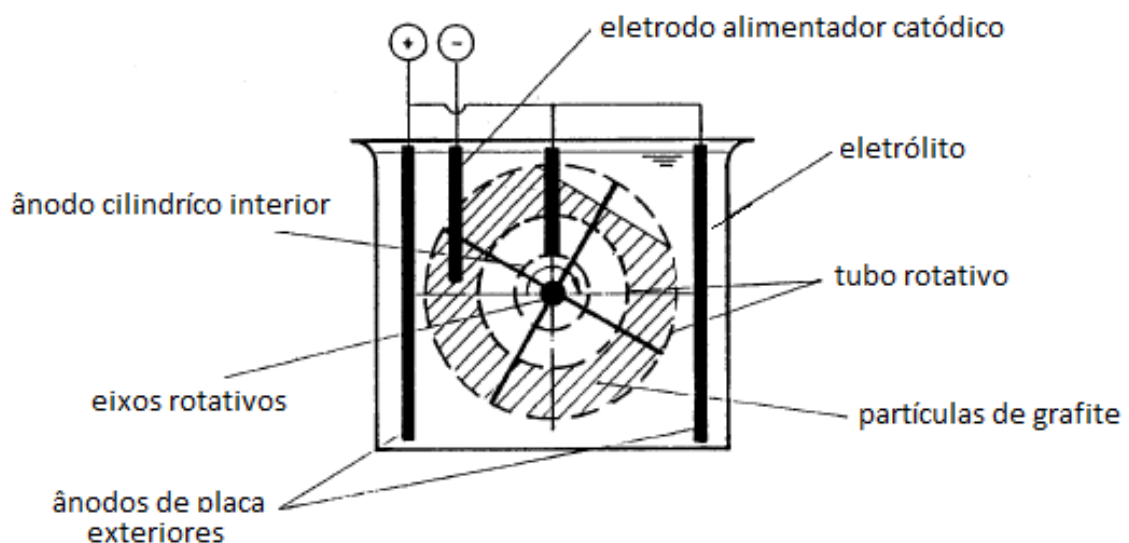


Figura 2- 5 – Reator com tubo rotativo (Jüttner *et al.*, 2000)

Neste trabalho será tratado o processo de eletrodeposição do cromo num reator de fluxo ou película descendente.

A seguir serão apresentadas algumas considerações sobre este tipo de reator.

2.2.2.1 Reator de fluxo ou película descendente

O reator eletroquímico de película descendente (ver Figuras 2-6 e 2-7) foi utilizado por Legrand (1983) para a descarbonização da água. Tendo também outras aplicações tais como: oxidação anódica de poluentes orgânicos, recuperação eletrolítica de metais dissolvidos, tratamento eletrolítico de águas residuárias, eletrosíntese orgânica, solubilização eletrolítica de metais contidos nos minerais, tratamentos eletrolíticos sobre os líquidos (oxigenação, eletrocloração, eletroflotação).

Durante o seu estudo, pode-se observar uma associação entre a engenharia eletroquímica e a mecânica dos fluidos, onde tal associação confere ao reator um certo número de vantagens, tais como:

- Formação de uma película de eletrólito, permitindo assim uma minimização da queda ôhmica e assim o tratamento de soluções pouco condutoras;
- Possibilidade aos gases, eventualmente produzidos no eletrodo, de escapar diretamente para atmosfera;
- Simplicidade de confecção e de funcionamento (escoamento por simples gravidade).

Este tipo de reator emprega o princípio de escoamento do eletrólito por gravidade entre uma superfície lisa (cátodo) e um metal expandido (ânodo), ver Figura 2-6.

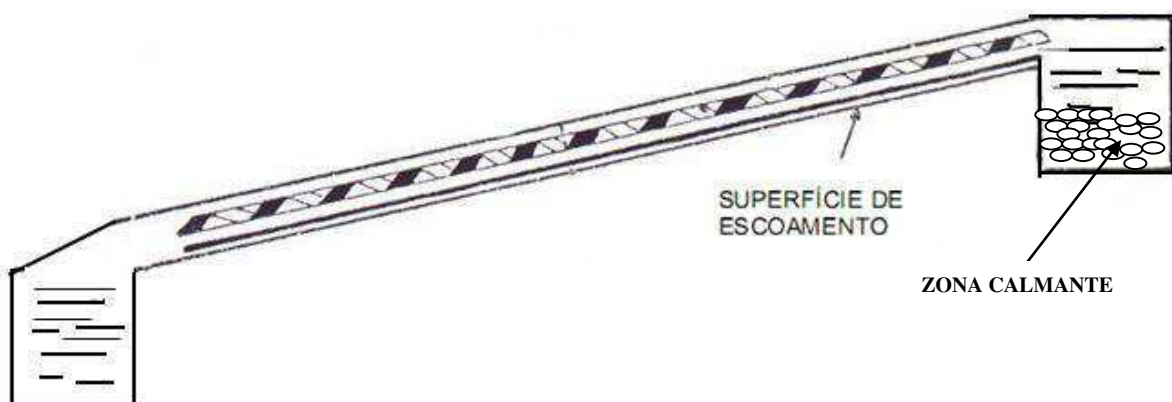


Figura 2- 6 - Esquema do reator de película descendente – vista lateral

O reator comporta os eletrodos em um plano inclinado descendente, em que sua entrada é composta de um tanque que contém uma zona calmante, com a função de ajudar na formação da película e um segundo tanque no final do plano inclinado, como mostra o esquema da Figura 2-6.

Os eletrodos são dispostos, conforme a Figura 2-7, um sobre o outro a uma distância fixa da superfície de escoamento. Um eletrodo é uma folha metálica plana (superfície onde escoava o eletrólito) e o outro uma folha metálica expandida.

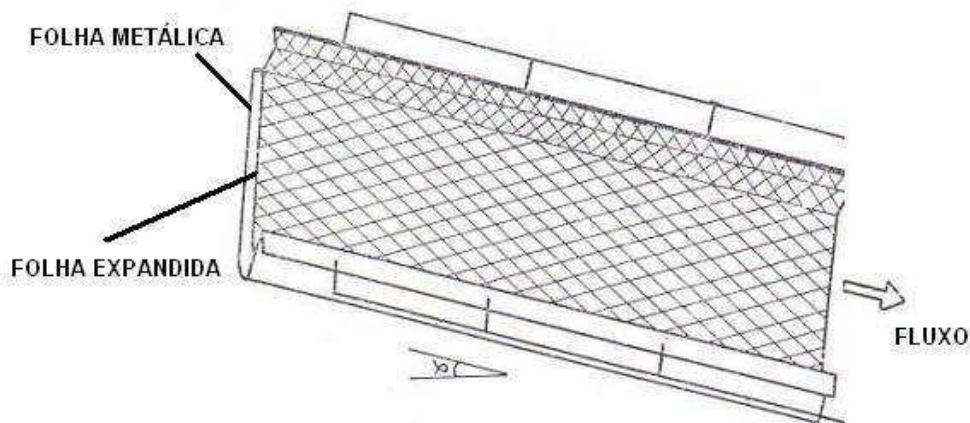


Figura 2- 7 – Esquema da disposição dos eletrodos no reator (Legrand, 1983)

O metal expandido é amplamente utilizado na fabricação dos eletrodos porosos industriais. Segundo Couret (1992) as particularidades do metal expandido são:

- É necessário que o material se apresente na forma de lâmina. São construídos nos materiais: o grafite, o titânio platinado e o titânio recoberto de óxidos condutores como o caso do DSA®;
- O metal expandido tem a função de um promotor de turbulência;
- A porosidade quando o metal expandido é colocado em pacotes (um sob o outro) é da ordem de 90%;
- Estes eletrodos são aplicados tanto para eletrólitos monofásicos, como bifásicos (líquido-líquido; sólido-líquido; gás-líquido).

Quando se refere a eletrodos de metal expandido, um parâmetro importante é a orientação da malha relativa à direção geral do escoamento. A Figura 2-8 mostram-se duas possibilidades geralmente consideradas para a direção de escoamento, quando este se orienta pela:

- Diagonal maior (LD);
- Diagonal menor (CD).

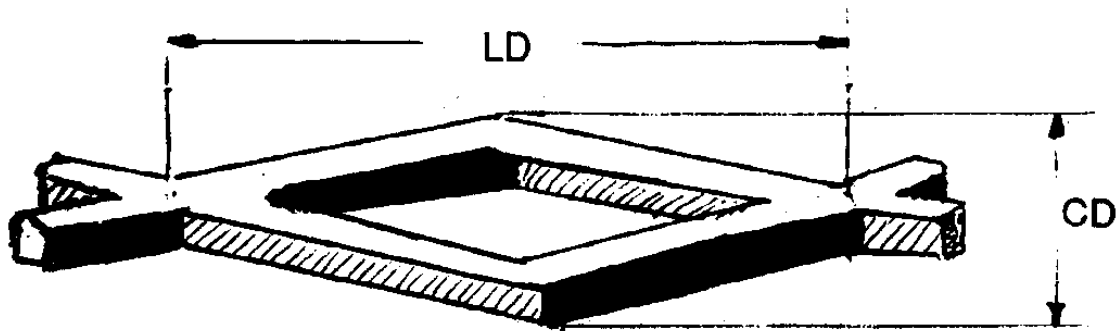


Figura 2- 8 – Duas possibilidades de orientação na direção do escoamento do fluido (Nanzer, 1990)

Segundo Nanzer (1990), dependendo da opção escolhida para a direção do escoamento, a componente da velocidade de escoamento do fluido, dada na direção perpendicular ao plano de escoamento, aumenta, diminui ou permanece inalterada, o que leva respectivamente a um aumento, diminuição ou permanência constante do coeficiente médio de transferência de massa.

Na Figura 2-9 mostra-se o efeito causado pela estrutura do metal expandido sob a direção do escoamento. Nesse caso têm-se duas possibilidades:

- Efeito para cima - quando as ondulações provocadas no escoamento devido as ranhuras aumentam a componente vertical descendente da velocidade média de escoamento (ou do fluido) (v_m), de acordo com a Figura 2-9A;
- Efeito para baixo - quando as ondulações aumentam a componente vertical ascendente da velocidade média de escoamento (Figura 2-9B).

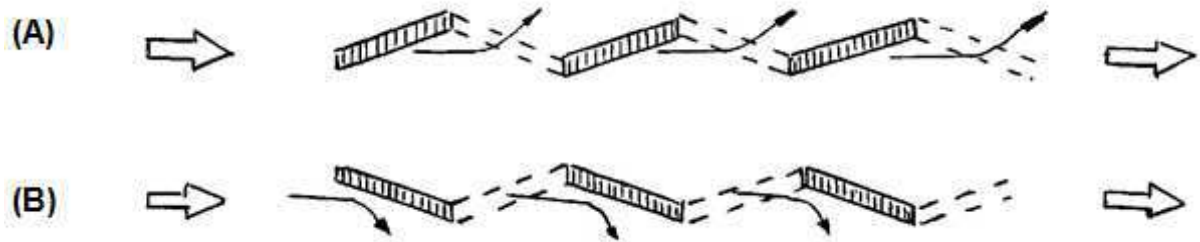


Figura 2- 9 –Efeito causado pelas ranhuras do metal expandido na direção do escoamento: (A) efeito para cima e (B) efeito para baixo, (Nanzer, 1990)

No tratamento eletroquímico de efluentes que contêm elevadas concentrações de espécies poluentes são amplamente utilizados os eletrodos dimensionalmente estáveis (ADE, patenteado pela *Diamond Shamrock Technologies S.A.* em Genebra – Suíça com o nome de *Dimensionally Stable Anodes, DSA[®]*), pois possuem alta atividade catalítica, estabilidade na corrosão anódica e excelente estabilidade mecânica (COSTA *et al.*, 2008 e FORNAZARI *et al.*, 2009).

Os DSA[®] são constituídos basicamente de um suporte metálico, frequentemente de titânio, sobre o qual é depositado, por decomposição térmica, uma camada de óxidos eletricamente condutora (TRASSATI, 2000). Como exemplo tem-se: Ti/PbO₂, Ti/PdO–Co₃O₄, Ti/RhO_x–TiO₂ (SZPYRKOWICZ *et al.*, 2005) e Ti/Ru_xTi_xO₂ (COSTA *et al.*, 2008). Sendo a composição de Ti/Ru_{0,30}Ti_{0,70}O₂ a mais utilizada.

2.2.3 Estudo do regime de escoamento num reator de fluxo descendente¹

O estudo teórico do regime de escoamento existente num reator de fluxo descendente com inclinação α é dividido em duas partes: a primeira trata dos tipos de regimes num escoamento do tipo filme livre e a segunda o escoamento passa a ser sob a superfície de um metal expandido.

¹ Este tópico está descrito no trabalho de Legrand (1983)

2.2.3.1 Tipos de regimes de escoamento num escoamento do tipo filme livre

O termo filme livre é utilizado quando o escoamento não passa por entre os eletrodos, fazendo assim um filme líquido, e sim, quando este encobre por completo os eletrodos.

O estudo teórico de um escoamento em superfície livre de um fluido num plano de inclinação, α , tem como principal fenômeno o efeito da gravidade, como mostra a Figura 2-10.

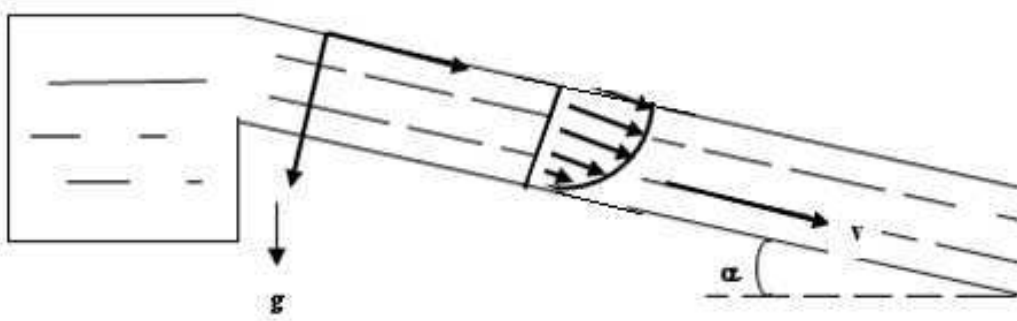


Figura 2- 10 - Perfil de velocidade num plano inclinado

Neste caso existem três tipos de regime de escoamento possíveis, os quais são explicados com base na Figura 2-10.

a - Regime laminar liso

De acordo com Nusselt (1916), citado por Legrand (1983), a partir das equações de movimento de Navier-Stokes para um regime laminar liso, tem-se como velocidade média de escoamento:

$$v_m = \frac{e_m^2 \cdot g \cdot \text{sen} \alpha}{3 \cdot \nu} \quad (2.1)$$

Em que:

v_m = velocidade média de escoamento ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$);

g = aceleração da gravidade ($\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$);

α = ângulo de inclinação do reator;

ν = viscosidade dinâmica ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$);

e_m = espessura média do filme (m).

A vazão de alimentação neste estudo é dada por unidade de largura do canal:

$$Qv_L = v_m \cdot e_m = \frac{e_m^3 \cdot g \cdot \text{sen} \alpha}{3 \cdot \nu} \quad (2.2)$$

ou

$$Qv_L = \frac{Q_v}{L} \quad (2.3)$$

Em que:

Qv_L = vazão de alimentação por unidade de largura ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$);

Qv = vazão de alimentação ($\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$);

L = largura do canal de escoamento do reator (m).

A partir da Equação 2.2, a espessura média do filme é

$$e_m = \left(\frac{3 \cdot \nu \cdot Qv_L}{g \cdot \text{sen} \alpha} \right)^{1/3} = \left(\frac{3 \cdot \nu^2}{g \cdot \text{sen} \alpha} \cdot Re^* \right) \quad (2.4)$$

Em que:

Re^* = número de *Reynolds* ($Re^* = Qv_L/\nu$).

Para este regime, o número de *Reynolds* (Re) é menor que 50. Este valor depende em particular da inclinação do canal.

b – Regime laminar ondulado

Aumentando progressivamente a vazão (taxa ou velocidade) do eletrólito, mantendo os outros parâmetros constantes (inclinação, largura do canal, espaço intereletródico), começam a surgir ondulações constantes na superfície livre.

A espessura média para este regime, segundo Levich (1962) em Legrand (1983) é:

$$e_m = \left(\frac{2,4 \cdot \nu \cdot Qv_L}{g \operatorname{sen} \alpha} \right)^{1/3} = \left(\frac{2,4 \cdot \nu^2 \cdot Re^*}{g \operatorname{sen} \alpha} \right)^{1/3} \quad (2.5)$$

Segundo Brauner e Maron (1982), em Legrand (1983), o número de Reynolds neste caso é maior que 100.

A velocidade média de escoamento neste caso é dada por:

$$v_m = \frac{e_m^2 \cdot g \operatorname{sen} \alpha}{2,4 \cdot \nu} \quad (2.6)$$

c – Regime turbulento

A passagem do regime laminar ondulado para o regime turbulento não é tão bem definida quanto a passagem do laminar para o turbulento.

Levich (1962), em Legrand (1983), estudou o escoamento num filme com regime turbulento completamente desenvolvido e um número de *Reynolds* de 1500. Como resultado foi apresentado uma expressão para a velocidade média do filme

$$v_m = \left(\frac{e_m \cdot g \operatorname{sen} \alpha}{B} \right)^{1/2} \cdot \log \left(\frac{e_m}{\nu} \right) \left(\frac{e_m \cdot g \operatorname{sen} \alpha}{B} \right)^{1/2} \quad (2.7)$$

Em que:

B = constante que relaciona as condições experimentais.

Algumas conclusões sobre o estudo de transferência de massa no regime turbulento:

- Os efeitos de turbulência ocupam 2/3 da espessura do filme para um número de Reynolds igual a 1000 (COMPERGUE, 1973; Em: LEGRAND, 1983);
- A superfície livre é renovada pelo turbilhonamento, mantendo assim a transferência de massa nessa superfície livre (KOMORI *et al.*, 1982; Em: LEGRAND, 1983);
- A renovação da superfície livre permite prever satisfatoriamente o coeficiente de transferência de massa na superfície livre (KOMORI *et al.*, 1982; Em: LEGRAND, 1983)

2.2.3.2 Tipos de regimes de escoamento sob a superfície de um metal expandido

Segundo Legrand (1983), o coeficiente médio de transferência de massa possui três modelos diferentes que correspondem a três tipos de regime de escoamento do eletrólito entre a superfície do metal expandido e o outro eletrodo fixado no fundo do canal do reator, fazendo assim um filme líquido. Os três tipos de regimes são:

1. Capilar;
2. Promotores de turbulência;
3. Filme livre.

De maneira geral, o coeficiente médio de transferência de massa (\bar{k}_d) varia em função da vazão de alimentação por unidade de largura (Q_{v_L}), (Figura 2-11).

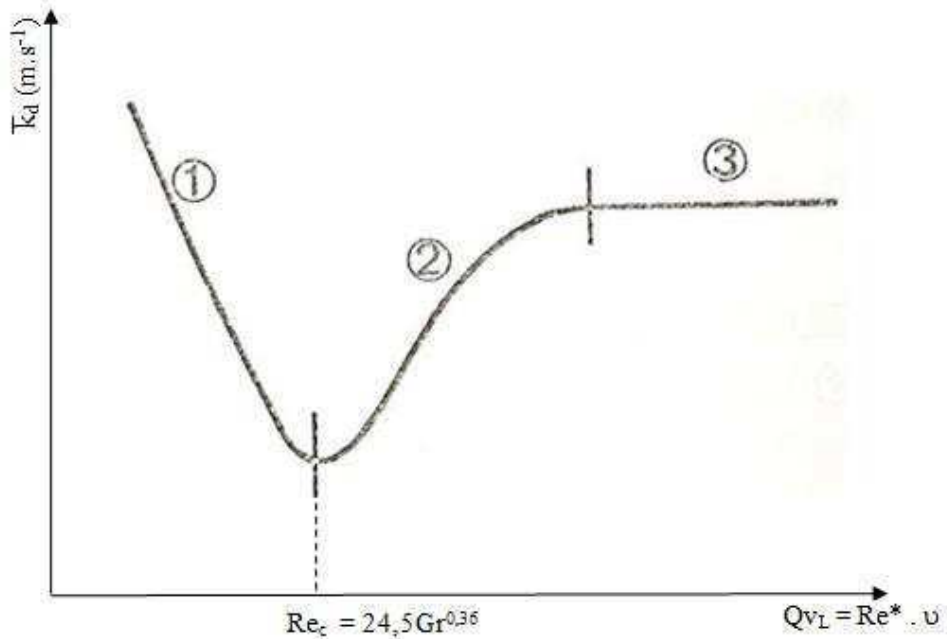


Figura 2- 11 – Comportamento geral do coeficiente médio de transferência de massa (\bar{k}_d) em função da vazão de alimentação por unidade de largura (Qv_L), Legrand (1983)

De acordo com Legrand (1983) e Coeuret (1992) os números de *Reynolds* e *Grashof* (Re^* e Gr_d) são definidos como:

$$Re^* = \frac{Qv_L}{\nu} \quad (2.8)$$

$$Gr_d = \frac{d^3 \cdot g \cdot \sin \alpha}{\nu^2} \quad (2.9)$$

Em que:

d = distância intereletródica, mm.

Segundo Coeuret (1992) o valor do número de *Reynolds* crítico (Figura 2-11) indica a transição do regime de capilar (caso 1) para o regime com promotor de turbulência (caso 2). Este é definido por:

$$Re_c = 25,4 \cdot Gr_d^{0,36} \quad (1.10)$$

Em que:

Re_c = número de *Reynolds* crítico.

Caso 1: O regime de escoamento do tipo capilar caracteriza-se pela diminuição do coeficiente médio de transferência de massa em função da vazão de alimentação por unidade de largura. Do ponto de vista hidrodinâmico, esse regime corresponde à existência de meniscos entre o metal expandido e a superfície lisa (o outro eletrodo), como mostrado na Figura 2-12.

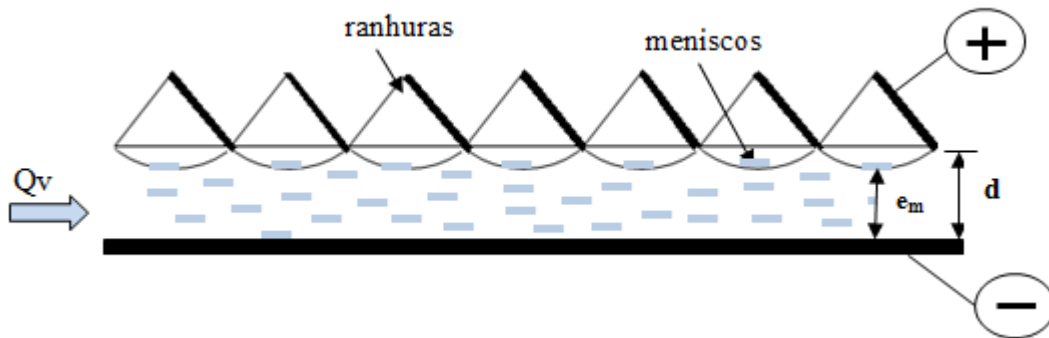


Figura 2- 12 – Perfil do regime de capilar

Este tipo de escoamento é obtido quando a espessura média do filme (e_m) é inferior a distância intereletródica (d) entre a superfície do outro eletrodo e o metal expandido. As ondulações existentes na superfície livre permitem que o eletrólito encoste ponto a ponto na parte inferior do metal expandido.

Neste regime, os altos valores do coeficiente médio de transferência de massa obtido podem ser devido ao fato que os meniscos empurram o fluido contra a superfície de transferência aumentando a velocidade de escoamento local.

O aumento da vazão de alimentação por unidade de largura e uma inclinação fixa traduz num aumento da espessura média do filme, e assim num aumento da velocidade média do eletrólito ($v_m = Q_v/L/e_m$).

Caso 2: O aumento do fluxo eletrolítico destrói os meniscos e caracteriza assim este tipo de regime, logo a espessura média do filme passa a ser maior que a distância intereletródica. A promoção da turbulência é devido ao próprio metal expandido.

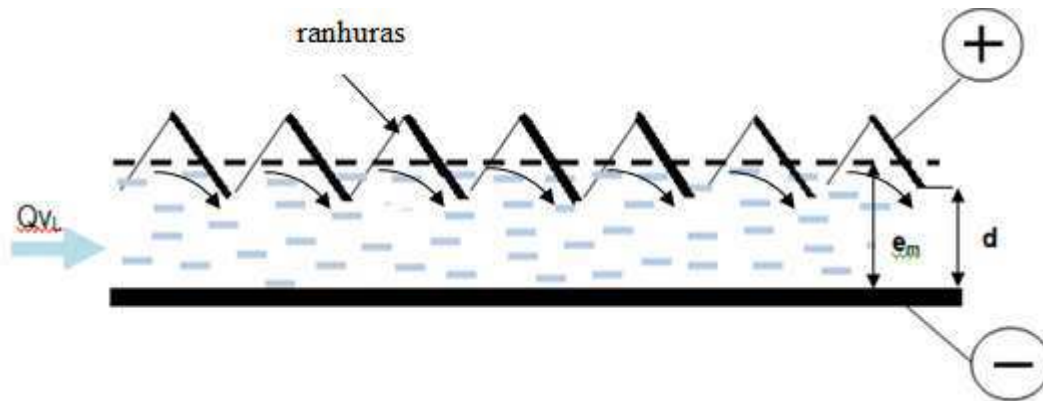


Figura 2- 13 – Perfil do regime com promotores de turbulência

O aumento na espessura média do filme aumenta também o contato do eletrólito com o metal expandido, acarretando assim um aumento no coeficiente médio de transferência de massa.

Caso 3: Aumentando-se ainda mais o fluxo eletrolítico, a partir do momento que a célula fica submersa (o metal expandido fica todo coberto) não se tem mais o aumento do coeficiente de transferência de massa. Logo, a espessura média do filme passa a ser muito maior que a distância intereletródica. Isto quer dizer que o coeficiente médio de transferência de massa atinge um valor constante, o que pode significar uma velocidade de escoamento no espaço intereletródico também constante (LEGRAND, 1983).

Neste caso, o regime passa a ser considerado um regime de escoamento em filme livre no exterior do espaço definido pelos eletrodos.

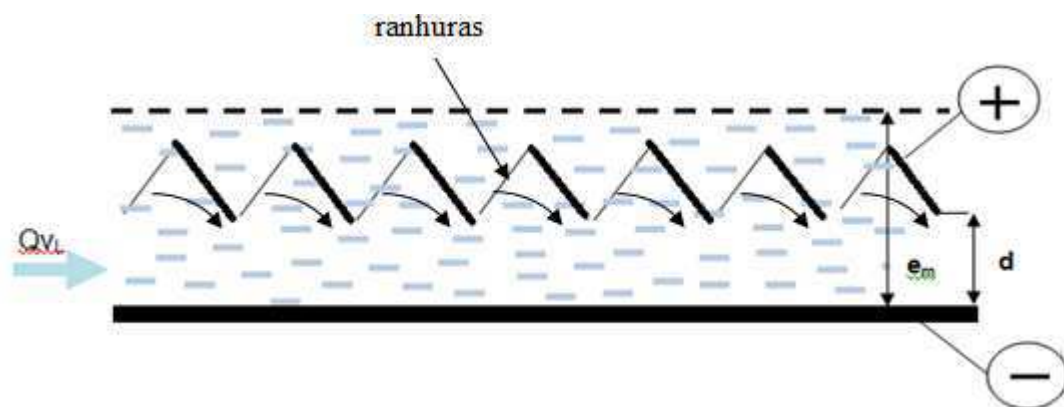


Figura 2- 14 – Perfil do regime turbulento

2.2.4 Transporte de Massa

É importante salientar que em uma célula eletroquímica existe um balanço de carga de tal modo que a quantidade de carga envolvida no processo de redução no cátodo seja mesma que a envolvida no processo de oxidação no ânodo (WALSH, 1993).

O potencial do eletrodo (característico de cada metal) determina quais reações de transferência de elétrons podem ocorrer e o seu fluxo absoluto (densidade de corrente). O potencial, ou a densidade de corrente é, em muitos casos, o fator de maior controle da eficiência de corrente do processo (PLETCHER e WALSH, 1993).

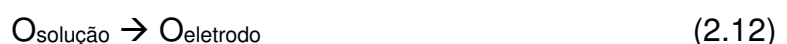
A reação de transferência de elétrons requer que a espécie eletroativa esteja localizada dentro de uma distância molecular da superfície do eletrodo. Portanto, o progresso de qualquer reação eletroquímica, que requer a conversão do reagente em produto, irá exigir taxas adequadas de fornecimento de reagente para a superfície do eletrodo e remoção do produto, além da transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito.

Todo o processo catódico, no qual a espécie oxidada (O) é reduzida, pelo ganho de um ou mais elétrons, para a espécie reduzida (R) ocorre, tal como (WALSH, 1993):



deve ter pelo menos as três etapas descritas a seguir e representadas na Figura 2-15.

- 1) fornecimento de reagente (transporte de massa para a superfície do eletrodo);



- 2) transferência de elétrons (transporte de carga na superfície do eletrodo);



3) remoção do produto (transporte de massa para longe da superfície do eletrodo).

$$R_{\text{eletrodo}} \rightarrow R_{\text{solução}} \quad (214)$$

Na Figura 2-15 mostram-se as etapas, citadas anteriormente.

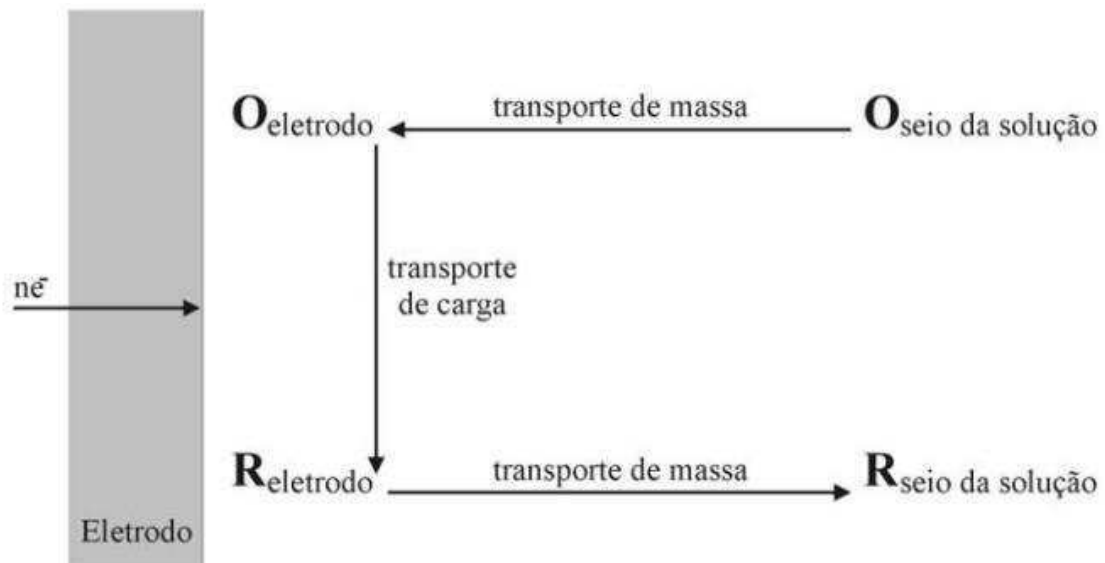


Figura 2- 15 – Reação de redução eletroquímica (Walsh,1993)

A passagem das espécies eletroquimicamente ativas para a superfície do eletrodo é etapa essencial em um processo eletroquímico. O conhecimento deste transporte de massa é importante para o projeto de reatores eletroquímicos. Muitos projetos contam com altas taxas de transporte de massa no eletrodo de trabalho e isto é alcançado através do movimento entre o eletrodo e o eletrólito.

Segundo Walsh (1993), outras etapas fundamentais também podem ocorrer:

- Reação química: reações químicas puras podem preceder a transferência de elétrons, acompanhá-la ou segui-la;
- Adsorção: a sequência das equações 2.12 a 2.14 assume que a transferência de elétrons ocorre na superfície do eletrodo, mas sem a formação de um vínculo entre a superfície e as espécies O ou R. Em

alguns casos, para que ocorra esta transferência é necessário que os reagentes sejam adsorvidos à superfície do eletrodo;

- Formação de fase na superfície de eletrodo: a reação no eletrodo pode envolver a formação de uma nova fase (ex.: eletrodeposição de metais). No processo de eletrodeposição, a densidade de corrente é um dos parâmetros principais que controlam a formação do depósito.

2.2.4.1 Formas de transporte de massa

Em geral, o transporte de massa em sistemas eletroquímicos pode ocorrer de três maneiras: difusão, convecção e migração, as quais estão descritas a seguir:

- **Difusão:** é quando o movimento de uma espécie ocorre devido a um gradiente de concentração.
- **Convecção:** é quando o movimento de uma espécie ocorre devido a uma velocidade em virtude de forças mecânicas. Existem dois tipos de convecção; a convecção natural, que ocorre por pequenas diferenças na densidade da solução e a convecção forçada, que é o modo dominante de transporte de massa e pode ser induzido pelo movimento do eletrólito ou do eletrodo.
- **Migração:** é o movimento de espécies carregadas devido a um gradiente de potencial e é responsável pela passagem da corrente iônica através do eletrólito. A migração é regida por forças eletrostáticas e não há discriminação entre diferentes tipos de íons, mas apenas pelo tamanho e pelo sinal da carga (WALSH, 1993).

Na prática, é comum que as espécies eletroativas sejam transportadas ao eletrodo por meio de uma combinação de difusão e convecção, isto é, uma “difusão-convectiva ou controle misto”. A combinação de convecção e difusão pode produzir velocidades complexas e perfis de concentração próximos da superfície do eletrodo.

Assume-se que a camada de eletrólito próxima da superfície do eletrodo pode ser dividida em duas zonas, conforme se mostra na Figura 2-16.

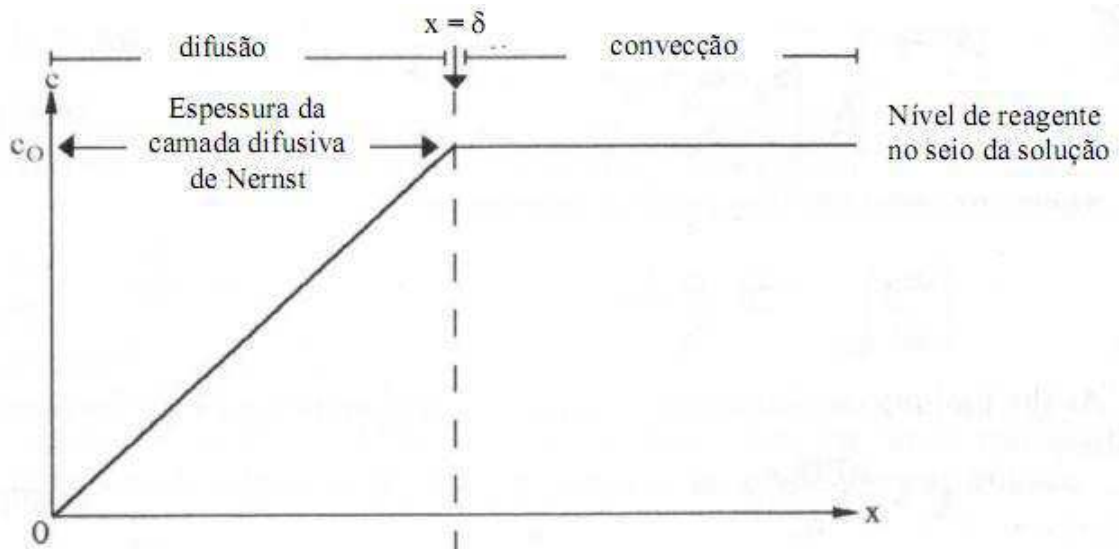


Figura 2- 16 – Perfil idealizado de concentração do reagente versus a distância do eletrodo

Perto da superfície do eletrodo, admite-se que há uma camada de espessura δ totalmente estagnada, de modo que o transporte de massa ocorre apenas por difusão. Fora desta camada, isto é, para $x > \delta$, ocorre forte convecção. Na realidade, não há uma demarcação entre difusão pura e convecção pura em $x = \delta$ e sim, ocorre uma transição gradual, conforme é mostrado na Figura 2-17.

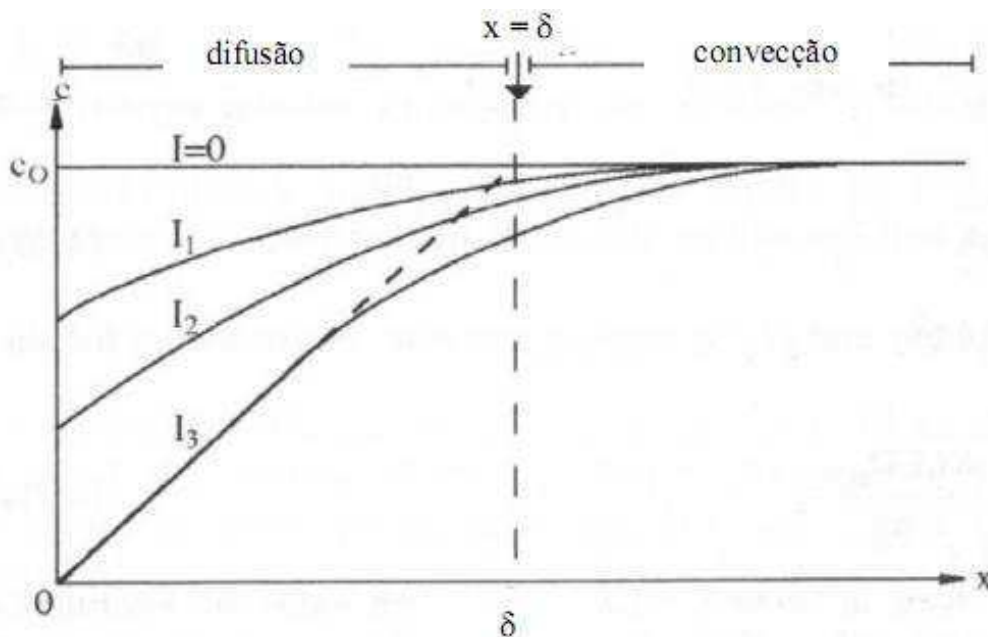


Figura 2- 17 – Perfil de concentração para vários valores de corrente aplicada, sendo $I_L > I_2 > I_1 > 0$ e I_L a corrente limite

Este comportamento pode ser explicado considerando um puro transporte de massa controlando a reação e uma série de valores de corrente (I) variando de zero ($I=0$) até a máxima taxa de reação ($I=I_L$), de acordo com a Figura 2-18.

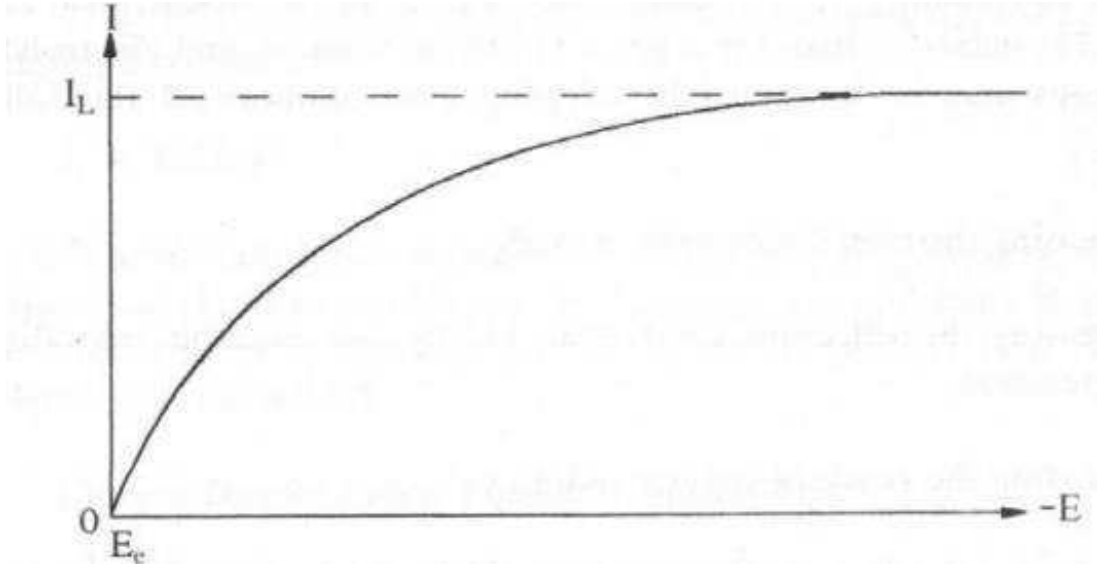


Figura 2- 18 – Corrente aplicada versus potencial para uma reação perfeitamente reversível, ou seja, transporte de massa puramente controlado

Em circuito aberto, o valor da concentração do reagente perto da superfície permanece o mesmo que no seio do eletrólito, isto é, C_0 , já que nenhuma transformação de O para R ocorre. Se a corrente é aumentada para I_1 , O é convertido em R e a concentração do reagente próximo à superfície deve decrescer. Este decréscimo será pronunciado se a corrente for aumentada para I_2 . Eventualmente, quando a corrente for muito grande a concentração do reagente na superfície cai à zero. A corrente correspondente a esta situação é a corrente limite (I_L) a qual é, de maneira ideal, independente do potencial do eletrodo e aparece como um platô na Figura 2-18.

2.2.4.2 Interação entre o controle da reação por transporte de massa e carga

Segundo Coeuret (1992), o aumento da corrente elétrica imposta ao sistema faz com que o sobrepotencial aumente, ocorrendo assim três regiões distintas como mostra a Figura 2-19.

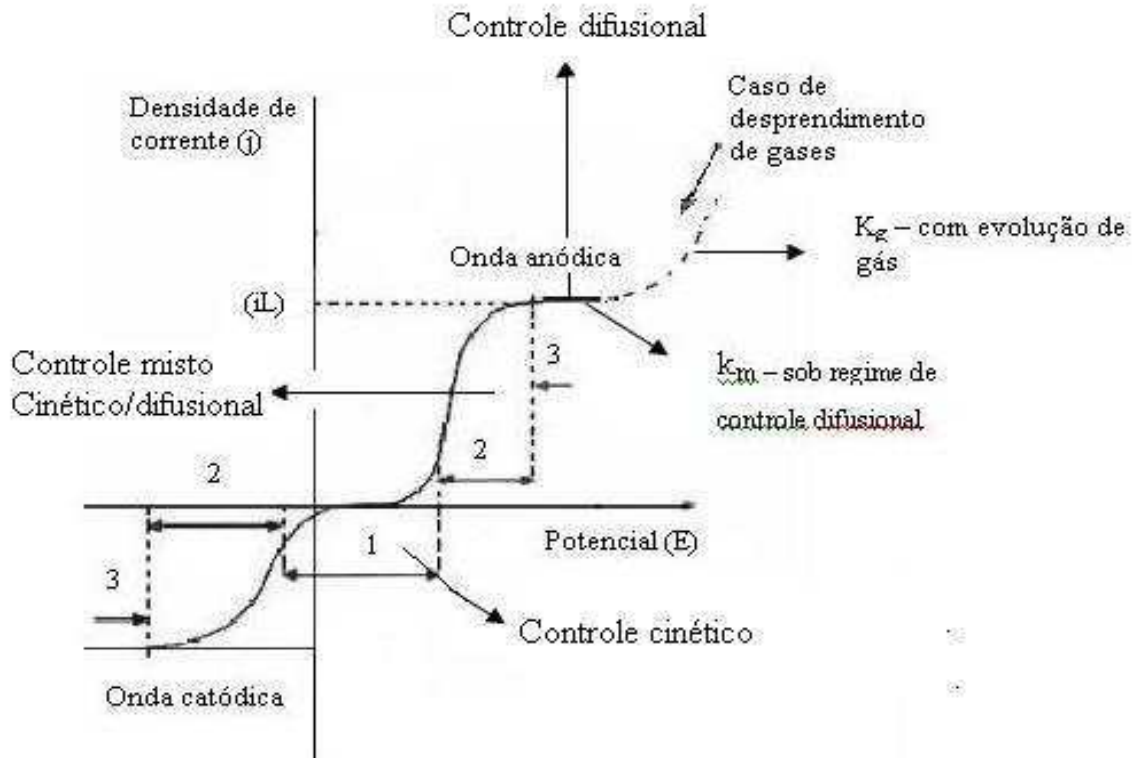


Figura 2- 19 – Curva da corrente em função do potencial (Coeuret, 1992 – adaptado por Albuquerque, 2006)

Quando se aplica ao sistema intensidades de correntes baixas, as reações ocorrem por controle ativado, ou seja, toda a carga fornecida ao sistema reage imediatamente com os íons presentes em solução e a limitação do processo se dá pela velocidade da transferência de carga.

A reação que ocorre sob controle de transferência de massa, significa dizer que não basta apenas a existência de carga disponível para a reação, mas também a existência do íon presente na superfície do eletrodo para que a reação ocorra.

A região chamada controle misto é aquela em que tanto a transferência de massa quanto a transferência de carga exerce influência sobre o processo eletroquímico.

Ao aumentar a corrente elétrica ao sistema, atinge-se um patamar no qual a reação ocorrerá sob controle de transferência de massa. Quando se atinge esta região, a corrente é chamada de corrente limite e é com este valor de corrente aplicada que se obtém a maior taxa de reação sem que ocorra reação paralela.

Quando se aplica uma corrente superior à limite, começam a ocorrer reações paralelas que são favorecidas pela existência de sobrepotenciais muito negativos.

O caso ideal de operação de um reator eletroquímico seria fazê-lo funcionar apenas em corrente limite. Entretanto, este caso sofre influência de diversas variáveis ao longo do processo, tais como: velocidade, concentração, temperatura e condutividade do eletrólito.

$$N_i = \underbrace{-D_i \left(\frac{dC_i}{dx} \right)}_{\text{Difusão}} + \underbrace{C_i \vec{v}_i}_{\text{Convecção}} - \underbrace{\sigma_i C_i \left(\frac{dE}{dx} \right)}_{\text{Migração}} \quad (2.15)$$

Em que:

N_i = taxa do fluxo de massa de uma espécie i qualquer ($\text{mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$);

D_i = difusividade da espécie i ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$);

C_i = concentração da espécie i (mol.m^{-3});

x = distância (m);

E = potencial aplicado (V);

σ_i = mobilidade da espécie i na solução ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$);

v_i = velocidade de fluxo do eletrólito ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$).

Na Equação 2.15, o primeiro termo da direita representa a contribuição devido à difusão, o segundo a contribuição devido à convecção e o terceiro devido à migração.

Com relação ao terceiro termo, na camada interna, na presença de eletrólito suporte, o gradiente de potencial é nulo e, portanto, pode ser desconsiderado.

Já o segundo termo, considerando que próximo à superfície do eletrodo ($x = 0$) o fluxo devido à condição de não deslizamento é praticamente zero, também pode ser desprezado. Logo a Equação 2.14 pode ser reescrita como:

$$N_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} \quad (2.16)$$

Entretanto, deve-se ressaltar que a convecção pode se tornar importante para manter a concentração dos íons constante entre a camada difusa e o seio da solução. Uma maior agitação da solução diminui a espessura da camada de Nernst onde há variação da concentração.

Na prática, é comum que as espécies eletroativas sejam transportadas para o eletrodo por meio de uma combinação de difusão e convecção.

A densidade de corrente na camada difusiva de Nernst é dada pela Equação 2.17:

$$j = nFD \left(\frac{C_o - C_{o(x=0)}}{\delta} \right) \quad (2.17)$$

Em que:

j = densidade de corrente ($A.m^{-2}$);

n = número de elétrons;

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

D = difusividade ($m^2.s^{-1}$);

C_o = concentração do íon no seio da solução ($mol.m^{-3}$);

$C_{o(x=0)}$ = concentração do íon na superfície do eletrodo ($mol.m^{-3}$);

δ = espessura da camada difusiva (m).

Nas condições limites, onde a velocidade de reação é rápida, $C_{o(x=0)}$ é zero, assim a Equação 2.17 pode ser escrita na forma:

$$j_{lim} = \frac{nFDC_o}{\delta} \quad (2.18)$$

Em que:

j_{lim} = densidade de corrente limite ($A.m^{-2}$).

Combinando a Equação 2.18 e a definição da intensidade de corrente limite como sendo igual ao produto de sua densidade de corrente limite pela área ativa dos eletrodos, tem-se a seguinte expressão:

$$I_L = \frac{AnFDC_o}{\delta} \quad (2.19)$$

O modelo de Nernst da camada difusional considera linear a concentração da espécie eletroativa próxima da superfície do eletrodo enquanto que na prática estas concentrações aproximam-se dos valores do seio da solução.

Relacionado o \bar{k}_d diretamente com a espessura da camada difusiva de Nernst, tem-se que:

$$\bar{k}_d = \frac{D}{\delta} \quad (2.20)$$

Em que:

\bar{k}_d é conhecido como o coeficiente médio de transferência de massa ($m.s^{-1}$).

A partir da substituição dos valores dos perfis de concentração com uma aproximação linear, a intensidade de corrente limite pode ser escrita em termos de coeficiente médio de transferência de massa.

$$I_L = n.A.\bar{k}_d.F.C_0 \quad (2.21)$$

De acordo com a Equação 2.21, o valor de \bar{k}_d pode ser calculado por meio da Equação 2.22:

$$\bar{k}_d = \frac{I_L}{n.A.C_0} \quad (2.22)$$

2.3 MATERIAL E METODOLOGIA

Este tópico descreve em detalhes o sistema experimental, os materiais e a metodologia utilizados no estudo da transferência de massa. Os experimentos

foram realizados no Laboratório de Engenharia Eletroquímica (LEEq), da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

2.3.1 Materiais utilizados

2.3.1.1 Reator eletroquímico

O reator de película descendente construído é composto de quatro compartimentos em PVC (Policloreto de vinila), conforme Figura 2-20, com 61,4 cm de largura, 64 cm de altura e capacidade para $1,93 \times 10^{-4} \text{ m}^3$. Cada um dos 5 tanques possuem 18 cm de altura e 17,6 cm de largura.

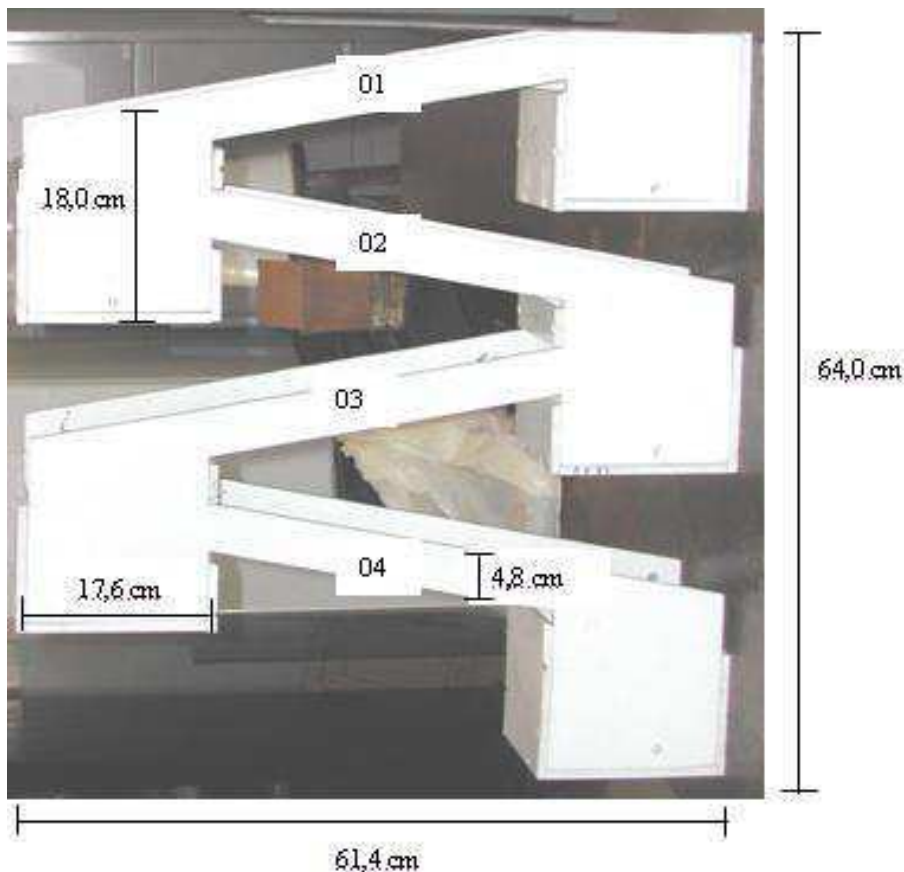


Figura 2- 20 – Esquema do reator de película descendente e suas dimensões

A inclinação do plano de escoamento é 10° . De acordo com os estudos de Legrand (1983), de onde este estudo esta baseado, esta inclinação permite a formação de uma película uniforme.

2.3.1.2 Eletrodos

O ânodo usado foi uma placa expandida de DSA[®] (De Nora) com composição $Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O_2$, de dimensões: 12,5 cm x 38,5 cm. Como material catódico utilizou-se uma placa plana de aço inox 316 niquelada, de mesma área geométrica do ânodo, dispostas como mostrado na Figura 2-21.

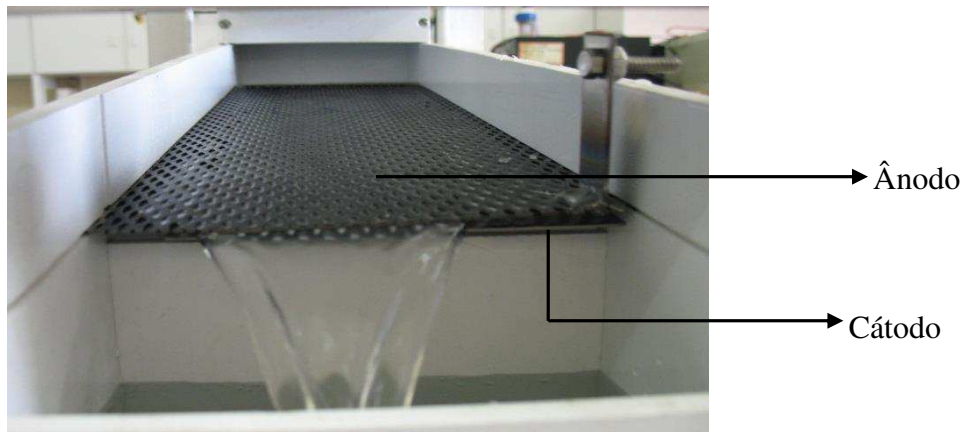


Figura 2- 21 – Disposição dos eletrodos de trabalho

A área ativa do cátodo é de 481,25 cm². De acordo com a Figura 2-20, o reator de trabalho possui 4 compartimentos, logo a área ativa total é 4 vezes a área ativa de um cátodo: 1925,00 cm².

Na Figura 2-22 mostra-se a distância intereletródica (d) e a largura do canal (L) bem como seus valores.

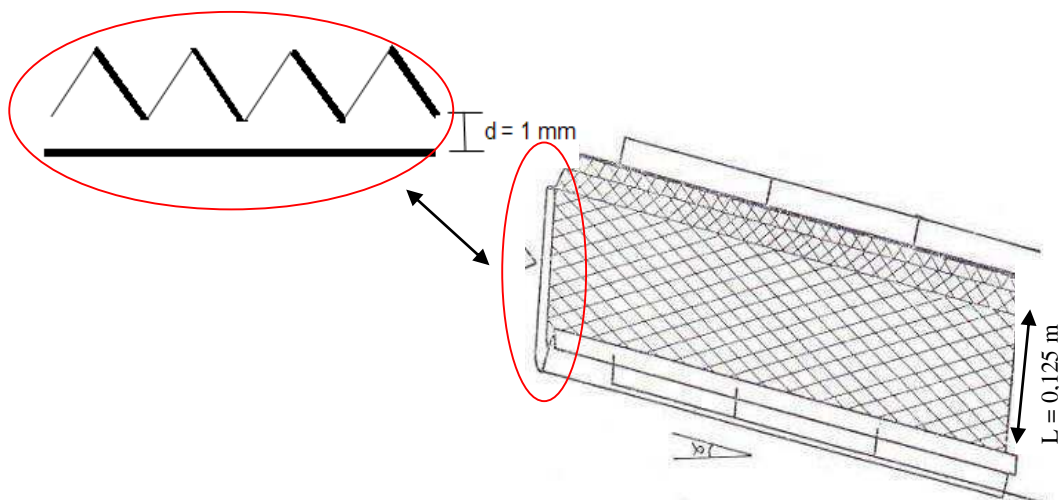


Figura 2- 22 – Distância intereletródica e largura do canal do reator de trabalho

O eletrodo de referência utilizado foi um fio de níquel, localizado na entrada do reator, ou seja, primeiro compartimento.

A direção do escoamento do eletrólito sobre a superfície anódica se deu paralelamente a maior diagonal da malha, conforme apresentada na Figura 2-23.

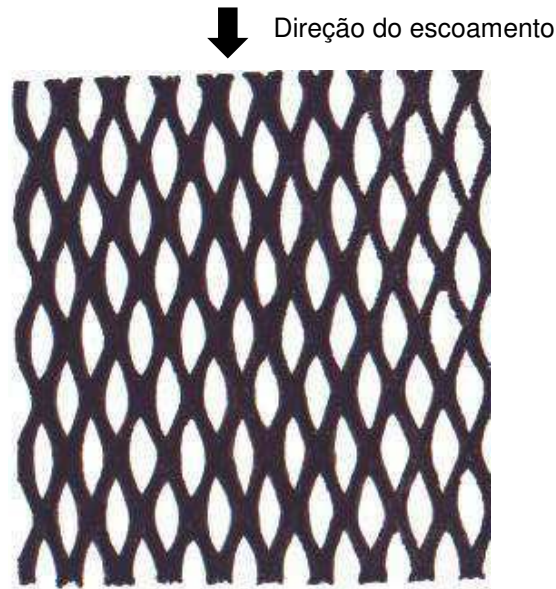


Figura 2- 23 – Orientação do escoamento do eletrólito sobre o ânodo

2.3.1.3 Eletrólito

O sistema óxido-redutor empregado foi o par ferri-ferrocianeto de potássio com o hidróxido de sódio como eletrólito de suporte, nas seguintes concentrações:

- Ferricianeto de potássio $[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3]$ – $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$;
- Ferrocianeto de potássio $[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4]$ – $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$;
- Hidróxido de sódio $[\text{NaOH}]$ – $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$;

De acordo com Vilar (1996), as propriedades do eletrólito para a temperatura de 27°C estão apresentadas na Tabela 2-1.

Tabela 2- 1- Propriedades da solução ferricianeto e ferrocianeto de potássio a 27°C

Viscosidade cinemática (ν)	$0,9648.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$
Difusividade (D_A)	$6,000.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$

Fonte: Vilar (1996)

2.3.2 Metodologia experimental

2.3.2.1 Sistema experimental

Na Figura 2-24 é apresentado o esquema do sistema experimental, onde a solução eletrolítica que se encontrava no tanque de alimentação em amianto, com capacidade para 40 litros, era fornecida por uma bomba centrífuga (modelo 56 08/00 40121404.085-3118B, marca KOHLBACH®) de 0,5 Hp para o reator eletroquímico de fluxo descendente (REFD).

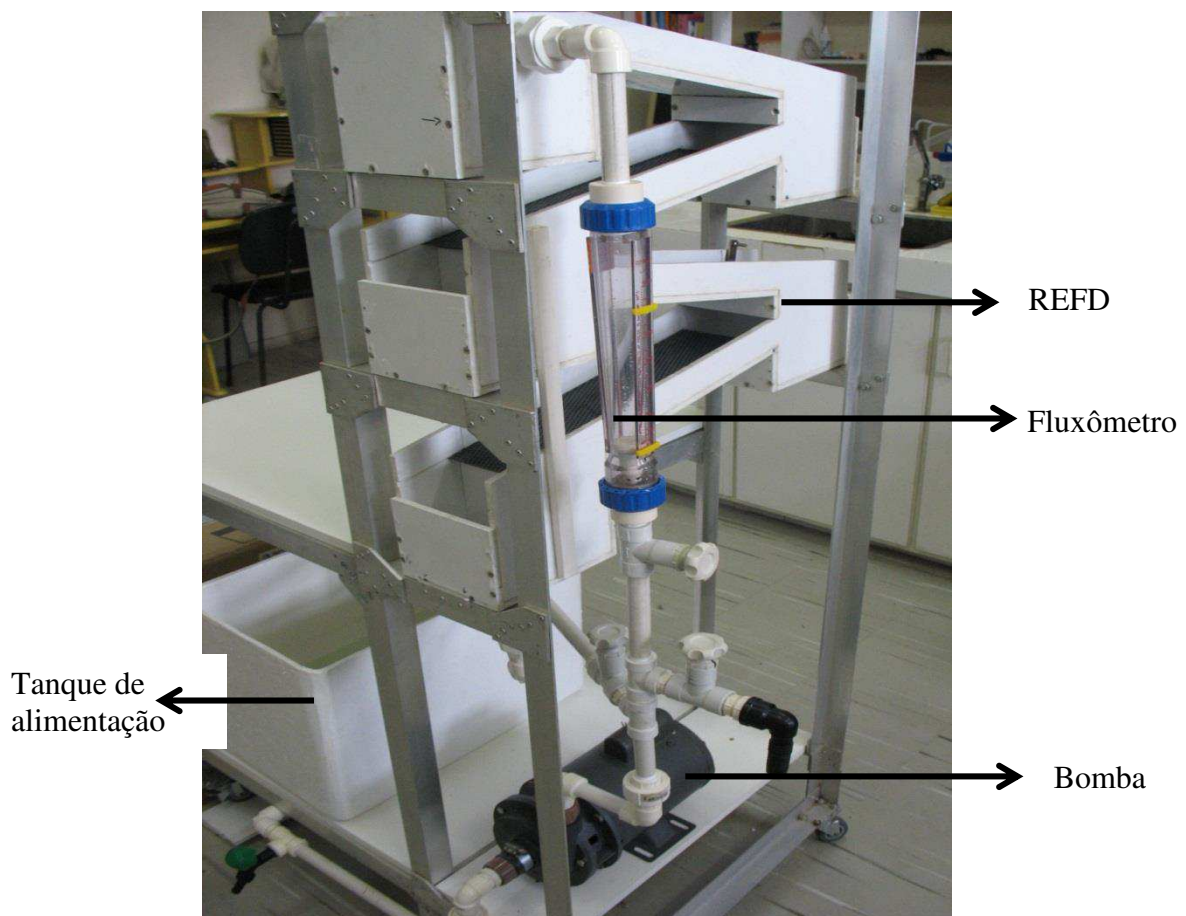


Figura 2- 24 – Sistema experimental montado

O reator operou com recirculação contínua do eletrólito.

2.3.2.2 Determinação da corrente limite

O sistema experimental foi conectado a um potenciostato PAR (modelo VMP3), como apresentado na Figura 2-25, onde se variou o potencial medido em relação ao eletrodo de referência, que se encontrava na entrada do tanque do primeiro compartimento do reator. A uma velocidade de varredura de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

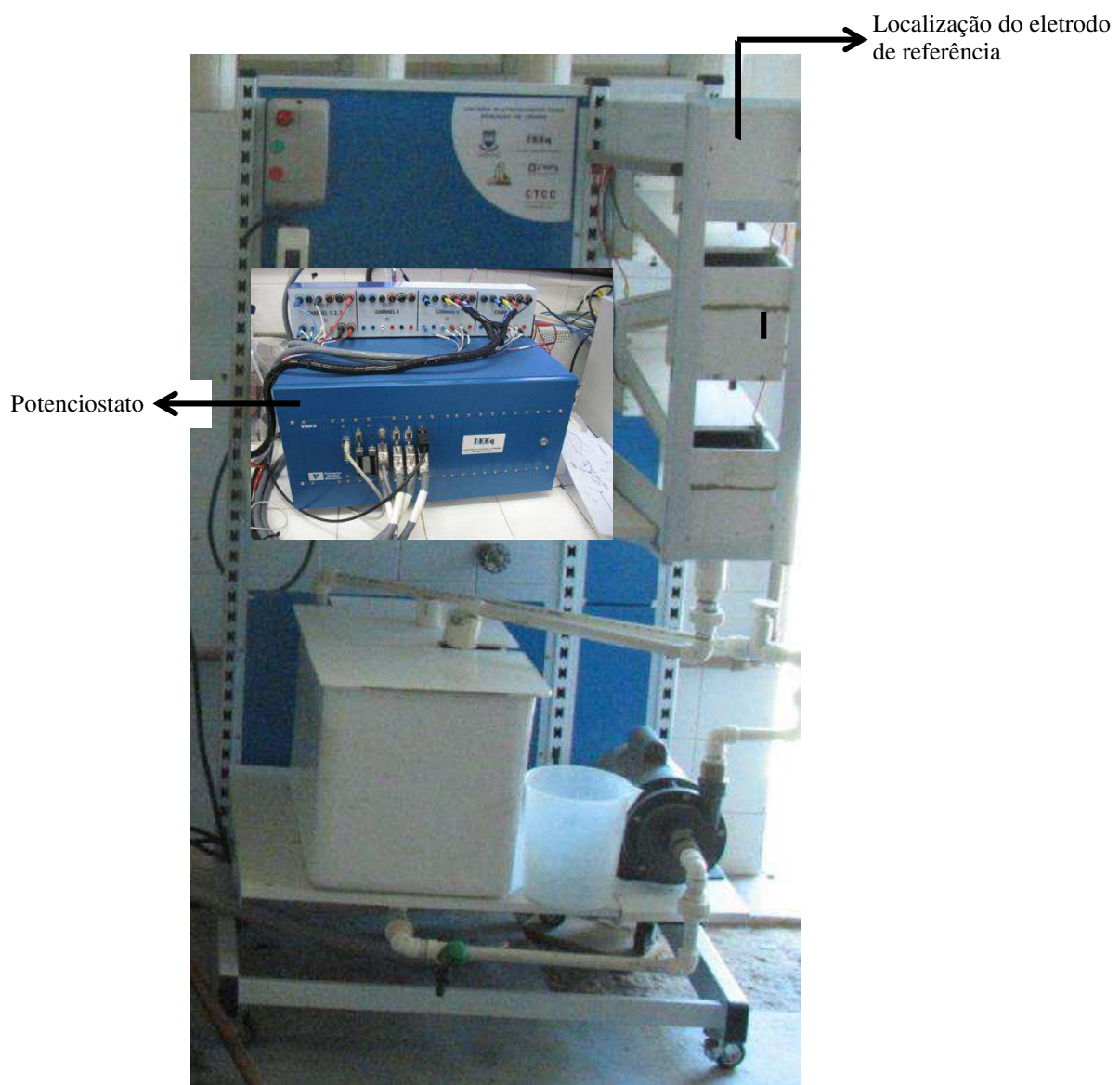


Figura 2- 25 – Sistema experimental montado para determinação da corrente limite

Na Figura 2-26 apresenta-se as conexões entre o potenciostato e os eletrodos: cátodo, ânodo e o de referência. No caso do cátodo, a conexão foi feita por baixo do plano inclinado do reator, já que o este foi fixado ao plano, como mostra-se na Figura 2-27. Para o ânodo, a conexão foi num pino soldado em sua lateral. Esta montagem repete-se nos outros três compartimentos. O eletrodo de referência foi conectado ao potenciostato por um pino soldado a este fio.

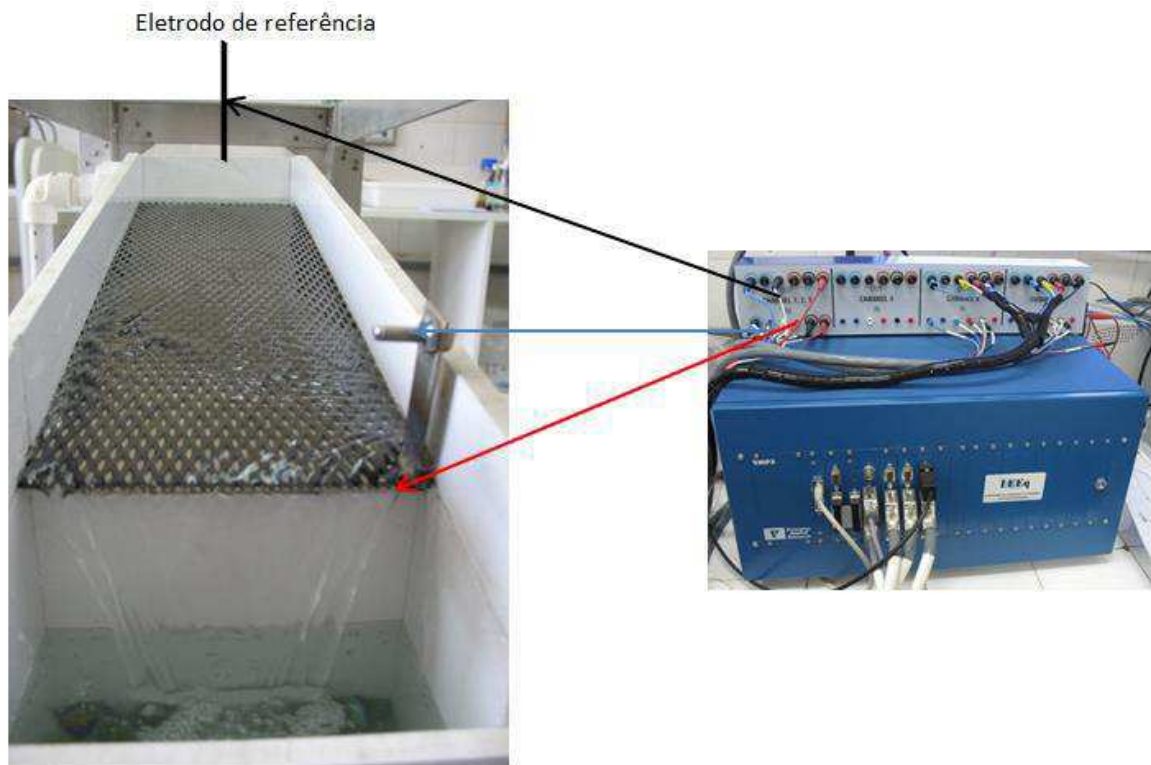


Figura 2- 26 - Montagem das conexões dos eletrodos com o potenciostato

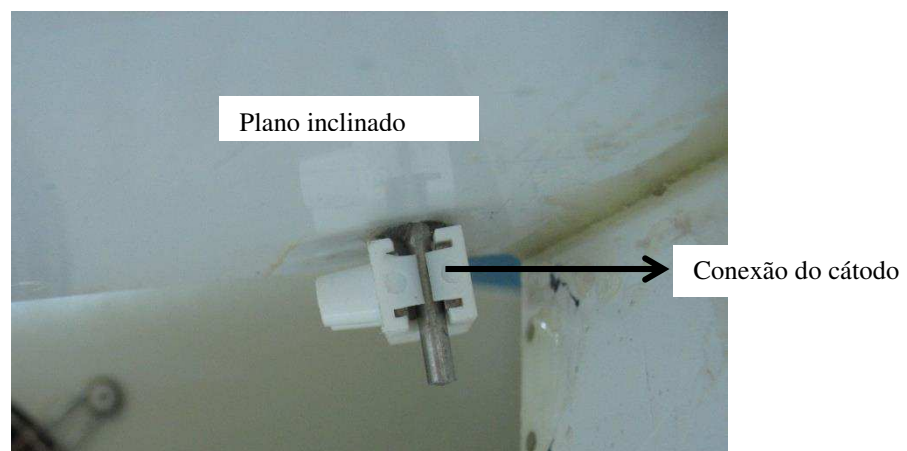


Figura 2- 27 - Conexão do cátodo

A curva polarográfica obtida segue o perfil mostrado na Figura 2-28.

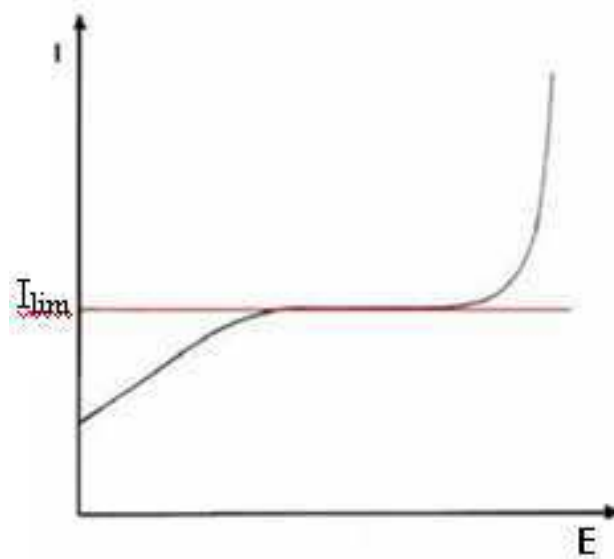


Figura 2- 28 – Variação da corrente em função do potencial sobre um eletrodo (Coeuret, 1992)

2.3.2.3 Determinação do coeficiente médio de transferência de massa utilizando o método voltamétrico

O método voltamétrico é constituído por três eletrodos (eletrodo de trabalho, eletrodo auxiliar e um eletrodo de referência). As particularidades do método e suas condições de uso estão descritas a seguir, segundo Coeuret (1992):

- Em geral, escolhe-se uma reação onde não haja depósito sobre a superfície do eletrodo de trabalho, apenas transferência de elétrons.
- O material do eletrodo de trabalho deve ser compatível com a solução eletrolítica e com a reação escolhida.
- A densidade de corrente no contra eletrodo deve ser menor que a do eletrodo de trabalho, para assegurar que a limitação por difusão tenha lugar apenas sobre o eletrodo de trabalho.
- A reação eletroquímica aqui utilizada é a redução do íon ferricianeto de potássio, segundo a reação:



Para este sistema, onde existe somente a reação controlada pela transferência de massa, o coeficiente médio de transferência de massa é obtido a partir da Equação 2.22.

A intensidade da corrente limite na Equação 2.22 é obtida pelo platô mostrado na Figura 2-28.

Os valores do coeficiente médio de transferência de massa (\bar{k}_d) foram obtidos em função da vazão de alimentação (Q_V).

Os experimentos foram realizados com os seguintes parâmetros operacionais:

- Vazões de alimentação do eletrólito: 100, 160, 220, 280, 340 e 400 L.h⁻¹
- Tempo de eletrólise de 20 minutos.

2.4 ANÁLISE DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2-29 mostra-se o polarograma característico da intensidade de corrente versus o sobrepotencial, para a vazão de alimentação de 220 L.h⁻¹, na temperatura de 27°C e velocidade de varredura ($v_{\text{varredura}}$) de 5 mV.s⁻¹.

A corrente limite para cada valor de vazão (Q_V) é obtida traçando-se uma reta tangente (como mostrado na Figura 2-28) para cada ensaio em um ponto onde a concentração do reagente na superfície do eletrodo é aproximadamente nula.

As curvas correspondentes às outras vazões estão no ANEXO 2.

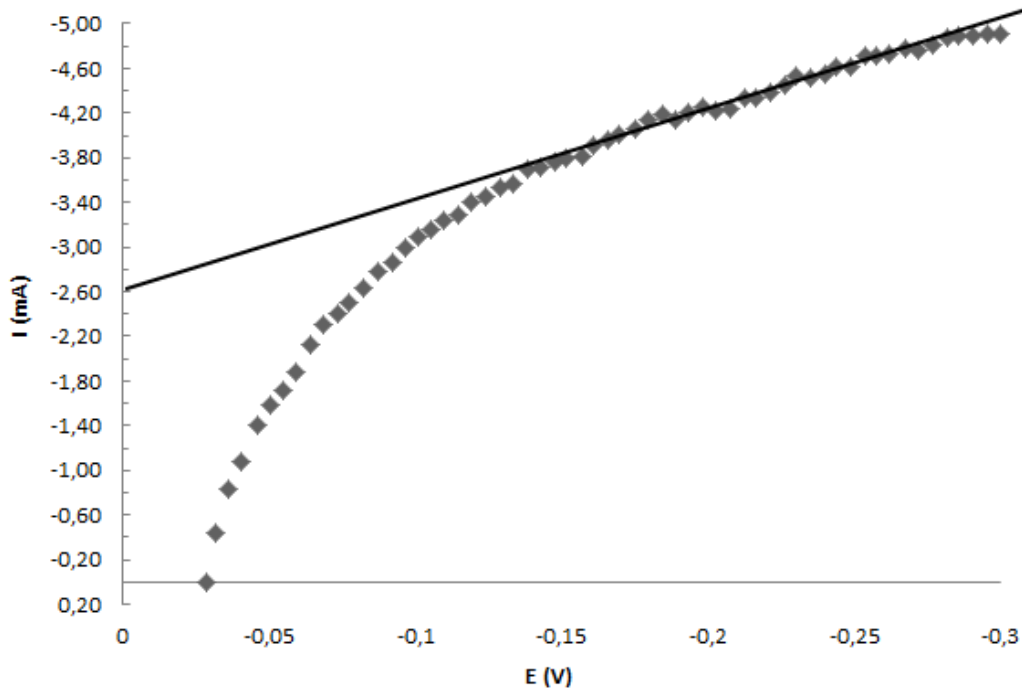


Figura 2- 29 –Polarograma da intensidade de corrente (I) versus sobrepotencial (E) para a vazão de alimentação de 220 L.h⁻¹, T = 27°C e $v_{\text{varredura}} = 5 \text{ mV.s}^{-1}$

Na Tabela 2-2 encontram-se os resultados das intensidades de corrente limite e os correspondentes coeficientes médios de transferência de massa para cada vazão de alimentação.

Tabela 2- 2 - Resultados do coeficiente médio de transferência de massa encontrado para cada vazão de alimentação

$Q_V \text{ (L.h}^{-1}\text{)}$	$Q_V \text{ (m}^3\text{.s}^{-1}\text{)}$	$I_L \text{ (mA)}$	$\bar{k}_d \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$
100	$2,78 \times 10^{-5}$	1,95	$1,93 \times 10^{-7}$
160	$4,44 \times 10^{-5}$	2,15	$2,13 \times 10^{-7}$
220	$6,12 \times 10^{-5}$	2,65	$2,63 \times 10^{-7}$
280	$7,78 \times 10^{-5}$	3,05	$3,05 \times 10^{-7}$
340	$9,44 \times 10^{-5}$	3,20	$3,17 \times 10^{-7}$
400	$11,1 \times 10^{-5}$	3,80	$3,77 \times 10^{-7}$

O cálculo da vazão de alimentação por unidade de largura (Q_{VL}) do canal de escoamento (L) do reator, neste caso $L = 0,125 \text{ m}$ (Figura 2-22) é feito

utilizando a Equação 2.3. Seus valores são apresentados na Tabela 2-3 juntamente com os coeficientes médio de transferência de massa.

Tabela 2- 3 - Valores da vazão de alimentação por unidade de largura e o coeficiente médio de transferência de massa (\bar{k}_d)

Q_V (m ³ .s ⁻¹)	Q_{VL} (m ² .s ⁻¹)	\bar{k}_d (m.s ⁻¹)
2,78 x 10 ⁻⁵	2,22 x 10 ⁻⁴	1,93 x 10 ⁻⁷
4,44 x 10 ⁻⁵	3,57 x 10 ⁻⁴	2,13 x 10 ⁻⁷
6,12 x 10 ⁻⁵	4,89 x 10 ⁻⁴	2,63 x 10 ⁻⁷
7,78 x 10 ⁻⁵	6,22 x 10 ⁻⁴	3,05 x 10 ⁻⁷
9,44 x 10 ⁻⁵	7,56 x 10 ⁻⁴	3,17 x 10 ⁻⁷
11,1 x 10 ⁻⁵	8,89 x 10 ⁻⁴	3,77 x 10 ⁻⁷

Com os resultados apresentados na Tabela 2-3, observa-se que o coeficiente médio de transferência de massa aumenta quando a vazão de alimentação por unidade de largura aumenta. Na Figura 2-30 mostra-se uma tendência linear para esta relação.

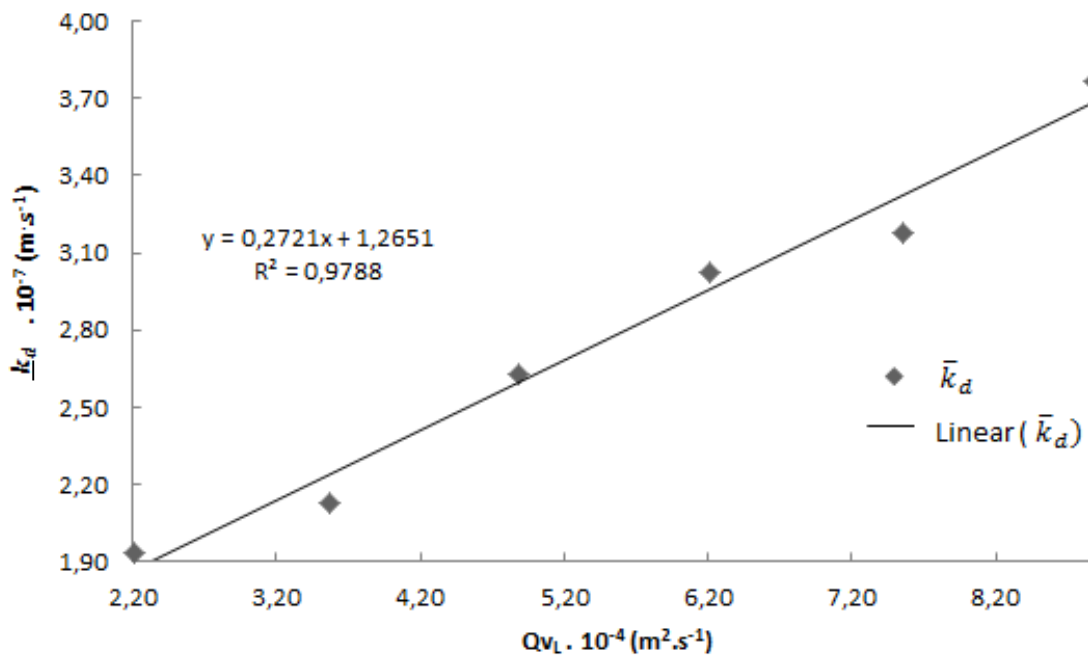


Figura 2- 30 – Comportamento do coeficiente médio de transferência de massa (\bar{k}_d) em função da vazão de alimentação por unidade de largura (Q_{VL})

Na Figura 2-30 é possível observar um comportamento linear crescente do coeficiente médio de transferência de massa em função da vazão de alimentação.

O aumento da vazão de alimentação aumenta o contato do eletrólito com os eletrodos o que melhora a transferência de massa (LEGRAND, 1983).

Em Elsner (1984) e Albuquerque *et al.*, (2009) foi mostrado que a transferência de massa é afetada quando no sistema tem a ocorrência de turbulência, seja esta por meio do movimento do eletrólito no reator, devido a geometria dos eletrodos, sendo estes utilizados como auto promotores de turbulência ou pelo despreendimento de bolhas formadas ou existentes.

Este fato explica o comportamento apresentado na Figura 2-28, pois a utilização do metal expandido provoca um movimento de turbulência do eletrólito, que provoca um maior contato do eletrólito com os eletrodos e assim uma maior transferência de íons. Este fenômeno é potencializado quando ocorre o aumento da vazão, ou seja, este aumento juntamente com o efeito da geometria dos eletrodos aumenta a transferência de massa.

Na Figura 2-31 demonstra-se de maneira gráfica o efeito da turbulência no escoamento de um eletrólito.

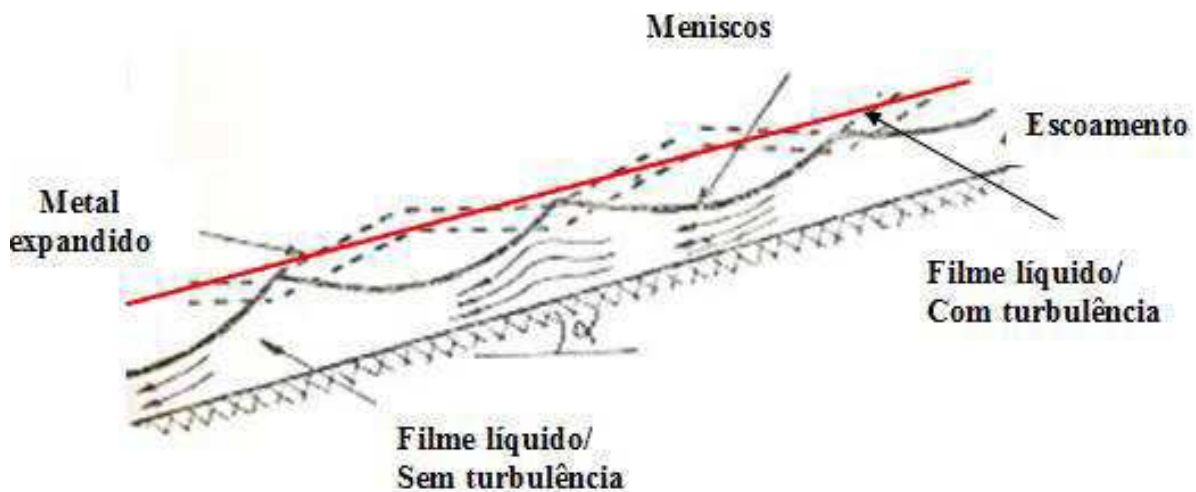


Figura 2- 31 – Perfil do escoamento descendente com e sem o efeito da turbulência (Legrand, 1983 – Adaptado)

Analisando o escoamento sem turbulência na Figura 2-30, pode ser visto o aparecimento de meniscos que encostam o eletrodo na parte de baixo. À medida que a vazão volumétrica do eletrólito aumenta, a tendência é que o eletrólito comece a aumentar a espessura do filme, logo o eletrólito cobre uma maior parte

do eletrodo aumentando assim sua área de contato. Conseqüentemente, o coeficiente médio de transferência de massa aumenta gradativamente com a espessura média do filme, como mostra-se na Figura 2-13. Desta forma, com um aumento exagerado da vazão volumétrica de eletrólito, o filme passa a encobrir todo o eletrodo, e assim a espessura média do filme passa a ser muito maior que a distância intereletrodica (Figura 2-14). Neste caso não se tem mais um aumento da transferência de massa pois o coeficiente médio de transferência de massa atinge um valor constante.

Outro fator importante é que o canal de escoamento do reator está inclinado, pois facilita a passagem do eletrólito devido à gravidade, mantendo a área eletrodica sempre em contato com o eletrólito (área molhada) evitando assim partes secas (sem a passagem do eletrólito) na área catódica. Com um escoamento eficiente de eletrólito, proporciona-se uma melhor transferência de massa.

Assumindo que, o coeficiente médio de transferência de massa em função da vazão de alimentação por unidade de largura, no regime promotor de turbulência (Legrand, 1983), varia conforme o modelo apresentado na Equação 2.24:

$$\bar{k}_d = a.Qv_L^b \quad (2.24)$$

Linearizando a Equação 2.24, tem-se:

$$\log \bar{k}_d = \log a + b.\log Qv_L \quad (2.25)$$

Na Figura 2-32 é apresentado o $\log (\bar{k}_d)$ versus $\log (Qv_L)$, na qual é obtido o expoente e o coeficiente de Qv_L .

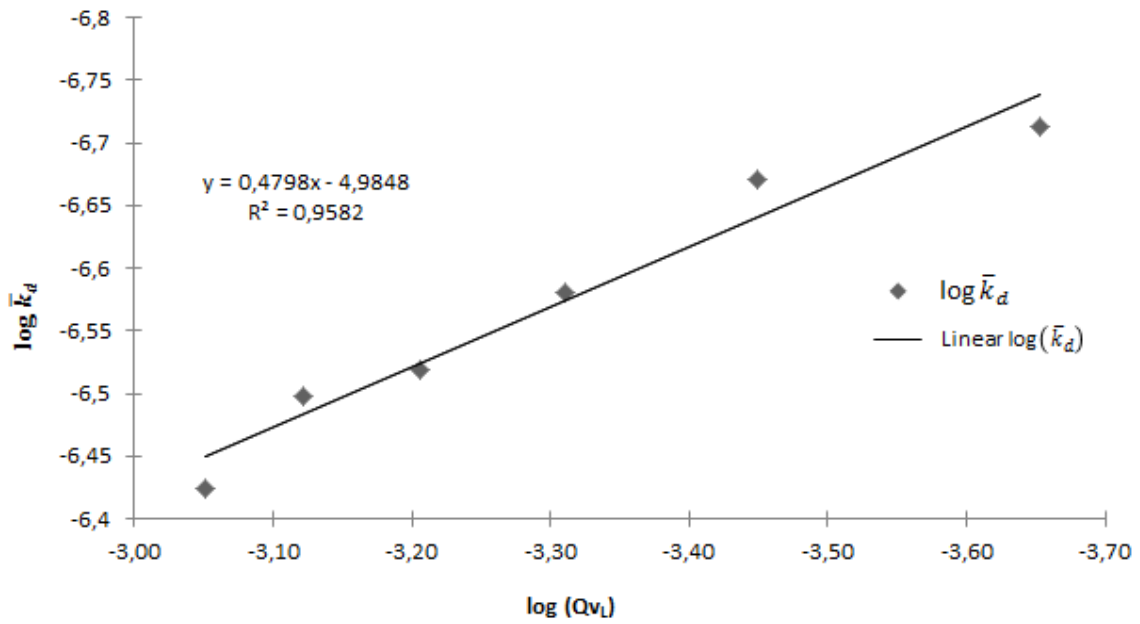


Figura 2- 32 – Relação do $\log(\bar{k}_d)$ em função do $\log(Qv_L)$

Com base na Figura 2-32, a Equação 2.26 representa a equação empírica que relaciona o coeficiente médio de transferência de massa em função da vazão de alimentação por unidade de largura.

$$\bar{k}_d = 1,05 \cdot 10^{-5} \cdot Qv_L^{0,48} \quad (2.26)$$

Na Tabela 2-4 é apresentado o coeficiente médio de transferência de massa experimental (Tabela 2-2) e o teórico, calculado pela Equação 2.29.

Tabela 2- 4 – Valores do coeficiente médio de transferência de massa experimental e teórico

\bar{k}_d (m.s ⁻¹) - experimental	\bar{k}_d (m.s ⁻¹) - teórico
$1,93 \times 10^{-7}$	$1,85 \times 10^{-7}$
$2,13 \times 10^{-7}$	$2,44 \times 10^{-7}$
$2,63 \times 10^{-7}$	$2,83 \times 10^{-7}$
$3,05 \times 10^{-7}$	$3,17 \times 10^{-7}$
$3,17 \times 10^{-7}$	$3,48 \times 10^{-7}$
$3,77 \times 10^{-7}$	$3,76 \times 10^{-7}$

De acordo com o apresentado na Tabela 2-4, os valores teóricos para o coeficiente médio de transferência de massa, Equação 2.26, reproduz satisfatoriamente os valores obtidos experimentalmente.

Portanto, a equação empírica (Equação 2.26) representa o perfil do coeficiente médio de transferência de massa em função da vazão de alimentação por unidade de largura para este sistema de trabalho com confiabilidade.

2.4.1 Comparação dos resultados experimentais para transferência de massa com o trabalho de Legrand (1983)

Legrand (1983) trabalhou com o mesmo tipo de reator, porém com apenas um compartimento, no estudo de transferência de massa e modelagem matemática (capítulo seguinte).

O reator utilizado por este autor tinha como cátodo uma placa de platina de área ativa de $7,3 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ e como ânodo uma placa expandida de titânio-platina e uma outra de aço inox, ambas com área ativa de $3,5 \times 10^{-2}$ e $4,0 \times 10^{-2} \text{ m}^2$. A largura do canal de escoamento foi de $9,0 \times 10^{-2} \text{ m}$.

No trabalho de Legrand (1983) foi utilizado uma solução eletrolítica semelhante a deste trabalho, tendo como concentrações: ferricianeto de potássio $[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3] - 0,005 \text{ M}$; ferrocianeto de potássio $[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4] - 0,05 \text{ M}$ e hidróxido de sódio $[\text{NaOH}] - 0,5 \text{ M}$, a uma temperatura de 25°C , e o eletrodo de referência foi o calomelano.

Todos os experimentos se encontravam no domínio de: vazão de alimentação por unidade de largura ($1,5 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} < Q_{VL} < 11,8 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) e número de Reynolds ($140 < Re < 1100$).

Os experimentos foram realizados para verificar a influência dos seguintes parâmetros:

- Dois tipos de materiais para os ânodos com área aberta (titânio – platina e aço inox);
- Inclinações para o canal de $\theta = 3^\circ, 5^\circ, 7^\circ, 10^\circ$ e 15° ;
- Distância intereletródica de 1, 2, 3 e 4 mm;
- Dois tipos de escoamento: filme livre e semiconfinado.

Para uma melhor visualização na Tabela 2-5, mostram-se os parâmetros do estudo de Legrand (1983) para um escoamento semiconfinado, em comparação com o utilizado neste trabalho.

Tabela 2- 5 - Valores dos parâmetros trabalhados por Legrand (1983) e o presente trabalho

	Legrand (1983)	Presente trabalho
Composição do eletrólito	Fe(CN) ₆ K ₃ – 0,005 M Fe(CN) ₆ K ₄ – 0,05 M NaOH– 0,5 M	Fe(CN) ₆ K ₃ – 0,001M Fe(CN) ₆ K ₄ – 0,05M NaOH – 0,5 M
Vazão de alimentação por unidade de largura (m².s⁻¹)	$1,5 \times 10^{-4} < Q_{VL} < 11,8 \times 10^{-4}$	$2,22 \times 10^{-4} < Q_{VL} < 8,89 \times 10^{-4}$
Material dos eletrodos	Cátodo – aço inox Ânodo – titânio-platina	Cátodo – níquel Ânodo – DSA®
Área ativa (m²)	Cátodo – 0,05 Ânodo – 0,04	Cátodo – 0,192 Ânodo – 0,104
Inclinação	$\alpha = 3^\circ, 5^\circ, 7^\circ, 10^\circ \text{ e } 15^\circ$	$\alpha = 10^\circ$
Distância intereletródica (mm)	$d = 1, 2, 3 \text{ e } 4$	$d = 1$
Largura do canal (m)	$L = 0,09$	$L = 0,125$
Número de Reynolds	$140 < Re < 1100$	$230 < Re < 922$

Analisando os itens da Tabela 2-5, vê-se que parte dos valores da vazão de alimentação por unidade de largura e os valores dos números de *Reynolds* deste trabalho estão dentro da faixa trabalhada por Legrand (1983).

Como neste trabalho não é objetivo estudar o material dos eletrodos, esse item não se faz relevante, porém a geometria do ânodo é importante já que esta é responsável também pelo turbilhonamento provocado pela passagem do eletrólito por entre os eletrodos.

Sobre a área ativa dos eletrodos tem-se que: a área dos cátodos e dos ânodos deste trabalho são 3,84 e 2,60, respectivamente, vezes maior que a utilizada por Legrand (1983). Isto é devido ao reator deste trabalho possuir 4 compartimentos e do trabalho de Legrand (1983) só um.

A largura do canal do reator deste trabalho é 1,4 vezes maior que o reator utilizado por Legrand (1983).

Portanto, como os parâmetros deste dois trabalhos se assemelham, a comparação realizada a seguir é confiável.

Na Figura 2-33 mostra-se uma comparação do comportamento do coeficiente médio de transferência de massa em função da vazão de alimentação por unidade de largura deste trabalho com os resultados publicados por Legrand (1983) para a condição operacional de $\alpha = 10^\circ$ e $d = 1$ mm, como também o ponto de transição do regime de escoamento do capilar para o promotor de turbulência, conforme já apresentado na Figura 2-11.

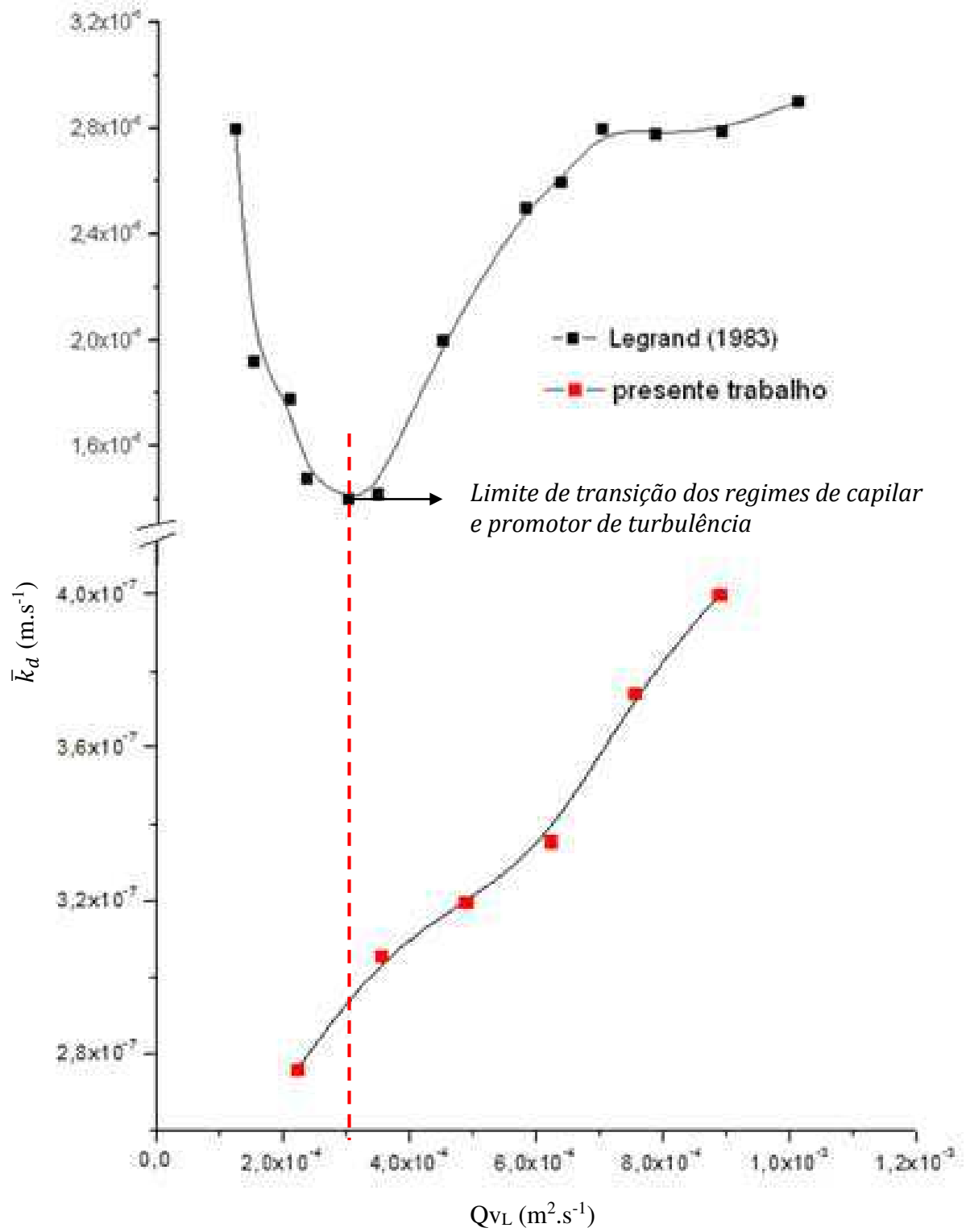


Figura 2- 33 – Variação do coeficiente médio de transferência de massa (\bar{k}_d) em função da vazão de alimentação por unidade de largura (Q_{VL}), para $\alpha = 10^\circ$ e $d = 1$ mm, no trabalho de Legrand (1983) e deste trabalho e o ponto de transição entre os regimes de escoamento.

Analisando a Figura 2-33 vê-se que no trabalho de Legrand (1983) o comportamento do coeficiente médio de transferência de massa em função da vazão de alimentação por unidade de largura se assemelha a Figura 2-11, onde houve a predominância dos três regimes de escoamento: capilar, promotor de turbulência e filme livre. Neste trabalho observou-se somente um perfil crescente, indicando que o regime de escoamento é do tipo promotor de turbulência, para a faixa de vazão de alimentação por unidade de largura entre $2,2 \times 10^{-4}$ à $8,8 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

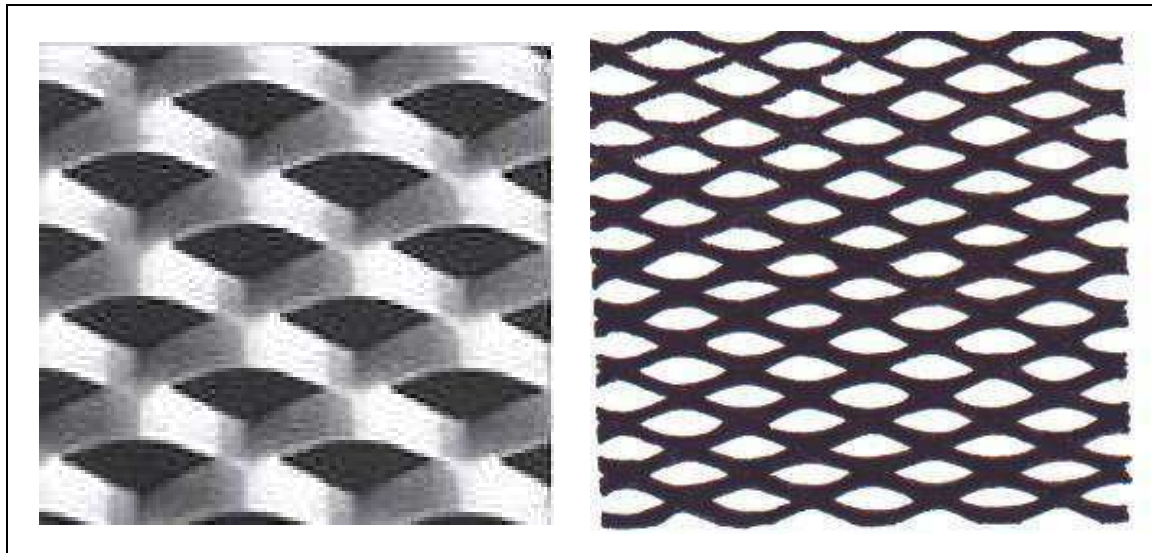
Para determinar o limite de transição entre os regimes de capilar e promotor de turbulência, como apresentado na Figura 2-11, foi calculado o número de *Reynolds* crítico, dado por meio da Equação 1.10. Para os valores de $d = 1 \text{ mm}$, $g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $\alpha = 10^\circ$ e $\nu = 1680 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, tem-se que:

$$Re_c = 366,11 \quad (2.27)$$

O valor dado pela Equação 2.27 é marcado na Figura 2-33 por uma reta tracejada paralela ao eixo dos “y”. A partir deste ponto, tem-se a presença do escoamento com promotores de turbulência com um aumento linear do coeficiente médio de transferência de massa. Portanto, fica evidenciado que a formação da turbulência favorece o aumento do coeficiente médio de transferência de massa.

Analisando o tipo do metal expandido, Legrand (1983) utilizou eletrodo corrugado que oferece maior volume de turbulência que o utilizado neste trabalho: metal expandido liso. A diferença entre as geometrias de ambos é mostrada na Figura 2-33.

Na Figura 2-34 é possível notar a diferença existente entre os dois tipos de metal expandido. O metal expandido corrugado (A) possui ranhuras nos fios, já o liso (B) não.



(A)

(B)

Figura 2- 34 – Tipos de metal expandido: (A) corrugado e (B) liso

As ranhuras presentes no metal expandido corrugado provocam no escoamento um maior movimento/agitação. Este efeito é comprovado nas Figuras 2-9 A e B. Quando o efeito é para baixo (Figura 2-9B), o eletrólito encosta nas ranhuras e é empurrado contra o cátodo, aumentando a agitação deste eletrólito e assim causando maior turbulência, o que aumenta a transferência de massa. Quando esse efeito é para cima (Figura 2-9A), o eletrólito agora é empurrado por cima do metal expandido, o que possivelmente não provoca forte turbulência.

No metal expandido liso a turbulência é provocada apenas pela passagem do eletrólito nas áreas abertas existentes.

Assim, devido a maior turbulência provocada pelas ranhuras do metal expandido corrugado, pode-se dizer que o ânodo com essa geometria favorece bem mais a transferência de massa a partir de uma maior agitação que a existente no metal expandido liso.

Nos dois trabalhos observa-se o aumento no coeficiente médio de transferência de massa com o aumento da vazão de alimentação por unidade de largura, porém o efeito da turbulência provocado pelo metal expandido corrugado se mostrou 100 vezes maior do que o provocado pelo metal expandido liso. Isto é provavelmente devido ao fato da existência das ranhuras que fazem com que o fluido passe por entre elas criando assim forte turbulência, como já mostrado na Figura 2-9A.

2.5 CONCLUSÃO

A partir do estudo da transferência de massa no reator de escoamento descendente concluiu-se que:

1. O coeficiente médio de transferência de massa varia de maneira positiva (expoente de Q_{vL} positivo) em função da vazão de alimentação por unidade de largura;
2. O regime de escoamento identificado no reator deste estudo foi o escoamento com promotor de turbulência;
3. A equação empírica encontrada foi $\bar{k}_d = 1,05 \cdot 10^{-5} \cdot Q_{vL}^{0,48}$;
4. Quando comparado com o trabalho de Legrand (1983) foi observado que a maior contribuição no aumento da transferência de massa é devido ao uso do metal expandido corrugado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE, I. L. T., CAVALCANTI, E. B. e VILAR, E. O; Mass transfer study of electrochemical processes with gas production, *Chemical Engineering and Processing*, v. 48, p. 1432-1436, 2009.

ALBUQUERQUE, I. L. T.; Influência da geometria catódica sobre a transferência de massa e potencial catódico durante a eletrólise da água em meio alcalino, *Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, Brasil, 2006.*

BRASILEIRO, I. M. N.; Tecnologia eletroquímica aplicada na degradação de poluentes da indústria de petróleo, *Tese de doutorado, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, Brasil, 2006.*

COEURET, F.; *Introducción a la ingeniería electroquímica*, Editorial Reverté, S.A., Espanha, 1992.

COSTA, C. R., BOTTA, C. M. R., ESPINDOLA, E. L. G. e OLIVI, P; Electrochemical treatment of tannery wastewater using DSA® electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, p. 616 - 627, 2008.

ELSNER, C.; *Transfert de matière et distribution du potentiel et du courant sur des électrodes de métal déployé, en présence de bulles électro-engendrées*, Tese de Doutorado, Cap. IV, Universidade de Rennes I, França, 1984.

FORNAZARI, A. L. T., MALPASS, G. R. P., MIWA, D. W. e MOTHEO, A. J; Aplicação da degradação eletroquímica de efluentes composto por misturas de fenol - formaldeído, *2nd International Workshop Advances in Cleaner production*, São Paulo, Brasil, 2009.

JUTTNER, K., GALLA, U. e SCHMIEDER, H; Electrochemical approaches to enviromenal problems in the process industry. *Eletrochimica Acta*, v. 45, p. 2575-2594, 2000.

LEGRAND, J., *Mise en oeuvre écoulements de Taylor-Couette-Poiseuille et de Ruissellement Plan Dans des Réacteurs Electrochimiques de Conception Nouvelle*, Tese de doutorado, Devant L'Université de Rennes , França, 1983.

NANZER, J., *Contribution a l'ouverture du genie eletrochimique vers le genie biomedical, le genie de l'environnement et l'electrochimie industrielle*, Tese de doutorado, L'Université de Rennes I, França, 1990.

PLETCHER, D. e WALSH, F. C.; *Industrial electrochemistry*, 2^a ed., Black Academic & Professional, Chapman & Hall, London, 1993.

SZPYRKOWICZ, L., KAUL, S. N., NETI, R. N. e SATYANARAYAN, S; Influence of anode material on electrochemical oxidation for the treatment of tannery wastewater, *Water Research*, v. 39, p. 1601 - 1613, 2005.

TICIANELLI, E. A. e GONZALEZ, E. R.; “Eletroquímica”, Editora da Universidade de São Paulo, Brasil, 1998.

TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA®, *Electrochimica Acta*, v. 45, p. 2377 – 2385, 2000.

VILAR, E. O.; Transfertv de matière entre um fritté métallique et um liquide – Application aux electrodes poreuses percolées, Tese de doutorado, Devant L'Université de Rennes I, França, 1996.

WALSH, F. C.; A first course in electrochemical engineering. The Electrochemical Consultancy, England, 1993.

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área ativa do eletrodo, m^2
B	Constante que correlaciona as condições experimentais da Equação 2-7
C_o	Concentração do íon no seio da solução, $mol.m^{-3}$
$C_o(x=0)$	Concentração do íon na superfície do eletodo, $mol.m^{-3}$
C_i	Concentração da espécie i , $mol.m^{-3}$
D	Distância intereletródica, mm
D	Difusividade, $m^2.s^{-1}$
D_i	Difusividade da espécie i , $m^2.s^{-1}$
E	Potencial aplicado, mV e V
e_m	Espessura média do filme, m
F	Constante de Faraday = $96500 C.mol^{-1}$
G	Aceleração da gravidade, $m.s^{-2}$
Gr_d	Número de Grashof, ($Gr_d = d^3 . g \text{sen } \alpha . / v^2$)
I	Intensidade de corrente aplicada, μA e A
I_L	Intensidade de corrente limite, mA e A
J	Densidade de corrente, $A.m^{-2}$
j_{lim}	Densidade de corrente limite, $A.m^{-2}$
\bar{k}_d	Coeficiente médio de transferência de massa, $m.s^{-1}$
L	Largura do canal de escoamento do reator, m
N	Número de elétrons transferidos na reação
N_i	Taxa do fluxo de massa de uma espécie i qualquer, $mol.m^{-2}.s^{-1}$
Q_V	Vazão de alimentação, $L.h^{-1}$ e $m^3.s^{-1}$
Q_{VL}	Vazão de alimentação por unidade de largura, $m^2.s^{-1}$
Re^*	Número de Reynolds ($Re^* = Q_{VL} . / . v$)

Re_c	Número de Reynolds crítico ($Re_c = 24,5.Gr^{0,36}$)
v_i	Velocidade de fluxo do eletrólito da espécie i , $m.s^{-1}$
v_m	Velocidade média de escoamento, $m.s^{-1}$
X	Distância, m

Letras gregas

α	Ângulo de inclinação do reator
σ_i	Mobilidade da espécie i na solução, $m^2.s^{-1}.V^{-1}$
δ	Espessura da camada difusiva, mm
ν	Viscosidade dinâmica, $m^2.s^{-1}$

Abreviaturas

ADE	Ânodo Dimensionalmente Estável
CTCC	Centro de Tecnologia de Couros e Calçados
DSA®	Dimensionally Stable Anodes
FIEP	Federação das Indústrias do Estado da Paraíba
IEL	Instituto Euvaldo Lodi
REFD	Reator Eletroquímico de Fluxo Descendente
SENAI	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
SESI	Serviço Social da Indústria

ANEXO 2 – Curvas polarográficas experimentais

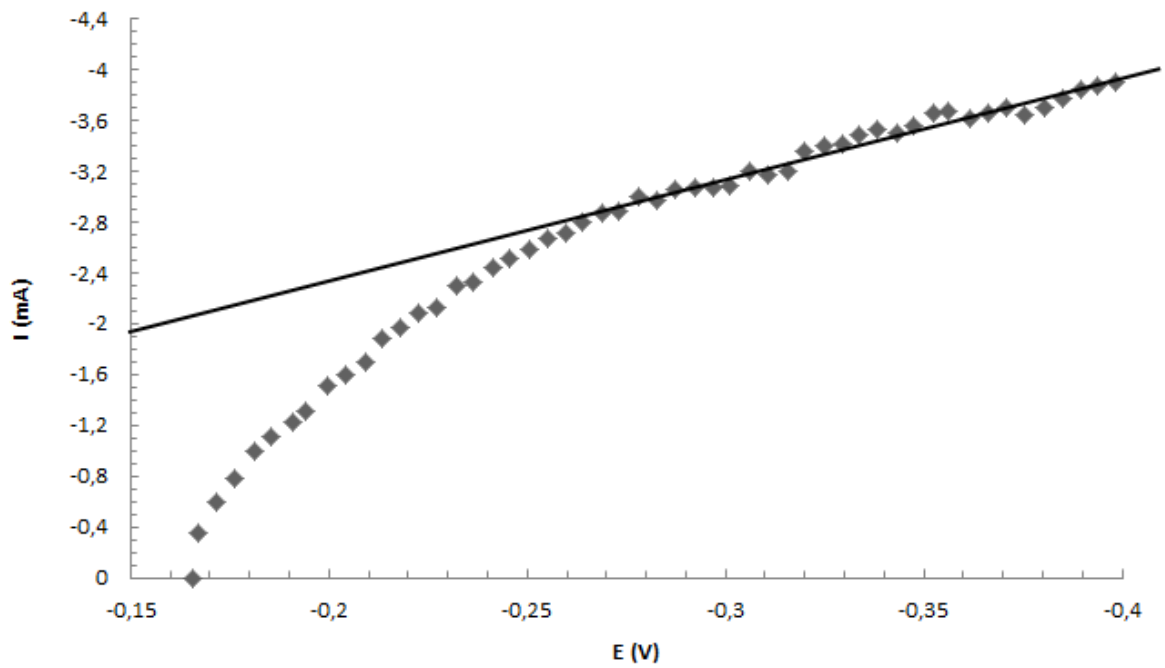


Figura A - 1 - Polarograma da intensidade de corrente (I) versus sobrepotencial (E) para a vazão de alimentação de 100 L.h^{-1} , $T = 27^\circ\text{C}$ e $V_{\text{varredura}} = 5 \text{ mV.s}^{-1}$

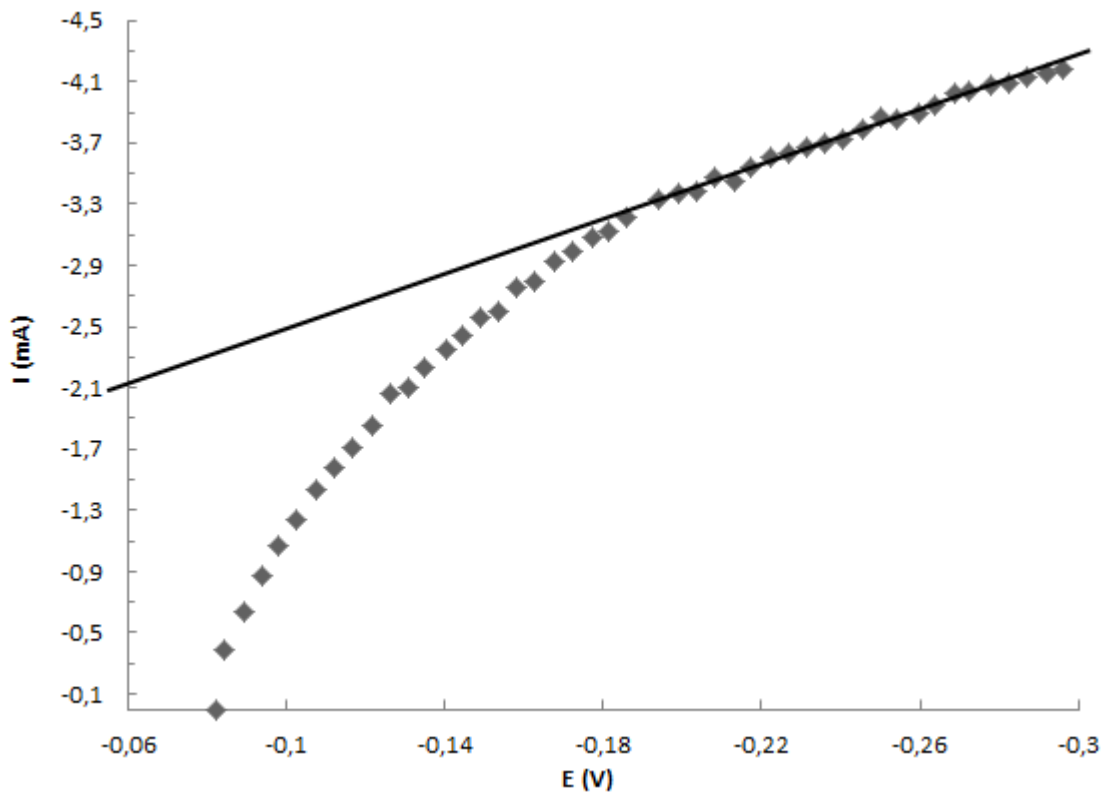


Figura A - 2 - Polarograma da intensidade de corrente (I) versus sobrepotencial (E) para a vazão de alimentação de 160 L.h^{-1} , $T = 27^\circ\text{C}$ e $V_{\text{varredura}} = 5 \text{ mV.s}^{-1}$

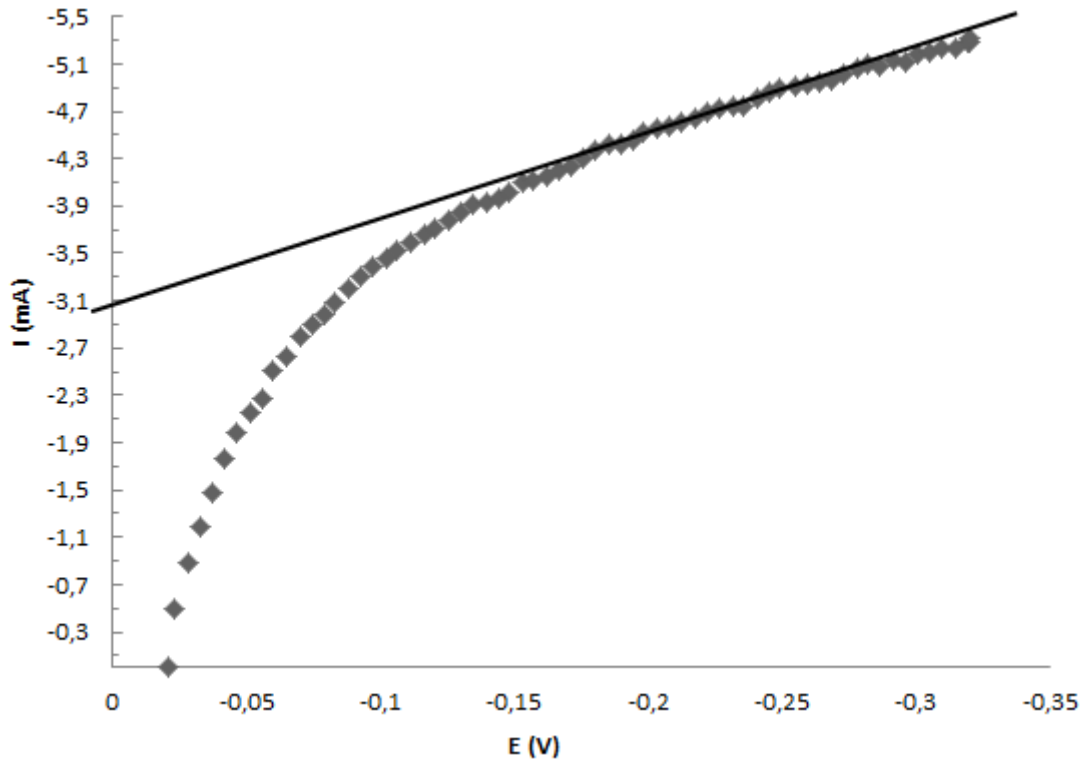


Figura A - 3 - Polarograma da intensidade de corrente (I) versus sobrepotencial (E) para a vazão de alimentação de 280 L.h^{-1} , $T = 27^\circ\text{C}$ e $v_{\text{varredura}} = 5 \text{ mV.s}^{-1}$

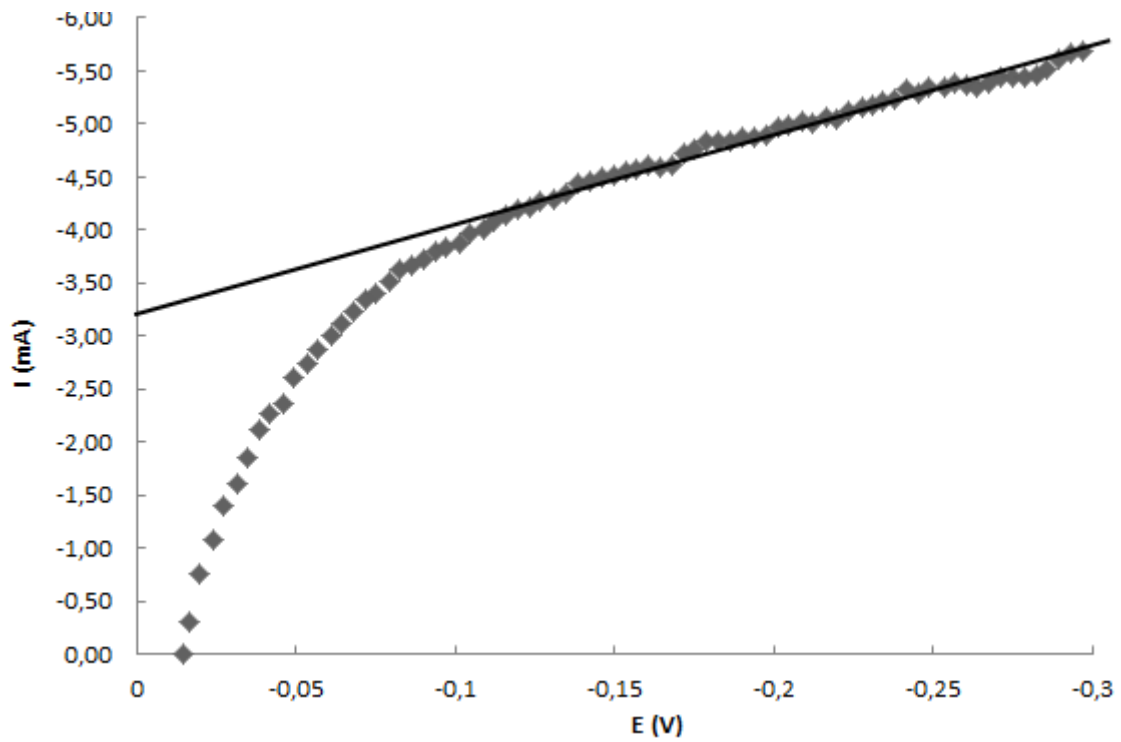


Figura A - 4 - Polarograma da intensidade de corrente (I) versus sobrepotencial (E) para a vazão de alimentação de 340 L.h^{-1} , $T = 27^\circ\text{C}$ e $v_{\text{varredura}} = 5 \text{ mV.s}^{-1}$

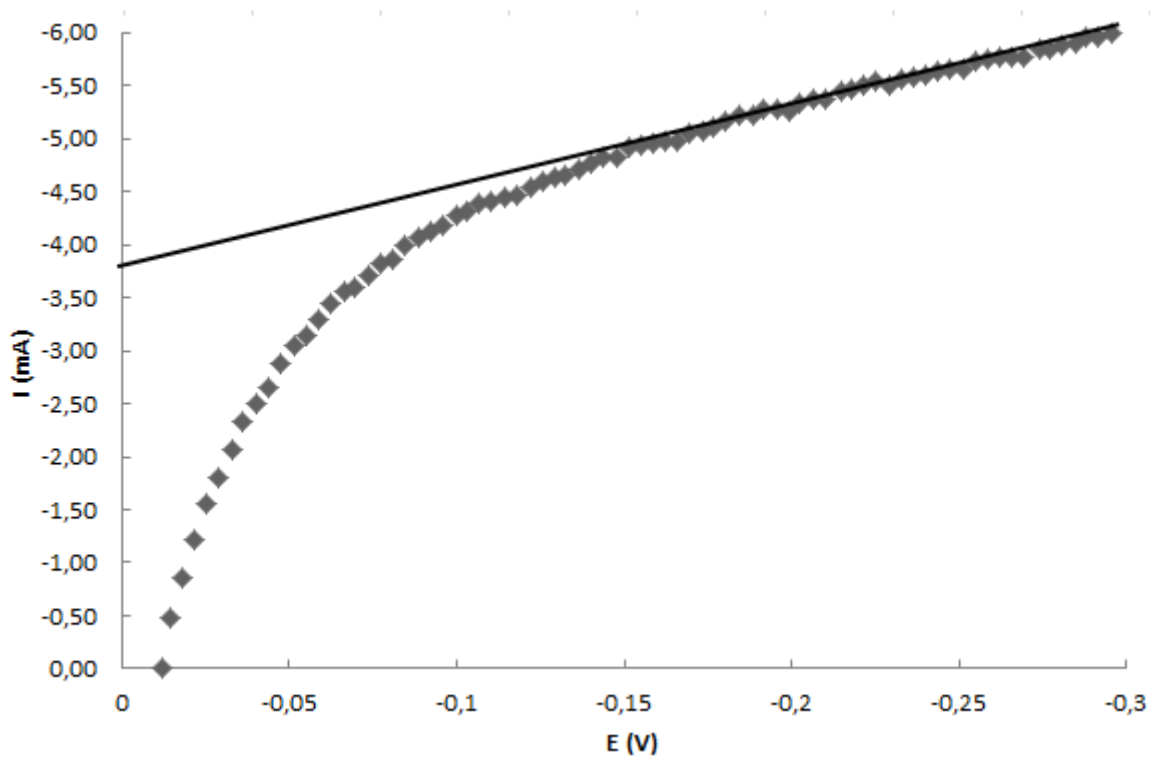


Figura A - 5 - Polarograma da intensidade de corrente (I) versus sobrepotencial (E) para a vazão de alimentação de 400 L.h⁻¹, T = 27°C e $v_{\text{varredura}} = 5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

***CAPÍTULO 3 – MODELAGEM
MATEMÁTICA DO REATOR***

3.1 INTRODUÇÃO

A análise dimensional é uma técnica que combina diversas variáveis em grupos adimensionais, tal como o número de *Sherwood*, que facilita a interpretação e estendem o campo de aplicação dos dados experimentais.

A partir da análise dimensional pode-se modelar empiricamente um reator em escala de bancada, de modo mais econômico e aplicar algumas mudanças e correções ao projeto industrial por meio da mudança de escala.

Em engenharia é comum usar grupos adimensionais que relacionam o escoamento propriamente dito e os transportes de massa difusional e convectivo para definir um reator e caracterizar o sistema (WALSH, 1993).

Neste capítulo, será apresentado a modelagem empírica do reator de fluxo descendente a partir dos grupos adimensionais, de modo que sirva como base para o projeto de uma planta piloto.

3.2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Para se modelar matematicamente tem-se duas vias: uma teórica e outra empírica. De maneira geral, na Figura 3-1 mostra-se um diagrama que relaciona os passos a serem seguidos.

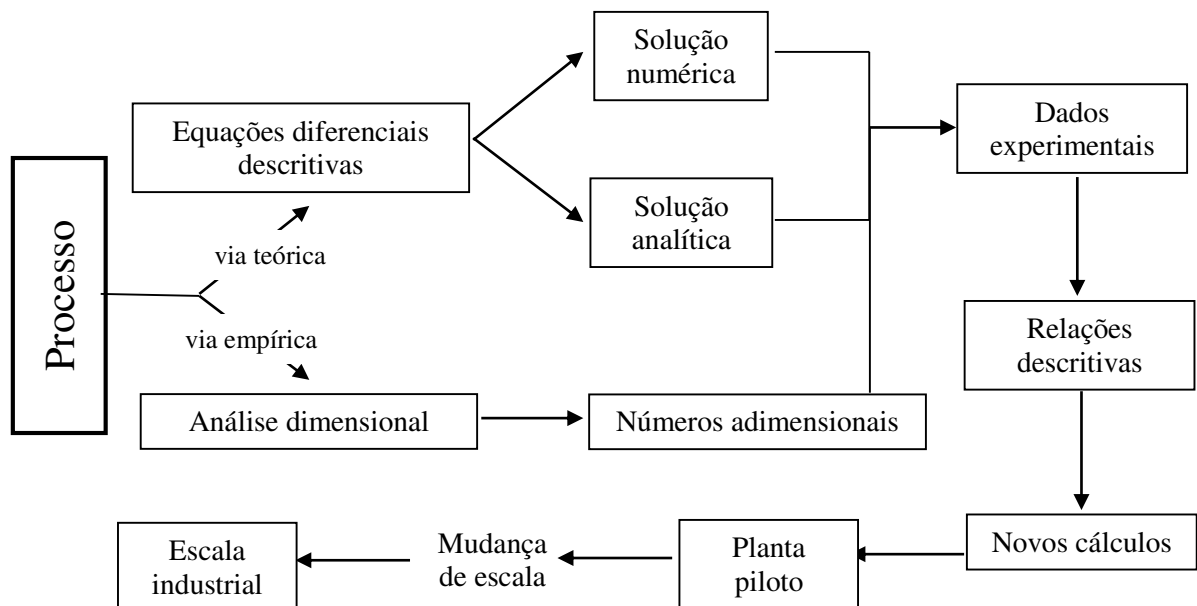


Figura 3- 1 - Diagrama geral das etapas de funcionamento de uma modelagem matemática (Coeuret, 2001)

Neste trabalho a modelagem matemática do reator utilizado foi realizada somente via empírica.

3.2.1 Modelagem matemática via empírica

A modelagem matemática via empírica, como mostrado na Figura 3-1, é feita por meio da análise dimensional.

A análise dimensional consiste num método analítico cujo objetivo é estabelecer os números adimensionais que associam as variáveis que interferem no comportamento de um sistema dado (PLETCHER e WALSH, 1993; WELTY *et al.*, 1976; FOX e MCDONALD, 1981; e COEURET e STORCK, 1984).

A análise dimensional é útil para:

- Apresentar e interpretar dados experimentais;
- Resolver problemas quando a obtenção da solução analítica é difícil;
- Estabelecer a importância relativa de um determinado fenômeno;
- Modelagem física.

Quando não se conhece uma relação entre as variáveis estudadas, faz-se uma lista de possíveis variáveis que relacionadas geram os grupos adimensionais. Este método é chamado Teorema dos π - *Buckingham* que diz:

Se entre as “n” variáveis de um problema, existe “p” variáveis (número máximo) que combinadas de qualquer maneira formam um grupo adimensional, então este problema é descrito por uma relação entre $i = n - p$ números adimensionais.

Logo, com o Teorema dos π - *Buckingham* é possível determinar quais são os grupos adimensionais importantes para o problema e prever a relação que existe entre eles.

Este teorema fornece a relação apresentada na Equação 3.1:

$$\pi_0 = cte \pi_1^{\alpha_1} \pi_2^{\alpha_2} \pi_3^{\alpha_3} \dots \quad (3.1)$$

Em que:

$\pi_0, \pi_1, \pi_2, \pi_3 =$ números adimensionais;

$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 =$ expoentes.

Os números adimensionais mais conhecidos para o transporte de massa e seus significados físicos estão relacionados na Tabela 3-1.

Tabela 3- 1 - Números adimensionais mais conhecidos e seu significado físico

Nome	Símbolo	Significado físico
Reynolds	$Re = \frac{v.L.\rho}{\mu}$	$\frac{\text{Forças inerciais}}{\text{Forças viscosas}}$
Sherwood	$Sh = \frac{k.x}{D_A}$	$\frac{\text{Transporte de massa por difusão – convecção}}{\text{Transporte de massa por difusão molecular}}$
Grashof	$Gr = \frac{x^3 .g.\rho.\Delta\rho}{\mu^2}$	$\frac{(\text{Forças inerciais})(\text{Forças de Arquimedes})}{(\text{Forças viscosas})^2}$
Schmidt	$Sc = \frac{\nu}{D_A}$	$\frac{\text{Difusividade molecular de movimento}}{\text{Difusividade molecular de massa}}$
Froude	$Fr = \frac{v}{(L.g)^{1/2}}$	$\frac{\text{Forças inerciais}}{\text{Força gravitacional}}$
Weber	$We = v.\left(\frac{L.\rho}{\sigma}\right)^{1/2}$	$\frac{\text{forças inerciais}}{\text{força de tensão superficial}}$

Em geral, para o caso de transporte convectivo-difusivo, a Equação 3.1 passa a ser escrita como (WELTY *et al.*, 1976):

$$\overline{Sh} = a.Re^b.Sc^c.Gr^d \quad (3.2)$$

Quando o transporte é por convecção forçada, a Equação 3.2 é escrita como:

$$\overline{Sh} = a.Re^b.Sc^c, \quad (3.3)$$

quando a convecção é natural, tem-se:

$$\overline{Sh} = a.Sc^c.Gr^d \quad (3.4)$$

A Equação 3.2 indica que o transporte de massa (via \overline{Sh}) é descrito em termos de condições fluidodinâmicas (via Re e/ou Gr) e propriedades do fluido (via Sc) e dependendo da geometria do reator outros números adimensionais apareceram no modelo.

3.3 METODOLOGIA PARA MODELAR MATEMATICAMENTE UM REATOR DE FLUXO DESCENDENTE

Relacionando os parâmetros (variáveis dependentes) envolvidos no sistema deste trabalho tem-se:

- Difusividade de A (D_A);
- Massa específica do fluido (ρ);
- Viscosidade dinâmica do fluido (μ);
- Coeficiente médio de transferência de massa ($\overline{k_d}$);
- Velocidade média do fluido (v);
- Efeito da aceleração da gravidade ($g \sin \alpha$);
- Espessura média do filme (e_m).

A correlação encontrada que melhor representa o sistema experimental em estudo é dada pela Equação 3.5 (a demonstração encontra-se no ANEXO 3), sendo esta igual a apresentada na Equação 3.2:

$$\overline{Sh} = a.Re^b.Sc^c.Gr^d \quad (3.5)$$

Em que:

$$Re = \frac{e_m.v_m.\rho}{\mu} = \frac{Qv_L}{\nu} \quad (3.6)$$

$$Sc = \frac{\mu}{D_A.\rho} = \frac{\nu}{D_A} \quad (3.7)$$

$$\overline{Sh} = \frac{e_m.\bar{k}_d}{D_A} \quad (3.8)$$

$$Gr = \frac{e_m^3.gsen\alpha}{\nu^2} \quad (3.9)$$

Sabe-se que para fluidos newtonianos o expoente “c” do número de Schmidt é igual a 0,33 (WELTY *et al.*, 1976).

3.4 RESULTADO DA MODELAGEM MATEMÁTICA

Os expoentes de cada número adimensional (*b*, *c* e *d*) e a constante “a” da correlação são calculados pela linearização da Equação 3.5, como mostrado na Equação 3.10:

$$\log\left(\frac{\overline{Sh}}{Sc^{0,33}}\right) = \log(a) + b\log(Re) + d\log(Gr) \quad (3.10)$$

Os números adimensionais \overline{Sh} , *Re* e *Gr* dependem da espessura média do filme (*e_m*) que é encontrada por diferentes equações dependendo do regime de escoamento.

Segundo Legrand (1983), a espessura média de um filme é determinada para cada regime de escoamento num filme livre o qual este sistema se encontra

e depende da faixa do número de Reynolds, que é calculado pela Equação 2-8. Na Tabela 3-2 são apresentados os valores do número de *Reynolds* calculados.

Tabela 3- 2 - Número de Reynolds (definição de Legrand, 1983) calculado para cada vazão de alimentação por unidade de largura

Q_{vL} ($m^2.s^{-1}$)	$Re^* = Q_{vL}/\nu$
$2,22 \times 10^{-4}$	230,33
$3,57 \times 10^{-4}$	368,53
$4,89 \times 10^{-4}$	506,73
$6,22 \times 10^{-4}$	644,92
$7,56 \times 10^{-4}$	783,12
$8,89 \times 10^{-4}$	921,32

De acordo com Legrand (1983), este sistema de trabalho se encontra no regime laminar ondulado ($50 < Re < 1000$), fato explicado no Capítulo 2. Com isso, as equações para os cálculos da espessura média do filme (e_m) e a velocidade média de escoamento (v_m) são dadas pelas Equações 2.5 e 2.6, respectivamente, e apresentados na Tabela 2-3.

Tabela 3- 3 - Resultados para espessura média do filme e velocidade média de escoamento

Re^*	e_m (m)	v_m ($m.s^{-1}$)
230,33	$6,56 \times 10^{-4}$	0,33
368,53	$7,67 \times 10^{-4}$	0,45
506,73	$8,53 \times 10^{-4}$	0,56
644,92	$9,24 \times 10^{-4}$	0,66
783,12	$9,86 \times 10^{-4}$	0,75
921,32	$1,04 \times 10^{-3}$	0,83

Com os valores apresentados na Tabela 3-3 calculam-se os números adimensionais *Sherwood* e *Grashof* e mostrados na Tabela 3-4.

Tabela 3- 4 - Resultados obtidos para os números de *Sherwood* e *Grashof* para cada coeficiente médio de transferência de massa

\bar{k}_d (m.s ⁻¹)	\bar{Sh}	<i>Gr</i>
1,93 x 10 ⁻⁷	0,22	552,79
2,13 x 10 ⁻⁷	0,28	884,47
2,63 x 10 ⁻⁷	0,38	1216,14
3,05 x 10 ⁻⁷	0,48	1547,82
3,17 x 10 ⁻⁷	0,53	1879,50
3,77 x 10 ⁻⁷	0,67	2211,17

De acordo com a Equação 3.7, o número de *Schmidt* é igual a 1608. Os expoentes “*b*” e “*d*” e a constante “*a*” são encontrados a partir do ajuste dos dados da Tabela 3-4 à Equação 3.10.

Nas Figuras 3-2 e 3-3 mostram-se o $\log\left(\frac{\bar{Sh}}{Sc^{0,33}}\right)$ versus o $\log(Re)$ e o $\log(Gr)$, respectivamente.

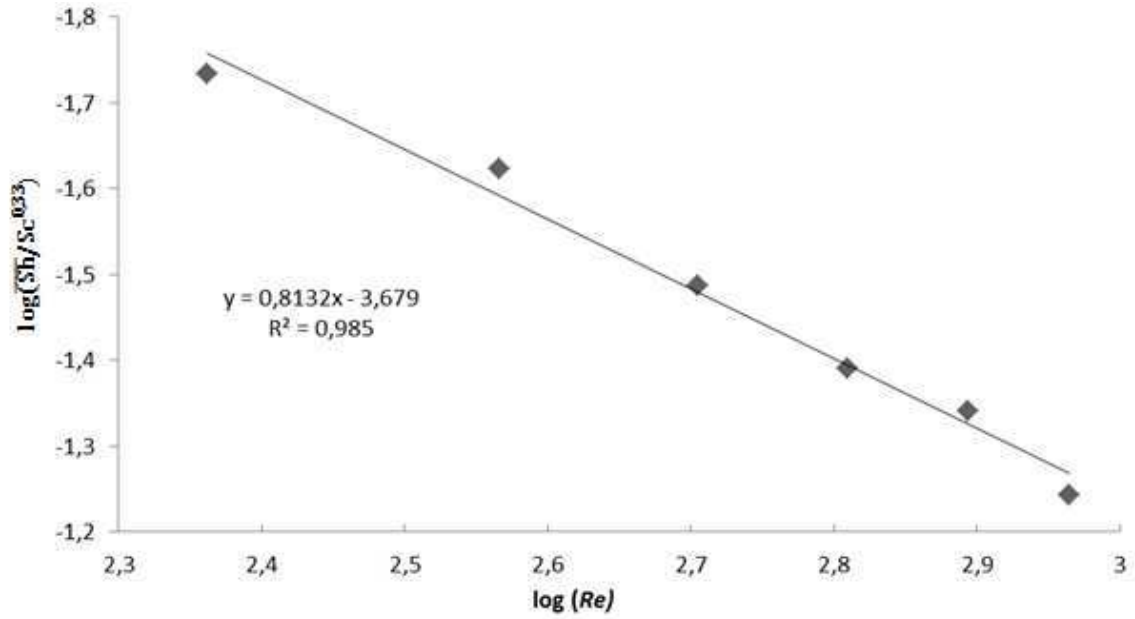


Figura 3- 2 - Relação do $\log\left(\frac{\overline{Sh}}{Sc^{0,33}}\right)$ em função do $\log(Re)$

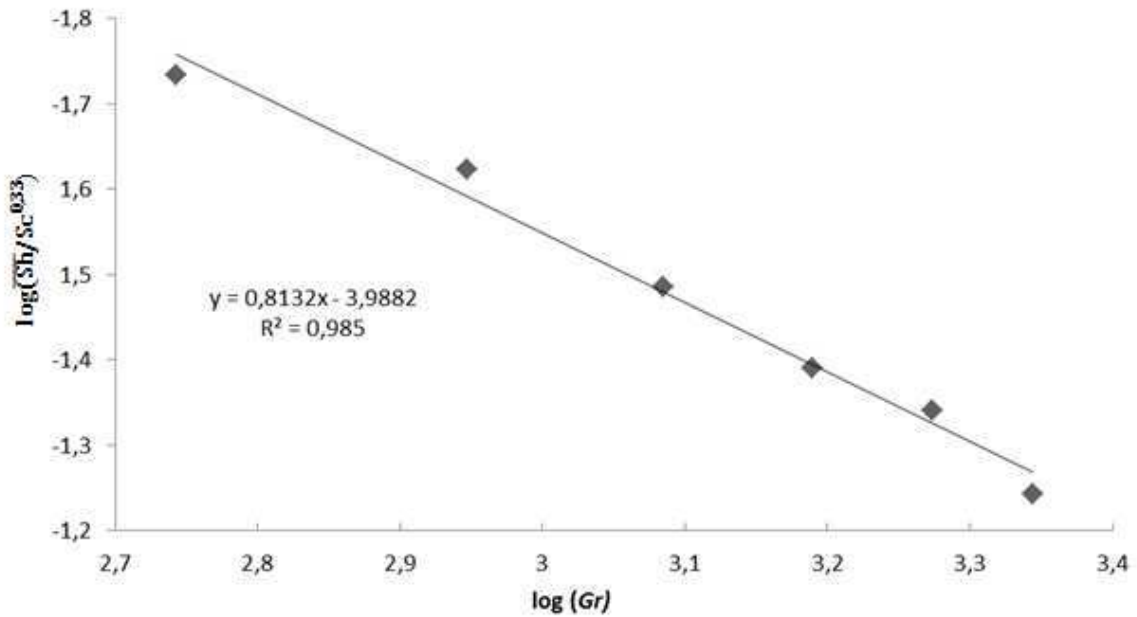


Figura 3- 3 - Relação do $\log\left(\frac{\overline{Sh}}{Sc^{0,33}}\right)$ em função do $\log(Gr)$

A partir das Figuras 3-2 e 3-3 são encontrados os expoentes “b” e “d” como sendo iguais 0,81. Assim, a Equação 3-5 passa a ser:

$$\overline{Sh} = a \cdot Re^{0,81} \cdot Sc^{0,33} \cdot Gr^{0,81} \quad (3.11)$$

A constante “a” da Equação 3.5 é estimada por meio da linearização da Equação 3.11, como mostrado na Equação 3.12:

$$\log\left(\frac{\overline{Sh}}{Sc^{0,33}}\right) = \log(a) + \log(Re \cdot Gr)^{0,81} \quad (3.12)$$

sendo: $A = (Re \cdot Gr)^{0,81}$

Na Figura 3-4 é mostrado o $\log\left(\frac{\overline{Sh}}{Sc^{0,33}}\right)$ versus o $\log(A)$.

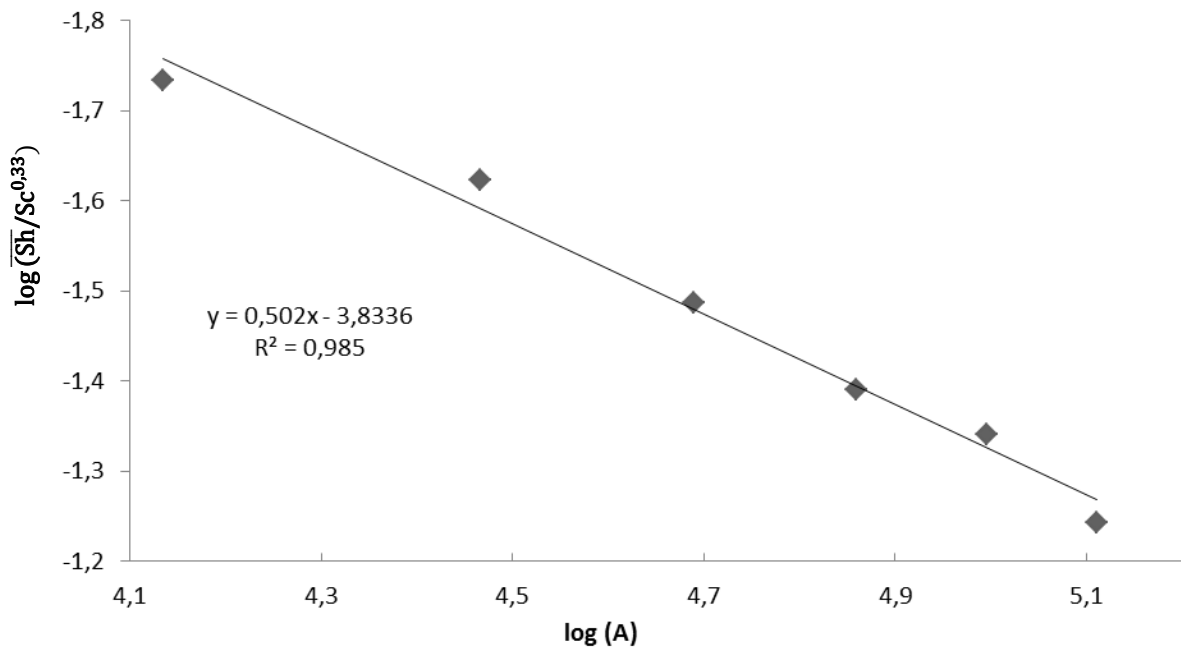


Figura 3- 4 - Relação do $\log\left(\frac{\overline{Sh}}{Sc^{0,33}}\right)$ em função do $\log (Re \cdot Gr)^{0,81}$

De acordo com a equação linearizada obtida a partir da Figura 3-4, o valor de “a” é igual a $1,47 \times 10^{-4}$. Assim, a Equação 3.5 fica representada segundo a Equação 3.13:

$$\overline{Sh} = 1,47 \cdot 10^{-4} \cdot (Re^{0,81})^{0,50} \cdot Sc^{0,33} \cdot (Gr^{0,81})^{0,50} \quad (3.13)$$

Logo, a correlação empírica que modela o reator deste trabalho é:

$$\overline{Sh} = 1,47 \cdot 10^{-4} \cdot Re^{0,41} \cdot Sc^{0,33} \cdot Gr^{0,41} \quad (3.14)$$

Ao traçar o gráfico do número de *Sherwood* experimental e o teórico, sendo este calculado pelo modelo encontrado na modelagem matemática (Equação 3.14), observa-se como o modelo encontrado se ajusta aos dados experimentais.

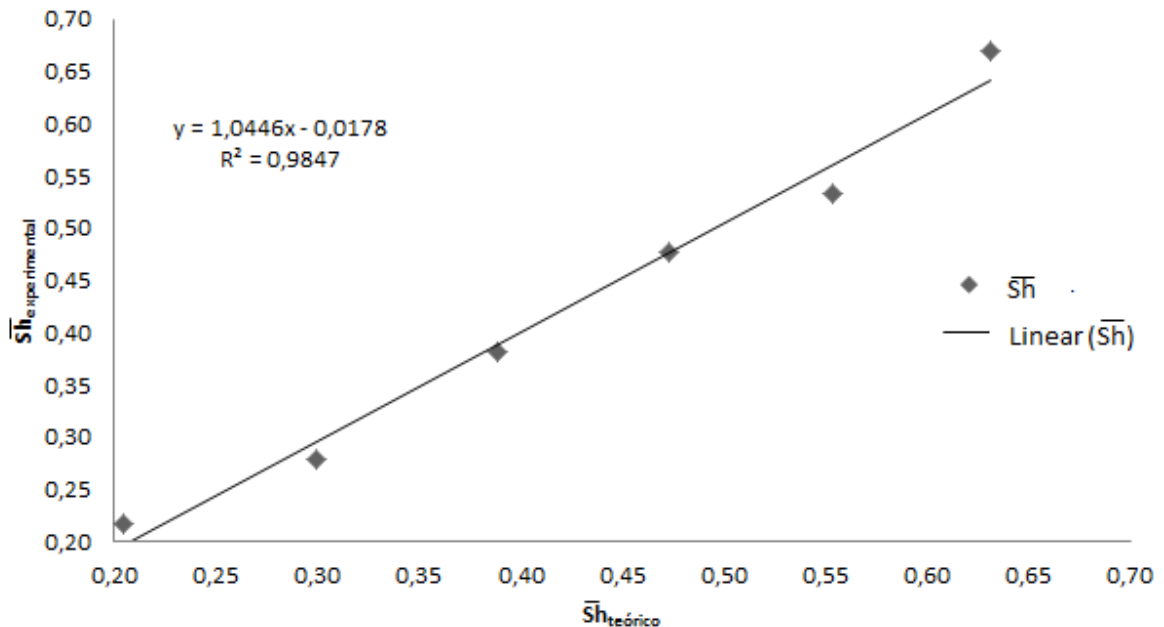


Figura 3- 5 - Comparação entre o número de Sherwood experimental e o teórico (calculado pelo modelo matemático)

De acordo com os resultados apresentados na Figura 3-5, o número de *Sherwood* teórico traduz fielmente os resultados obtidos pelos experimentos, com um coeficiente de correlação (R^2) de aproximadamente 99 %. Logo o modelo encontrado representa o sistema de trabalho com confiabilidade, dentro das faixas de $230,33 < Re < 921,32$, $0,22 < \overline{Sh} < 0,67$, $552,79 < Gr < 2211,17$, Sc igual a 1680 e demais condições experimentais deste trabalho.

3.4.1 Comparação dos resultados da modelagem matemática com Legrand (1983)

Na Figura 3-6 apresenta-se a comparação da modelagem matemática encontrada neste trabalho com a do trabalho de Legrand (1983) para o regime de escoamento do tipo promotor de turbulência e o número de *Reynolds* entre 230 e 921 (de acordo com a Tabela 3-2).

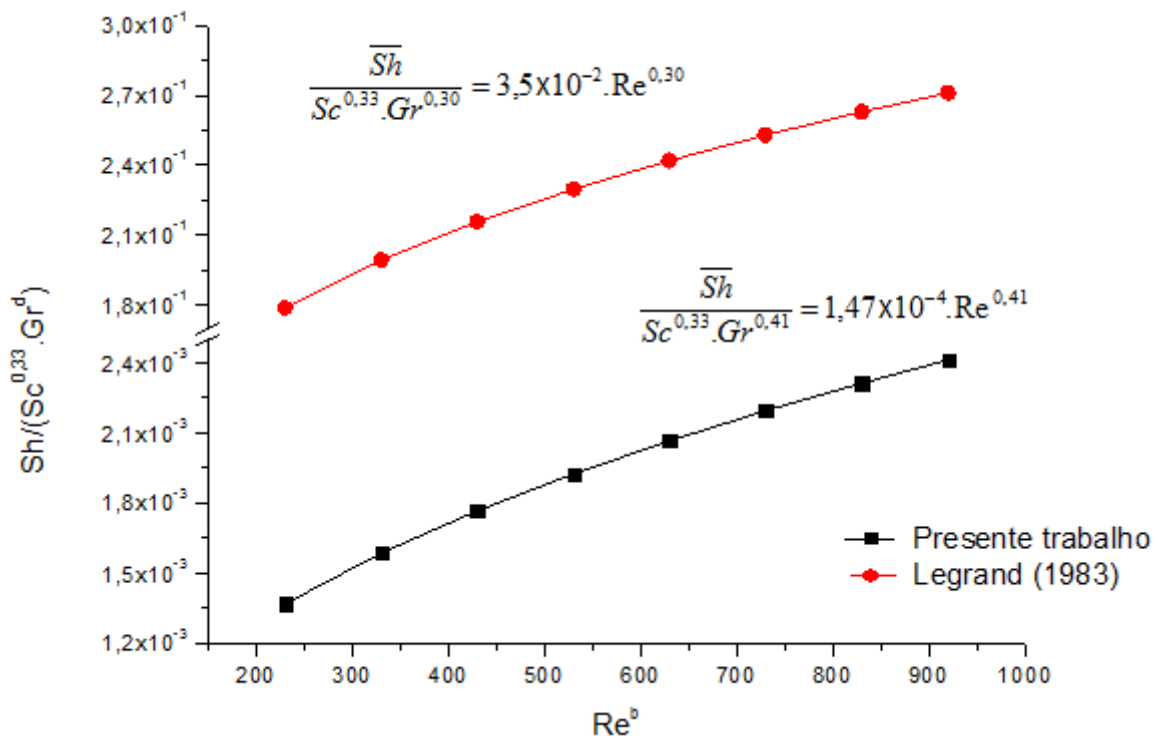


Figura 3- 6 - Comparação entre a modelagem deste estudo e o de Legrand (1983) para um regime com promotor de turbulência

Observa-se na Figura 3-6 que os dois modelos seguem uma mesma tendência, com expoentes dos números de *Reynolds* e *Grashof*, dentro da mesma ordem de grandeza.

Analisando os coeficientes de inclinação (Figura 3-6), vê-se que os valores das grandezas do modelo de Legrand (1983) são maiores que os encontrados neste trabalho, na ordem de 100 vezes, fato este já observado no Capítulo 2.

Portanto, baseado no que já foi discutido no Capítulo 1, fica mais uma vez comprovado que a utilização do metal expandido corrugado, utilizado por Legrand

(1983), apresenta uma maior efeito na turbulência, afetando a hidrodinâmica do sistema mais eficaz que no caso do presente estudo.

3.5 CONCLUSÃO

1. A correlação apresentada para o reator de película descendente deste estudo é $\overline{Sh} = 1,47 \cdot 10^{-4} Re^{0,41} Sc^{0,33} Gr^{0,41}$;
2. Comparando-se os resultados deste trabalho com o de Legrand (1983) observou-se que os dois modelos seguem uma mesma tendência, com expoentes dos números de *Reynolds* e *Grashof*, dentro da mesma ordem de grandeza.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

COEURET, F. e STORCK, A.; Element de genie electrochimique, Tec DoC Lavoisier, Paris, 1984.

COEURET, F.; Scale-up de reatores electroquímicos. Apostila de curso ministrado para o laboratório de engenharia electroquímica, Campina Grande, Paraíba, 2001.

FOX, R. W. e MCDONALD, A. T.; Introdução à mecânica dos fluidos, 2ª ed., Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1981.

LEGRAND, J., Mise en oeuvre écoulements de Taylor-Couette-Poiseuille et de Ruissellement Plan Dans des Réacteurs Electrochimiques de Conception Nouvelle, Tese de doutorado, Devant L'Université de Rennes , França, 1983.

PLETCHER, D. e WALSH, F. C.; Industrial electrochemistry, 2ª ed., Black Academic & Professional, Chapman & Hall, London, 1993.

WALSH, F. C.; A first course in electrochemical engineering, The Electrochemical Consultancy, England, 1993.

WELTY, J. R., WICKS, C. E. e WILSON, R. E.; Fundamentals of momentum, heat and mass transfer, 2ª ed., John Willey & Sons, New York, 1976.

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Constante multiplicativa da modelagem matemática
b, c, d	Expoentes dos números adimensionais \overline{Sh} , Sc e Gr
D_A	Difusividade de A, $m^2 \cdot s^{-1}$
e_m	Espessura média do filme, m.
Fr	Número de <i>Froude</i> , $Fr = \frac{v}{(L \cdot g)^{1/2}}$
$g \text{sen} \alpha$	Efeito da aceleração da gravidade, $m \cdot s^{-2}$
Gr	Número de <i>Grashof</i> , $Gr = \frac{e_m^3 \cdot g \text{sen} \alpha}{\nu^2}$
\bar{k}_d	Coeficiente médio de transferência de massa, $m \cdot s^{-1}$.
L	Largura do canal de escoamento do reator, m.
Q_V	Vazão de alimentação, $L \cdot h^{-1}$ e $m^3 \cdot s^{-1}$.
Q_{VL}	Vazão de alimentação por unidade de largura, $m^2 \cdot s^{-1}$
Re^*, Re	Número de <i>Reynolds</i> , $Re^* = \frac{Q_{VL}}{\nu}$
Sh, \overline{Sh}	Número de <i>Sherwood</i> , $Sh = \frac{k \cdot x}{D_A}$ e $\overline{Sh} = \frac{e_m \cdot \bar{k}_d}{D_A}$
Sc	Número de <i>Schmidt</i> , $Sc = \frac{\nu}{D_A}$
v_m	Velocidade média do fluido, $m \cdot s^{-1}$.
We	Número de <i>Weber</i> , $We = v \cdot \left(\frac{L \cdot \rho}{\sigma} \right)^{1/2}$

Letras gregas

$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$	Expoentes da Equação 3.1
$\pi_0, \pi_1, \pi_2, \pi_3$	Números adimensionais da Equação 3.1
μ	Viscosidade dinâmica, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$
ν	Viscosidade cinemática, $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
ρ	Massa específica, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
σ	Tensão de cisalhamento, Pa, $\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$

ANEXO 3 - CÁLCULOS DA ANÁLISE DIMENSIONAL

Na Tabela 3-5 são apresentados os parâmetros utilizados na modelagem do reator eletroquímico.

Tabela 3- 5 - Parâmetros da modelagem do reator eletroquímico de película descendente

Parâmetros	Símbolo	Dimensão	Unidade	Classe
Difusividade de A	D_A	$L^2.t^{-1}$	$m^2.s^{-1}$	Transporte de massa
Massa específica do fluido	ρ	$M.L^{-3}$	$kg.m^{-3}$	Propriedade do fluido
Viscosidade dinâmica do fluido	μ	$M.L^{-1}.t^{-1}$	$kg.m^{-1}.s^{-1}$	Propriedade do fluido
Coefficiente médio de transferência de massa	\bar{k}_d	$L.t^{-1}$	$m.s^{-1}$	Transporte de massa
Efeito da aceleração da gravidade	$g \sin \alpha$	$L.t^{-2}$	$m.s^{-2}$	Dimensão característica
Velocidade média do fluido	v_m	$L.t^{-1}$	$m.s^{-1}$	Fluidodinâmica
Espessura média do filme	e_m	L	m	Fluidodinâmica

Levando em consideração todas as variáveis dependentes entre si no sistema em estudo (descritas anteriormente), tem-se um total de 7 variáveis (n) e três dimensões primitivas (M, L, t), gerando-se um total de grupos adimensionais de $n - 3 = 4$.

As três variáveis que deverão ser repetidas em todos os quatro grupos dimensionais são: difusividade de A (D_A), massa específica do fluido (ρ) e espessura média do filme (e_m).

1. Grupos adimensionais (π):

$$\begin{aligned} \pi_1 &= (D_A)^a \cdot (\rho)^b (e_m)^c \cdot \mu = 1 \\ \pi_1 &= \left(\frac{L^2}{t}\right)^a \cdot \left(\frac{M}{L^3}\right)^b (L)^c \cdot \left(\frac{M}{L.t}\right) = 1^0 \end{aligned} \rightarrow \begin{cases} M \rightarrow b+1=0 \therefore b=-1 \\ t \rightarrow -a-1=0 \therefore a=-1 \\ L \rightarrow 2a-3b+c-1=0 \therefore c=0 \end{cases}$$

Substituindo os coeficientes, tem-se:

$$\pi_1 = \frac{1}{D_A} \cdot \frac{1}{\rho} \cdot \mu = \frac{\mu}{D_A \cdot \rho} = \frac{\nu}{D_A} = Sc$$

$$\begin{aligned} \pi_2 &= (D_A)^d \cdot (\rho)^e (e_m)^f \cdot \bar{k}_d = 1 \\ \pi_2 &= \left(\frac{L^2}{t}\right)^d \cdot \left(\frac{M}{L^3}\right)^e (L)^f \cdot \left(\frac{L}{t}\right) = 1^0 \end{aligned} \rightarrow \begin{cases} M \rightarrow e=0 \\ t \rightarrow -d-1=0 \therefore d=-1 \\ L \rightarrow 2d-3e+f+1=0 \therefore f=1 \end{cases}$$

Substituindo os coeficientes, tem-se:

$$\pi_2 = \frac{1}{D_A} \cdot e_m \cdot \bar{k}_d = \frac{e_m \cdot \bar{k}_d}{D_A} = \overline{Sh}$$

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

Substituindo os coeficientes, tem-se:

$$\pi_3 = \frac{1}{D_A} \cdot e_m \cdot v = \frac{e_m \cdot v}{D_A}$$

$$\begin{aligned} \pi_4 &= (D_A)^j \cdot (\rho)^l \cdot (e_m)^m \cdot g \cdot \sin \theta = 1 \\ \pi_2 &= \left(\frac{L^2}{t}\right)^j \cdot \left(\frac{M}{L^3}\right)^l \cdot (L)^m \cdot \left(\frac{L}{t^2}\right) = 1^0 \end{aligned} \rightarrow \begin{cases} M \rightarrow l = 0 \\ t \rightarrow -j - 2 = 0 \therefore j = -2 \\ L \rightarrow 2j - 3l + m + 1 = 0 \therefore m = 3 \end{cases}$$

Substituindo os coeficientes, tem-se:

$$\pi_4 = \frac{1}{D_A^2} \cdot e_m^3 \cdot g \cdot \sin \theta = \frac{e_m^3 \cdot g \cdot \sin \theta}{D_A^2}$$

Através da razão $\frac{\pi_3}{\pi_1}$, tem-se:

$$\frac{\pi_3}{\pi_1} = \frac{e_m \cdot v}{D_A} \cdot \frac{D_A \cdot \rho}{\mu} = \frac{e_m \cdot v \cdot \rho}{\mu} = \text{Re}$$

De forma análoga, agora para a razão $\frac{\pi_4}{\pi_1^2}$, acha-se:

$$\frac{\pi_4}{\pi_1^2} = \frac{e_m^3 \cdot g \cdot \sin \theta}{D_A^2} \cdot \frac{D_A^2 \cdot \rho^2}{\mu^2} = \frac{e_m^3 \cdot g \cdot \sin \theta}{v^2} = Gr$$

Assim, a correlação encontrada que melhor representa o nosso sistema experimental é:

$$\overline{Sh} = a Re^b Sc^c Gr^d$$

***CAPÍTULO 4 -
REMOÇÃO DO ÍON Cr^{3+}***

4.1 INTRODUÇÃO

O curtimento com cromo é um estágio primário que gera 80 % da poluição de um curtume completo, ou seja, incluindo a etapa de acabamento (HERMES *et al.*, 2009). A substituição do cromo no curtimento não tem sido possível devido a sua versatilidade e eficiência, além de ser relativamente barato.

No curtimento da pele são utilizados os agentes curtentes como por exemplo: sais de cromo, sais de alumínio, taninos vegetais, parafinas sulfocloradas e resinas acrílicas. Segundo Beal (2004), é elevada a concentração destas substâncias no banho de curtimento após o término desta operação, assim desenvolveram-se diversas técnicas de recuperação destes curtentes e novas tecnologias para otimizar o uso destas substâncias e minimizar, ao máximo, estas perdas.

Hoje, inúmeros métodos têm sido estudados para remover o cromo das águas residuárias, por exemplo: precipitação química (ZHOU *et al.*, 1993), separações por membrana (SHAALAN *et al.*, 2001), precipitação por eletroquímica (KONGSRICHAROERN, 1996), ultrafiltração (GHOSH e BHATTACHARYA, 2006), flotação (MATIS, 1991), eletrocoagulação (PARGA *et al.*, 2005), sedimentação (SONG *et al.*, 2000), osmose reversa (OZAKI *et al.*, 2002), adsorção (BANSAL *et al.*, 2009a e 2009b), biológico (FARABEGOLIA *et al.*, 2004), entre outros.

Embora esses métodos sejam bastante satisfatórios em termos da remoção de cromo a partir de soluções diluídas, um problema existente é a crescente produção de resíduo sólido, por exemplo, o lodo. Em geral, a eliminação da água desse lodo se dá por secagem sob o solo, podendo assim, provavelmente penetrar e contaminar as águas subterrâneas e o próprio solo (LIU *et al.*, 2011).

Pensando em eliminar o lodo gerado, técnicas como a reutilização do banho de curtimento estão sendo bem aceitas pelos curtumes por apresentarem vantagens de caráter econômico (na medida em que se deixa de gastar com um produto) e de natureza ambiental.

Neste trabalho, o tratamento do banho residual do processo de curtimento foi realizado por meio do processo eletroquímico, onde o cromo é removido pela

técnica de eletrodeposição. Na Figura 4-1 mostra-se o esquema proposto utilizado para a remoção e reutilização do cromo.

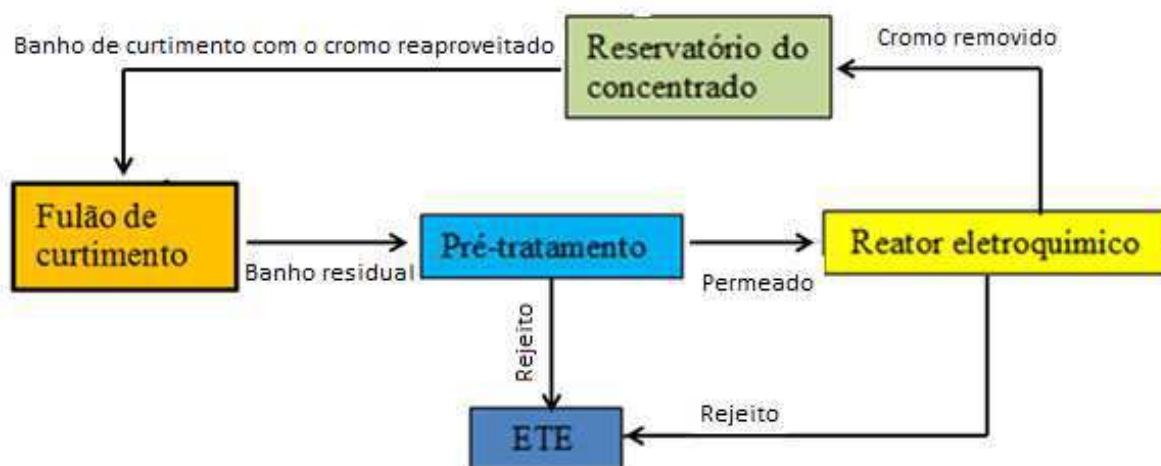


Figura 4- 1 – Esquema da proposta para remover e reutilizar o cromo do banho residual

O método de recuperação do banho consiste em, após o esgotamento do fulão de curtimento, o banho residual é submetido a por um pré-tratamento, onde passa por uma grade grosseira, para a retirada dos sólidos. O rejeito vai para a estação de tratamento (ETE) e o permeado segue para o reator eletroquímico. Após a eletrodeposição no reator eletroquímico, o cromo removido retorna para um reservatório do concentrado e o rejeito deste tratamento vai para a ETE para o tratamento final e assim poder ser lançado ao meio ambiente.

Antes de retornar ao fulão, é feita a análise de óxido crômico (Cr_2O_3) e este recebe o que falta do insumo químico e outros produtos necessários. O excesso desses banhos é descartado aos poucos para minimizar o impacto na estação de tratamento de efluentes.

O Brasil não possui uma lei que trate especificamente dos aspectos ambientais relativos à produção de couro. A lei nº 11211 de 2005, conhecida como Lei dos Couros, “dispõe sobre as condições exigíveis para a identificação do couro e as matérias-primas utilizados na confecção de calçados e artefatos” (GANEM, 2007).

Nesse caso, a legislação ambiental que trata do controle da poluição é aplicada aos curtumes. Dentre as existentes, a Resolução do CONAMA nº 430, 13 de maio de 2011, que “dispõe sobre a classificação dos corpos de água e as

diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências” é a mais utilizada.

De acordo com esta Resolução o limite máximo de cromo trivalente para lançamento de efluente é de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$.

O objetivo principal deste capítulo é avaliar a performance do reator eletroquímico de película descendente como alternativa para remover e reaproveitar o cromo contido no efluente após o banho de curtimento do CTCC.

Tem-se as seguintes metas:

- Baseado nos resultados do trabalho de Costa (2005), obter os melhores parâmetros de operação do reator;
- Analisar o percentual de remoção do íon Cr^{3+} de um efluente sintético de composição igual ao efluente lançado pelo curtume-escola Albano Franco (CTCC);
- Através de equações calcular as taxas de conversão teórica nas condições de operação já estabelecidas;
- Avaliar o reator de película descendente sob os indicadores de performance: rendimento faradaico, produtividade específica e velocidade espacial normalizada;
- Comparar a performance deste reator com outros reatores eletroquímicos utilizados na remoção de metais.

4.2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O objetivo deste tópico é conhecer o perfil do setor coureiro no Brasil, como é o procesamento do couro, bem como o efeito no ambiente do efluente líquido oriundo deste processo.

4.2.1 A indústria do curtume

A fábrica que realiza o processo de beneficiamento da pele, ou seja, a transformação da pele putrescível em material imputrescível, o couro, é denominada curtume.

No Brasil, o desenvolvimento do setor coureiro teve início no século XIX, no Rio Grande do Sul, com a chegada de imigrantes alemães e italianos. No início, o couro era curtido por meio de processos vegetais e a produção era pequena. Com a chegada da energia elétrica, ocorre o aumento da produção.

O rebanho bovino do Brasil somou 209,5 milhões de cabeças em 2010, segundo o censo agropecuário realizado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). Com isso, o Brasil detém o segundo maior rebanho de bovinos do mundo, ficando atrás apenas da Índia (VILLELA, 2012).

Em 2002, a indústria mundial de couro começa a apresentar deslocamento de sua produção dos países desenvolvidos, tradicionais produtores, para países em desenvolvimento, como China, Índia, Coréia do Sul, Brasil e Argentina. Esse deslocamento tem sido estimulado pela maior disponibilidade de matéria-prima, pela procura de mão-de-obra mais barata, pela existência de restrições mais severas das políticas ambientais dos países desenvolvidos, assim como pelo próprio movimento de transferência da produção de calçados, importante fonte de demanda do couro, para diversos países em desenvolvimento (Santos *et al.*, 2002).

Segundo Neto (2011), a produção total de couro mundial foi de cerca de 308,6 milhões, sendo que aproximadamente 39 milhões ou 12,6 % atribuídos ao Brasil.

Na Figura 4-2 vê-se a participação da produção mundial de couro em 2009.



Figura 4- 2 – Participação da produção mundial de couro (NETO, 2011)

Regionalmente, o levantamento aponta que a maior parte desses animais estava concentrada na Região Centro-Oeste, com 34,4 % do efetivo nacional, seguida da Região Norte (19,7 %) e da Sudeste (18,5 %) (VILLELA, 2010).

Na região Nordeste, segundo o Guia Brasileiro do Couro 2000, a procedência da produção de couros bovinos é estimada em 2.892.895 unidades, correspondendo a 9,57 % da produção nacional, sendo os estados da Bahia, Paraíba, Pernambuco, Piauí e Rio Grande do Norte os que mais se destacam. O nordeste possui 34 curtumes, estando 06 na Bahia, 06 em Pernambuco, 06 no Piauí, 04 no Ceará, 04 no Rio Grande do Norte e 08 na Paraíba (CENINSA, 2011).

4.2.2 Processo de curtimento do couro

O couro é uma pele animal que passou por processos de limpeza, de curtimento e de acabamento, para a confecção de calçados, peças de vestuário, revestimentos de mobília e de estofamentos de automóveis, bem como de outros artigos.

O processo de transformação de peles em couros é normalmente dividido em três etapas principais: ribeira, curtimento e acabamento. Grande parte das etapas é realizada por processos químicos.

Na Figura 4-3 é apresentado um fluxograma geral desse processo.

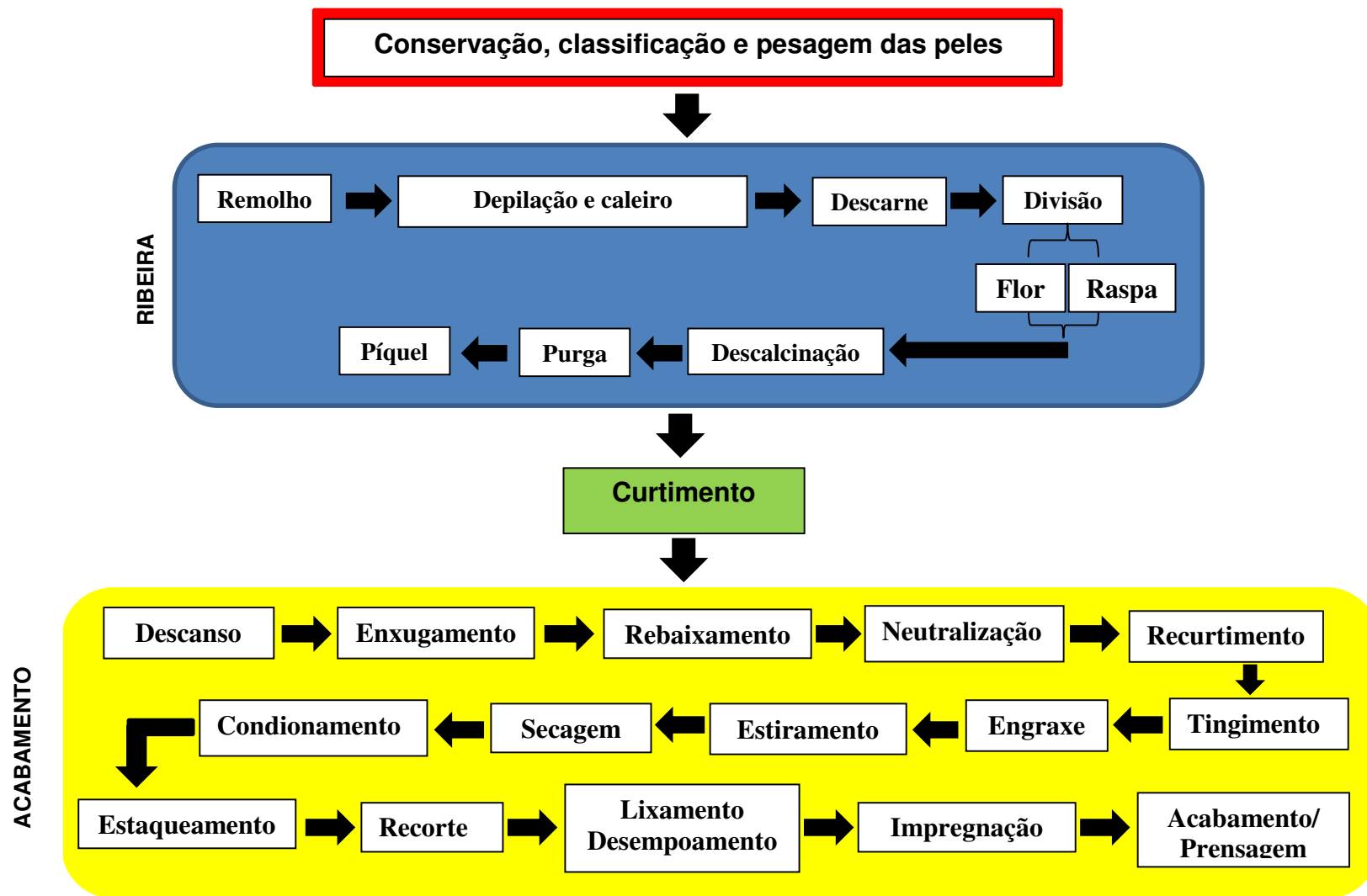


Figura 4- 3 - Fluxograma das etapas do processo de curtimento do couro

A seguir encontra-se detalhado cada etapa do processo, conforme Jost (1990), Class e Maia (1994) e Pacheco (2005):

1. **Conservação das peles** – A finalidade da conservação é inibir temporariamente a decomposição das peles, conservando-as em bom estado até o início do processo de curtimento. Este processo baseia-se na desidratação das peles, com o cloreto de sódio (agente mais utilizado);

2. **Ribeira** - Esta macroetapa tem por finalidades a limpeza e a eliminação das partes que não irão constituir o couro, bem como preparar a matriz protéica (colágeno) da pele para reagir aos produtos químicos aplicados nas etapas seguintes. Em geral, a ribeira compreende as etapas desde o remolho até o píquel.
 - a. Remolho – tem por principal objetivo repor 60 % da água da pele, perdida por ocasião da desidratação sofrida na sua conservação;
 - b. Depilação e caleiro – tem como principal função a remoção dos pêlos e do sistema epidérmico e preparação das peles para as etapas seguintes;
 - c. Descarne - tem por objetivo a eliminação de restos de carne e gorduras aderidas a pele do animal;
 - d. Divisão - a divisão é uma operação mecânica realizada em máquina de dividir. A pele é dividida em duas camadas: a camada superficial, denominada flor e a camada inferior, denominada raspa. A primeira é a parte mais nobre, que dará origem ao couro. A segunda é vendida como subproduto ou segue para o processo de tratamento, para produção de couro de aplicações secundárias, como, por exemplo as solas de sapato;
 - e. Descalcinação - tem a finalidade de remover as substâncias alcalinas que se apresentam depositadas ou quimicamente combinadas nas peles que passaram pelas operações de depilação e caleiro;

- f. Purga - consiste em tratar as peles, visando a limpeza da estrutura fibrosa como materiais queratinosos, gorduras e outros materiais indesejáveis retidos entre as fibras colágenas;
 - g. Píquel – Este processo visa, basicamente, preparar as fibras colágenas para uma fácil penetração dos agentes curtentes.
3. **Curtimento** - O curtimento é um processo que consiste na transformação das peles, pré-tratadas na ribeira, em materiais estáveis e imputrescíveis, ou seja, a transformação das peles em couros. Pode ser classificado em três tipos principais: mineral, vegetal e sintético.
- a. Curtimento mineral - o cromo, ainda é o principal agente curte nesse processo. É utilizado mundialmente, devido ao tempo relativamente curto de processo e pela qualidade que confere aos couros em suas principais aplicações. A fonte de cromo normalmente utilizada é o sulfato básico de cromo, onde este se encontra no estado trivalente;
 - b. Curtimento vegetal – nesse caso o agente curte são os taninos, contidos em extratos vegetais. É geralmente utilizado para produção de solas e de alguns tipos especiais de couro, bem como em combinação com os outros tipos de curtimento. Devido ao seu alto custo, os taninos são utilizados o máximo possível - na maioria das vezes faz-se apenas a reposição de solução para o lote de peles seguinte, para compensar a parte absorvida pelas peles do lote anterior. Com o aumento do uso de materiais sintéticos na fabricação de solas, o curtimento vegetal de couro para este fim diminuiu significativamente;
 - c. Curtimento sintético - são empregados curtentes, em geral orgânicos (resinas, taninos sintéticos, por exemplo), que proporcionam um curtimento mais uniforme e aumentam a penetração de outros curtentes, como os taninos e de outros produtos. Isto propicia, por exemplo, um melhor tingimento posterior. Geralmente, são mais caros, relativamente aos outros curtentes e são mais usados como auxiliares de curtimento.

4. **Acabamento** - O acabamento pode ser subdividido em três etapas: acabamento molhado, pré-acabamento e acabamento final.

- a. Acabamento molhado – Na Figura 4-3 são apresentadas as etapas desde o descanso até o engraxe dos couros. Estas etapas visam complementar o curtimento principal anterior, bem como conferir a base de algumas propriedades, tais como: cor básica, resistência à tração, impermeabilidade, maciez, flexibilidade, toque e elasticidade;
- b. Pré-acabamento - As etapas dessa parte vão desde estiramento até a impregnação, em que todas são operações físico-mecânicas. Estas operações têm a finalidade de agregar algumas das propriedades físicas finais aos couros;
- c. Acabamento final – é o conjunto de etapas que confere ao couro apresentação e aspecto definitivo. Nesse caso são as operações finais, acabamento, prensagem e medição, antes da expedição ou estoque dos couros.

4.2.3 Curtimento mineral – a utilização do cromo

Na indústria do curtume, o método mais utilizado para garantir maior resistência, durabilidade, elasticidade e as chamadas propriedades de estabilidade térmica e hidrotérmica da pele do animal é a aplicação do cromo trivalente. Por causa da sua cor azulada que impregna o couro, o resultante desse processo recebe o nome de *wet blue* (CLASS e MAIA, 1994).

Uma pele curtida com cromo trivalente se caracteriza por ser elástica e de fácil polimento. Além disso, possui grande permeabilidade ao ar e ao vapor.

Os agentes curtentes de cromo mais comuns são:

- Alúmen de cromo: subproduto da indústria orgânica;
- Dicromatos: a matéria-prima para sua obtenção é a cromita;
- Sulfato básico de cromo: obtido a partir do dicromato básico de potássio reduzido a cromo trivalente em meio ácido;
- Sulfato de cromo comercial: os sulfatos de cromo são sólidos de cor verde e cujo conteúdo varia entre 22 e 27 % de óxido de cromo.

4.2.3.1 O cromo

O cromo foi descoberto na Rússia em 1765 por P.S. Pallas, mas o elemento só foi isolado em 1797 pelo químico francês Louis-Nicholas Vauquelin, que preparou o metal a partir do tratamento da crocoita ($PbCrO_4$) com ácido clorídrico diluído. Seu óxido, resíduo da reação, quando aquecido na presença de carvão produziu o cromo.

Seu nome é originado do grego khroma (cor) por seu forte poder de coloração. É um elemento químico de símbolo Cr, número atômico 24 e massa atômica 52 u, sólido em temperatura ambiente.

No meio ambiente são três os números de oxidação do metal: cromo (0), cromo (III) e cromo (VI). Cromo (III) tem ocorrência natural no meio ambiente (forma mais estável sob condições de redução), enquanto cromo (VI) e cromo (0) são geralmente produzidos por processos industriais. O estado mais estável é +3 (trivalente) sob condições de redução.

Nas atividades industriais, os compostos de cromo têm diversas aplicações, principalmente para fazer aços inoxidáveis e outras ligas metálicas. Na forma do mineral cromita, é empregado na indústria de refratários para fazer tijolos de fornos metalúrgicos. Compostos de cromo produzidos pela indústria química são usados na indústria de tratamentos superficiais (por exemplo, a eletrodeposição de cromo, conhecida na indústria de galvanoplastia), manufatura de pigmentos, curtume de couro, tratamento de madeira e tratamento de água (podendo ser usado como inibidor da corrosão na água usada em torres de resfriamento).

Esse metal permite a formação de uma superfície dura, de bom aspecto e resistente à corrosão. Além desse uso, o cromo trivalente e seus compostos são utilizados na produção de aços inoxidáveis e de outras ligas, como as usadas para fabricar resistências elétricas, no revestimento de peças decorativas, na fixação de cores na indústria têxtil e para endurecer o aço (QUEIROZ, 2005).

Em princípio, se considera o cromo trivalente um elemento químico essencial, ainda que não se conheça com exatidão suas funções. Parece participar do metabolismo dos lipídios e dos hidratos de carbono, assim como em outras funções biológicas, da potencialização da ação da insulina, sendo, por isso, denominado de "fator de tolerância à glicose", devido à relação com a

atuação da insulina. A ausência de cromo provoca intolerância à glicose e, como consequência, o aparecimento de diversos distúrbios (ROCHA-FILHO e CHAGAS, 1999).

Por outro lado, os compostos de cromo no estado de oxidação “+6” são muito oxidantes e são cancerígenos, com altos riscos de câncer de pulmão, principalmente em pessoas frequentemente expostas. Entretanto, não há casos comprovados de câncer para a exposição ao cromo metálico sozinho.

O sistema respiratório absorve rapidamente a forma oxidada hexavalente, proveniente de soldagens e aerossóis, podendo acarretar efeitos adversos ao próprio sistema respiratório, mucosas e pele, além de também exercer efeito negativo, em menor grau, nos rins humanos (ROCHA-FILHO e CHAGAS, 1999). Dentre as formas oxidadas, a trivalente é a menos tóxica.

4.2.4 Impacto ambiental gerado pelo processo de curtimento

Segundo a Resolução 01/86 do CONAMA:

“Impacto ambiental é qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas que, direta ou indiretamente, afetam:

- 1 - A saúde, a segurança e o bem-estar da população;
- 2 - As atividades sociais e econômicas;
- 3 - A biota;
- 4 - As condições estéticas e sanitárias do meio ambiente;
- 5 - A qualidade dos recursos ambientais.”

O curtume é uma indústria muito poluente, onde é gerado grande quantidade de resíduos sólidos e de efluente líquidos e gasosos. Segundo Ganem (2007), o processamento de 1 tonelada de pele salgada produz de 200 a 250 kg de couro acabados e 600 kg de resíduos sólidos, o que representa um baixo rendimento médio, cerca de 22,5 %, e alto potencial poluidor.

Ainda segundo Pacheco (2005) e Ganem (2007), o curtume tem um consumo de água, em média, de 25 a 30 m³ por tonelada de pele. Se um curtume de porte médio, processar 3000 peles por dia, o consumo é de aproximadamente 1900 m³ por dia. Assim, os curtume apresentam um alto potencial poluidor sobre os mananciais hídricos.

Os resíduos dos curtumes originam-se das descargas dos banhos e das diversas operações de lavagens das peles. Estas descargas são de características diversas, conforme as operações as quais se referem.

Na Tabela 4-1 são apresentados os principais resíduos gerados pelo processamento do couro e seus impactos ambientais. Porém, neste estudo será dado ênfase a análise dos resíduos líquidos gerados nesta atividade.

Tabela 4- 1 - Principais resíduos gerados pelo processamento do couro e seus impactos ambientais

ETAPA	POLUIÇÃO	POLUENTE	IMPACTO AMBIENTAL
Conservação, armazenamento de peles	Gasosa	NH ₃ , COV*	Odor desagradável
	Líquida	Líquidos eliminados pelas peles, sal	Contaminação de águas superficiais
	Resíduos sólidos	Restos de animais e sal	Contaminação do solo e das águas subterrâneas
Ribeira	Gasosa	H ₂ S, NH ₃ , COV*	Odor desagradável
	Líquida	Cal, sulfeto e cloreto de sódio, etc.	Contaminação de águas superficiais
	Resíduos sólidos	colágeno, tecido muscular, gordura e sangue	Contaminação do solo e das águas subterrâneas
Curtimento	Líquida	Ácidos, agentes curtentes (cromo, taninos)	Contaminação de águas superficiais
Acabamento	Gasosa	COV*	Odor desagradável
	Líquida	Banhos residuais contendo cromo, taninos, sais, corantes, óleos e etc	Contaminação de águas superficiais
	Resíduos sólidos	Restos de couro (pó, farelo), resíduos de tinta, resinas e etc	Contaminação do solo e das águas subterrâneas

COV* - compostos orgânicos voláteis
 Fonte: Pacheco (2005) e Ganem (2007)

4.2.4.1 Efluente líquido gerado durante o processo

Os efluentes líquidos são gerados dos banhos e das lavagens que são submetidas às peles. O volume total destes efluentes normalmente são similares ao total de água captada. Porém, em termos de vazões efetivas de geração e de lançamento para fora dos curtumes, estas dependem dos procedimentos operacionais da estação de tratamento de efluentes (ETE) de cada curtume.

Entre as três etapas do processo de curtimento tem-se que a maior parte dos efluentes líquidos gerados é produzida na ribeira com 67,6%, seguido da etapa de curtimento, 21,7 %, e do acabamento, 10,7 % (GANEM, 2007).

De acordo com Pacheco (2005), as principais características desses efluentes por etapa são:

1. **Ribeira** – os efluentes são fortemente alcalinos e esbranquiçadas (cal em excesso), contêm sebo, pêlos, tecido muscular, gordura e sangue, em suspensão. Em solução, sais (principais ânions - sulfeto, sulfato, cloreto; principais cátions - sódio, cálcio, amônio), proteínas e aminoácidos; em menor quantidade, tensoativos (detergentes), aminas e eventualmente alguns conservantes ou biocidas e inseticidas;
2. **Curtimento** – os efluentes contêm principalmente, sal (cloreto de sódio), ácidos minerais (sulfúrico, clorídrico), orgânicos (lático e fórmico), cromo e/ou taninos (orgânicos polifenólicos), proteínas e eventualmente, alguns fungicidas (orgânicos aromáticos), em pequenas quantidades. São águas turvas, de cor verde escura (curtimento ao cromo) ou castanhas (curtimento por taninos), que apresentam pH ácido, podendo ter altas concentrações de DQO e DBO, conforme o curtente utilizado;
3. **Acabamento** - normalmente apresentam certo teor de cromo (do enxugamento e por vezes, do recurtimento), sais diversos (da neutralização), cores diversas, devido aos corantes utilizados (do tingimento), muitos à base de anilina e temperatura mais elevada.

Na Tabela 4-2 apresentam-se alguns valores médios para parâmetros medidos nos efluentes líquidos brutos dos curtumes segundo os seguintes autores: (1) Ferrari Júnior *et al.* (1997) e (2) Pacheco (2005).

Tabela 4- 2 - Caracterização de efluentes líquidos brutos de uma indústria que utiliza o cromo no processo de curtimento

	Autor 1	Autor 2
Parâmetros	(mg.L ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)
Sólidos sedimentáveis	200 - 400	90,0
DQO	2550 – 3300	7250
DBO	100 – 1700	2350
Cromo total (Cr^{3+})	24,2 – 160	94,0
Sulfeto	23 – 240	26,0

Analisando os valores apresentados na Tabela 4-2, pode se dizer que o impacto ambiental potencial dos efluentes líquidos é significativo. Além da carga poluidora em si, se certos cuidados operacionais não forem tomados, os efluentes líquidos dos curtumes que realizam a ribeira podem apresentar problemas de odor devido à formação de gás sulfídrico, proveniente do sulfeto, causando incômodos à população ao redor do curtume.

Se bem projetado e operado, este sistema básico de tratamento (preliminar, primário e secundário) normalmente é capaz de enquadrar os efluentes dos curtumes nos padrões de lançamento estabelecidos pela legislação vigente (Resolução do CONAMA, nº 430/2011).

4.2.4.2 Tecnologias de tratamento dos efluentes líquidos de curtumes

Desde o início da década de 80 que a indústria de curtume se preocupa com o meio ambiente, buscando encontrar alternativas eficazes para o tratamento dos efluentes líquidos, capazes de reduzir as cargas residuais lançadas nos corpos hídricos receptores (MUNIZ *et al.*, 2000).

Os curtumes normalmente possuem estações de tratamento de efluentes (ETE) visando minimizar seus impactos ambientais e atender à legislação vigente.

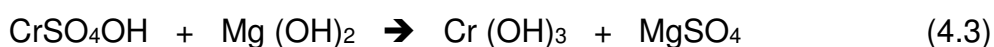
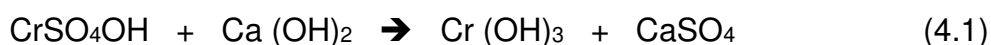
As ETEs têm como objetivo minimizar a carga poluidora contida nos efluentes do processo. Este processo consiste em tratar os efluentes líquidos antes de lançá-los em um corpo hídrico, enquanto que o lodo resultante da sedimentação é desidratado e posteriormente descartado.

Em geral, são realizados três tipos de tratamento: (1) preliminar, (2) primário (físico-químico) e (3) secundário (biológico):

- Preliminar - tem o objetivo de separar do efluente, materiais grosseiros, óleos e graxas, antes do tratamento propriamente dito;
- Primário ou físico-químico - reduz as substâncias tóxicas do efluente bruto, tais como: cromo, sulfeto e matéria orgânica, como também sólidos suspensos;
- Secundário ou biológico - é responsável pela biodegradação da matéria orgânica remanescente do tratamento anterior, além de outros poluentes.

A alta concentração de cromo trivalente no efluente de curtume, exige a remoção do mesmo por meio de sistemas de tratamentos adequados, dentre estes o mais comumente utilizado é o tratamento físico-químico, através da operação de ajuste de pH, coagulação e decantação, onde o cromo trivalente precipita sob a forma de hidróxido de cromo III - $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Durante o processo de precipitação do cromo sob a forma de hidróxido de cromo III, podem ser usados os hidróxidos de cálcio [$\text{Ca}(\text{OH})_2$], de sódio (NaOH) e de amônia (NH_4OH), bem como óxido de magnésio (MgO) e bicarbonato de sódio (NaHCO_3).



Como resultado do tratamento nas ETE's tem-se a presença de elevadas concentrações de cromo no lodo oriundo do sistema de tratamento físico-químico, que é o "lodo primário", inviabilizando qualquer possível utilização do mesmo. Os resultados obtidos por Muniz *et al.*, (2000) mostraram que a concentração de cromo no lodo primário da ETE do CTCC é de $38277,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ de lodo.

No trabalho de Pacheco (2005) são encontrados valores típicos de eficiências para tratamentos de efluentes de curtumes com processamento convencional, desde a pele bruta até o couro acabado. Estes valores são apresentados na Tabela 4-3.

Tabela 4- 3 - Eficiências de alguns tipos de tratamento de efluentes e de suas combinações na remoção de algumas cargas poluentes de curtumes

Parâmetro	DQO		DBO		SS		Cr Total	S ²⁻	N Total	
	%	mg.L ⁻¹	%	mg.L ⁻¹	%	ml.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	%	mg.L ⁻¹
Tratamento preliminar										
Remoção de gordura	20-40									
Oxidação de sulfeto	10							10		
Precipitação de cromo							1-10			
Tratamento primário										
Homogenização + sedimentação	25-35		25-35		50-70		20-30		25-35	
Homogenização + tratamento químico + sedimentação	50-65		50-65		80-90		2-5	2-10	40-50	
Homogenização + tratamento químico + flotação	55-75		55-75		80-95		2-5	2-5	40-50	
Tratamento secundário*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Fonte: Pacheco (2005)

*O tratamento secundário será analisado no tópico seguinte.

Observa-se na Tabela 4-3 que todos os tratamentos citados para a remoção do cromo apresentam a concentração de cromo acima do permitido para lançamento segundo a Resolução do CONAMA nº 430, já citada anteriormente. Portanto, fica comprovado que são necessários tratamentos que consigam remover boa parte do cromo já nos banhos depois do curtimento. Esse cromo removido poderá voltar ao processo para nova betelada de curtimento, reduzindo os custos da empresa com insumos e os impactos ambientais resultantes de seu lançamento no meio ambiente (solo e água, principalmente).

O banho resultante dessa remoção segue para o tratamento nas ETE's para adequá-lo para lançamento.

4.3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A partir da pesquisa em artigos foi possível notar que algumas práticas e tecnologias alternativas menos poluidoras, tais como: reciclagem de banhos residuais, remoção e/ou recuperação ou substituição de insumos químicos podem ser adotadas pelos curtumes visando menor impacto ambiental.

Este tópico tem como foco a remoção e reutilização do cromo trivalente do banho residual de curtimento.

4.3.1 Reciclagem dos banhos residuais do processo de curtimento

A reciclagem dos banhos residuais de curtimento consiste na recuperação dos mesmos para serem reutilizados no curtimento de outros lotes de peles. Essa recuperação se dá por meio da remoção e/ou reutilização do cromo nos banhos residuais, representado assim, vantagem econômica e, ao mesmo tempo, redução na descarga de cromo

Hoje, o cromo trivalente residual é removido dos efluentes durante o tratamento físico-químico convencional, nas operações de ajuste de pH, coagulação e sedimentação. O inconveniente desta operação é a elevada concentração de cromo no lodo precipitado, o que encarece sua disposição final.

Na ausência de tratamento físico-químico para remoção do cromo, este segue para o tratamento biológico, causando desequilíbrio ao processo devido à

toxicidade do cromo aos microrganismos que atuam no sistema de tratamento secundário.

O processo mais adequado para minimizar o lançamento do cromo no meio ambiente é a sua substituição, mesmo que parcial, por outros agentes curtentes de menor impacto ambiental. No entanto, se esta substituição ainda não for viável para o curtume, a reciclagem dos banhos residuais de curtimento é uma alternativa importante e interessante.

Para exemplificar, na Tabela 4-4 apresentam-se alguns resultados obtidos com a implantação da reciclagem de banhos de caleiro (etapa da ribeira) e de curtimento, onde se vê claramente a redução na geração de cargas poluidoras.

Tabela 4- 4 - Comparação de alguns parâmetros de efluentes brutos de curtumes, após peneiramento, com e sem reciclagem de banhos de caleiro e de curtimento (com cromo)

Parâmetros	Efluentes sem reciclagem	Efluentes com reciclagem
Ph	8,6	7,5
Sólidos sedimentáveis	90 ml.L ⁻¹	21 ml.L ⁻¹
DQO	7250 mg.L ⁻¹	4000 mg.L ⁻¹
DBO	2350 mg.L ⁻¹	1800 mg.L ⁻¹
Cromo Total (Cr^{3+})	94,0 mg.L ⁻¹	15,0 mg.L ⁻¹
Sulfeto	26,0 mg.L ⁻¹	10,0 mg.L ⁻¹

Fonte: Class e Maia (1994) e Pacheco (2005)

Embora seja visível que as concentrações tenham sido reduzidas, avaliando especificamente o cromo total (Cr^{3+}), nota-se que esta ainda se encontra muito acima do permitido pela legislação ambiental brasileira, logo, com a utilização da tecnologia eletroquímica para remover e possibilitar a utilização do cromo, espera-se que estas concentrações se reduzam mais ainda e assim sejam lançadas ao meio ambiente sem “prejuízo” ao mesmo.

O conjunto proposto para reciclar os banhos residuais junto com a remoção e recuperação do cromo trivalente oferece como vantagens:

- Economia de sais de cromo e de outros produtos químicos;

- Redução de cromo e de sais nos efluentes;
- Economia de água;
- Redução do volume dos efluentes;
- Redução da quantidade de resíduos mais impactantes (com alto teor de cromo), como os lodos da ETE, com consequente redução de custos de tratamento e disposição de efluentes líquidos e resíduos sólidos;
- Redução ou minimização dos impactos ambientais.

4.3.2 Remoção do cromo dos banhos residuas por eletrodeposição

A remoção de metais pesados, a exemplo do cromo, por eletroquímica, é praticada na forma de eletrometalurgia desde o século XVII na Europa.

A redução de íons metálicos tem sido explorada em diversos processos eletroquímicos relacionados com a produção industrial de metais e com o tratamento de superfícies. Os casos mais importantes são a extração de elementos metálicos a partir de seus minérios naturais, sua purificação após a redissolução e a decoração ou a proteção de peças metálicas quanto à corrosão, por recobrimento com elementos mais nobres (COSTA, 2005).

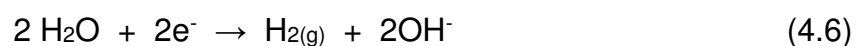
O mecanismo é muito simples, basicamente uma deposição catódica, conforme a Equação 4.4



Assim, a Equação 4.4 para o cromo trivalente é



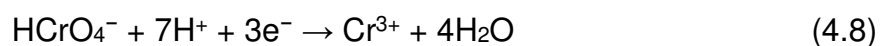
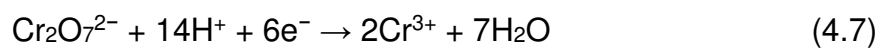
Paralelamente ocorre a formação do gás hidrogênio pela quebra da molécula da água (Equação 4.6):



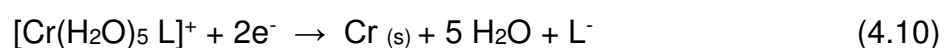
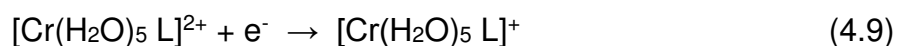
De acordo com Chen (2004), entre as técnicas eletroquímicas para tratamento de efluentes, a eletrodeposição de metais é a mais eficaz na remoção de metais, por ser considerada uma tecnologia estável.

Muitos pesquisadores vêm desenvolvendo estudos voltados para a questão da eletrodeposição do cromo trivalente (com posterior remoção), associados a diferentes tipos de eletrólitos e à influência de parâmetros como: concentração do cromo, temperatura, densidade de corrente e pH do eletrólito, conforme a seguir:

- Liu *et al.*, (2011) removeu Cr (VI) e Cr (III) de uma solução contendo Na_2SO_4 , H_2SO_4 , $NaOH$, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $NaNO_2$ e uréia, utilizando eletrodos em aço inoxidável revestido com nanotubos de carbono. Os parâmetros estudados foram: pH da solução e potencial e concentração do eletrólito, afim de encontrar a condição ótima de remoção de cromo. Eles concluíram que a condição ótima de remoção é: pH = 4, potencial = 2,5 V e concentração de 10 mg.L^{-1} . Nestas condições, foi obtida 92,3 % na remoção de Cr (VI) e 94,9 % para o Cr (III).



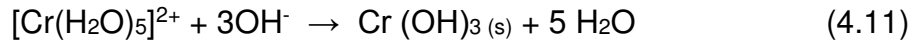
- Song e Chin (2002), estudaram a eletrodeposição na presença de agentes complementares: formiato de amônia e acetato de sódio. Os resultados indicaram que o mecanismo de eletrodeposição se apresenta em duas etapas:



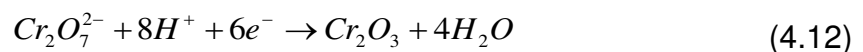
Em que:

L é o ligante [formiato]⁻ ou [acetato]

Devido a produção do hidrogênio, o pH da solução próximo ao cátodo é alcalina, ou seja, diferente do pH ácido que ocorre no seio da solução, ocorrendo assim uma precipitação do cromo na forma de hidróxido proveniente da sua forma complexa de cromo:



- No trabalho de Sirajuddin *et al.*, (2007), o efluente de curtume (em 100 ml foi diluído 300 mg.L⁻¹ de íons cromo presente neste efluente) foi submetido a uma eletrólise com uma célula com dois eletrodos planos sob agitação. Foram testadas várias combinações de eletrodos que permitissem uma ótima remoção de cromo na forma de Cr(OH)₃ e/ou Na₂Cr₂O₇ no cátodo e ânodo, respectivamente. Eles obtiveram uma remoção de 99 % com 2 horas de eletrólise num potencial de 1 V, pH igual a 5 e agitação de 500 rpm, usando chumbo como ânodo e cobre como cátodo.
- No trabalho de Rana *et al.*, (2004), foi estudado a viabilidade do tratamento eletroquímico na remoção de íons de cromo a partir de águas residuárias industriais por meio de eletrodos de aerogel de carbono. As variáveis de estudo foram pH, entre 2 e 7, concentração da solução de 2 e 8 mg. L⁻¹, e carga entre 0,3 e 1,3 A.h. O ponto ótimo de remoção foi de 98,5% sob carga de 0,8 A.h e pH = 2. O mecanismo de remoção ocorreu segundo:



- Costa (2005) obteve no domínio de trabalho estudado, uma melhor remoção do cromo (34,34 %) para a vazão volumétrica de 500 L.h⁻¹, densidade de corrente de 200 A.m⁻² e tempo de operação do reator de 4 h, para um volume de tratamento de 8 litros. Propondo-se o modelo estatístico:

$$Rc = 20,918 + 2,115.j + 7,00.t + 1,51.Q_v.t + 2,43.Q_v.j.t \quad (4.13)$$

Em que:

R_c é a taxa de remoção de cromo (%);

Q_v é a vazão volumétrica ($L \cdot h^{-1}$);

j é a densidade de corrente ($A \cdot m^{-2}$);

t é o tempo de operação do reator (h).

- Hunsom *et al.*, (2005) estudaram a remoção dos íons de cobre, cromo e níquel de um efluente industrial diluído num reator de membrana, com capacidade para 1,0 L, com elétrodos planos, uma placa de aço inoxidável como cátodo e o ânodo de DSA[®], ambos com 0,011 m² de área geométrica. A vazão de alimentação do eletrólito foi mantida constante e igual a 0,421 L.min⁻¹ e pH constante igual a 1,0. As densidades de corrente aplicada foram entre 10 e 90 A.m⁻². As concentrações iniciais destes metais foram: Cu²⁺ = 932 ppm, Cr⁶⁺ = 964 ppm e Ni²⁺ = 468 ppm. Estes pesquisadores obtiveram mais de 99 % de redução do metal, sendo as concentrações finais de cobre, cromo e níquel, iguais a 0,10-0,13, 0,19-0,20 e 0,05-0,13 ppm, respectivamente e 12 horas de operação.

4.3.3 Modo de operação do reator eletroquímico para eletrodeposição

Os reatores são classificados segundo o tipo de operação em: contínuos, semicontínuos e de batelada, e segundo o tipo ou modelo: batelada (*Simple Bath Reactor* – SBR), tubular (*Plug Flow Reactor* – PFR) e de mistura perfeita (*Continuously Stirred Tank Reactor* - CSTR).

A recuperação eletrolítica de metais, a partir de soluções diluídas, ocorre em reatores eletroquímicos onde a solução eletrolítica é continuamente reciclada no reator eletroquímico que funciona em circuito fechado, logo a concentração de deposição/precipitação do metal que reage sobre o eletrodo evolui com o tempo.

Segundo os estudos de Legrand (1983), o modelo do processo de eletrodeposição do cromo para o sistema estudado neste trabalho é definido pelo esquema mostrado na Figura 4-4:

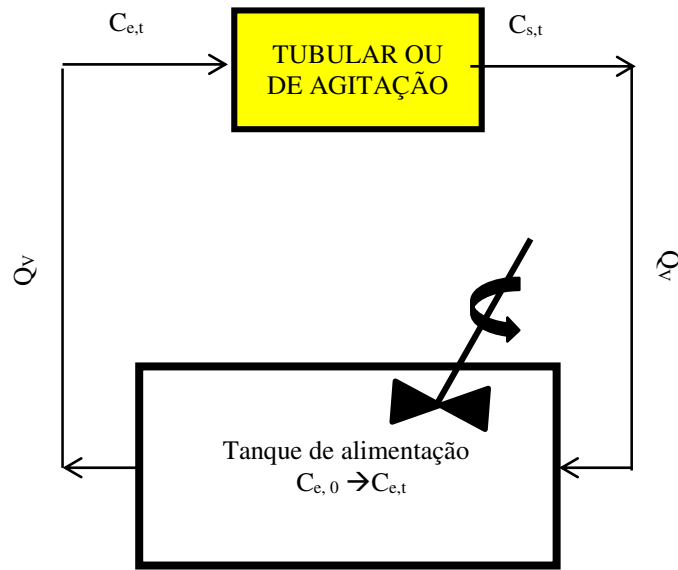


Figura 4- 4 – Esquema de recirculação do eletrólito em um reator eletroquímico

4.3.3.1 Taxa de conversão em reatores eletroquímicos

A performance de determinado projeto de reator eletroquímico pode ser expressa na mudança de concentração que ocorre dentro do reator (reator de batelada) ou através dele (reator de fluxo contínuo). A massa final de reagente, $m(t)$ é relacionada com a massa inicial, $m(0)$, por meio da taxa de conversão, X_A . Esta taxa indica a quantidade de reagente que foi removida ou transformada num determinado tempo e é definida como sendo:

$$X_A = \frac{m(0) - m(t)}{m(0)} = 1 - \frac{m(t)}{m(0)} \quad (4.13)$$

Em que:

X_A é a fração de conversão do reagente A;

$m(0)$ é a massa do reagente A no tempo zero;

$m(t)$ é a massa do reagente A no tempo t.

Como o volume do eletrólito é constante, é possível reescrever a Equação 4.13 em termos da concentração do reagente no tempo zero, $C(0)$, e no tempo t , $C(t)$:

$$X_A = \frac{C(0) - C(t)}{C(0)} = 1 - \frac{C(t)}{C(0)} \quad (4.14)$$

Em que:

$C(0)$ é a concentração do reagente A no tempo zero;

$C(t)$ é a concentração do reagente A no tempo t .

Para um reator de fluxo contínuo:

$$X_A = \frac{C(e) - C(s)}{C(e)} = 1 - \frac{C(s)}{C(e)} \quad (4.15)$$

Em que:

$C(e)$ é a concentração na entrada do reator;

$C(s)$ é a concentração na saída do reator.

A taxa de conversão num reator está relacionada com os parâmetros operacionais a partir da realização de um balanço de massa ao longo do reator. Esta abordagem leva a equações características de *design* para determinado tipo de reator e modo de operação.

Walsh (1993) afirma que a conversão máxima ocorre quando o transporte de massa é de controle convectivo-difusivo. Assim, as equações de projeto são desenvolvidas com relação a taxa de conversão (X) e o coeficiente médio de transferência de massa (\bar{k}_d).

O balanço de massa para o reagente removido por eletrólise é:

$$\text{Entrada} - \text{Saída} = \text{Reage}$$

$$Q_v \cdot C(e) - Q_v \cdot C(s) = \frac{I}{n \cdot F} \quad (4.16)$$

$$\Delta C = C(e) - C(s) = \frac{I}{n \cdot F \cdot Q_v} \quad (4.17)$$

Em que:

$C(e)$ é a concentração do reagente na entrada do reator;

$C(s)$ é a concentração do reagente na saída do reator;

n é o número de elétrons envolvidos;

F é a constante de Faraday.

A concentração do reagente de um reator de película descendente diminui continuamente ao longo do comprimento “x” do eletrodo com relação ao valor inicial da concentração na entrada do reator ($C(e)$) em $x = 0$, portanto este reator se assemelha ao modo de operação de um reator do tipo tubular. Na Figura 3-5 (A) mostra-se o esquema deste tipo de reator e a Figura 3-5 (B) o perfil de concentração.

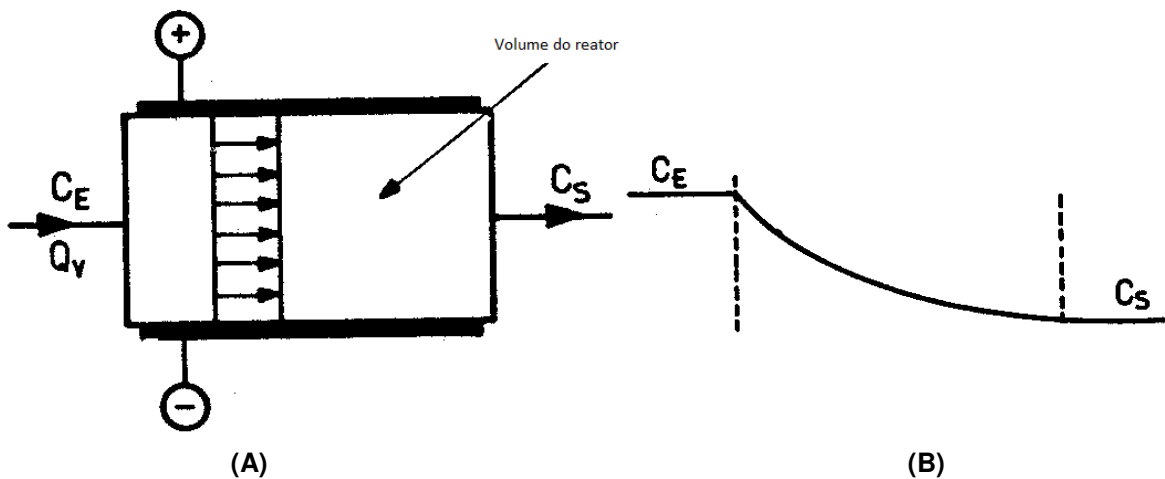


Figura 4- 5 – (A) Esquema de um reator eletroquímico do tipo tubular e (B) Perfil de concentração (Coeuret e Storck, 1984)

A corrente total que passa no eletrodo é:

$$I = \int_0^x I(x) dx \quad (4.18)$$

Se em todo o eletrodo ocorrer reação, a transferência de massa é controlada via convecção-difusão, assim a densidade de corrente é dada por:

$$j(x) = j(L) = \frac{I_L}{A} \quad (4.19)$$

$$j(x) = n.F.\bar{k}_d.C(x) \quad (4.20)$$

Em que:

$j(x)$ é a densidade de corrente na distância “x” da entrada do reator;

$j(L)$ é a densidade de corrente em $x = L$;

I_L é a intensidade de corrente em $x = L$;

A é a área do eletrodo;

\bar{k}_d é o coeficiente médio de transferência de massa;

$C(x)$ é a concentração obtida na distância “x” da entrada do reator.

Com base na Equação 4.17, o gradiente da concentração do reagente é descrito como:

$$-\frac{dC(x)}{dx} = \frac{I(x)A^*}{n.F.Q_v} \quad (4.21)$$

Em que:

A^* é a área do eletrodo pelo comprimento do reator.

Substituindo $I(x)$ por I_L dada na Equação 4.20:

$$-\frac{dC(x)}{dx} = \frac{\bar{k}_d.A^*}{Q_v} C(x) \quad (4.22)$$

Integrando de $x = \text{entrada (e)}$ a $x = \text{saída (s)}$ tem-se:

$$C(s) = C(e) \exp\left(-\frac{\bar{k}_d A}{Q_v}\right) \quad (4.23)$$

$$C(e) - C(s) = \exp\left(-\frac{\bar{k}_d A}{Q_v}\right) \quad (4.24)$$

Em que:

A é dada por $A^* . L$.

A taxa de conversão para um reator tubular sem reciclo de eletrólito é dado via as Equações 4.15 e 4.24:

$$X_A^{tub} = 1 - \exp\left(-\frac{\bar{k}_d A}{Q_v}\right) \quad (4.25)$$

Com reciclo de eletrólito a concentração na entrada do reator varia com o tempo e o balanço de massa pode ser realizado dentro do tanque ou do reator, segundo a Equação 4.26:

$$V_T \frac{dC(e)}{dt} = Q_v C(s) - Q_v C(e) \quad (4.26)$$

Em que:

V_T é o volume do eletrólito no tanque.

Substituindo a $C(s)$ da Equação 4.24 na Equação 4.26, tem-se:

$$\frac{dC(e)}{dt} = \frac{-Q_v C(e)}{V_T} \left[1 - \exp\left(-\frac{\bar{k}_d A}{Q_v}\right) \right] \quad (4.27)$$

Sabendo que o tempo de residência no tanque é:

$$\tau_T = \frac{V_T}{Q_v} \quad (4.28)$$

Em que:

τ_T é o volume do eletrólito no tanque.

Reescrevendo a Equação 4.27, tem-se:

$$\frac{dC(e)}{dt} = \frac{-1}{\tau_T} C(e) \left[1 - \exp\left(-\frac{\bar{k}_d \cdot A}{Q_v}\right) \right] \quad (4.29)$$

Integrando nos limites de 0 a t, tem-se:

$$C(e, t) = C(e, 0) \exp\left\{ \frac{-t}{\tau_T} \left[1 - \exp\left(-\frac{\bar{k}_d \cdot A}{Q_v}\right) \right] \right\} \quad (4.30)$$

Substituindo agora a Equação 4.25 em 4.30:

$$C(e, t) = C(e, 0) \exp\left\{ \frac{-t}{\tau_T} [X_A] \right\} \quad (4.31)$$

Semelhante à Equação 4.15, a taxa de conversão para um reator tubular com reciclo é definida como:

$$X_{A,t}^{tub} = 1 - \frac{C(e, t)}{C(e, 0)} \quad (4.32)$$

Substituindo a Equação 4.31 em 4.32, a taxa de conversão para um reator tubular com reciclo será:

$$X_{A,t}^{tub} = 1 - \exp\left\{\frac{-t}{\tau_T} [X_A^{tub}]\right\} \quad (4.33)$$

OU

$$X_{A,t}^{tub} = 1 - \exp\left\{\frac{-t}{\tau_T} \left[1 - \exp\left(\frac{-\bar{k}_d \cdot A}{Q_v}\right)\right]\right\} \quad (4.34)$$

4.3.3.2 Indicadores de performance de reatores eletroquímicos

As equações ou indicadores de performance são critérios que caracterizam e indicam a rentabilidade de um reator para determinado processo. Os principais indicadores estudados neste trabalho foram:

- a. Rendimento faradáico;
- b. Produtividade específica;
- c. Velocidade espacial normalizada.

4.3.3.2.1 Rendimento faradáico

Em um processo potenciostático, trabalha-se na densidade de corrente limite. No processo galvanostático, a densidade de corrente que se opera é maior que i_L , ocorrendo assim reações paralelas, como evolução de H_2 , diminuindo assim a eficiência faradáica (COEURET e STORCK, 1984). Logo, o rendimento faradáico mostra qual o percentual de corrente que está sendo utilizada na reação principal do processo, no caso desse trabalho, a reação principal é a eletrodeposição de cromo.

$$RF(t) = \frac{\text{Massa do metal } (M_t) \text{ removida em t}}{\text{Massa teórica } (M_{teo}) \text{ assumindo uma eficiência de 100\%}} \quad (4.35)$$

A Lei de Faraday permite determinar a massa de um metal teoricamente depositada, e essa massa teórica (M_{teo}) corresponde a um rendimento de 100 %:

$$M_{teo} = \frac{M_{mol} \cdot I \cdot t}{n \cdot F} \quad (4.36)$$

Em que:

M_{teo} é a massa teórica depositada;

M_{mol} é a Massa molar, $g \cdot mol^{-1}$

A massa depositada num intervalo de tempo (M_T) é determinada a partir da diferença de concentração molar ($C_{inicial} - C_{final}$) entre o tempo 0 e t considerado. Considerando o volume de solução a ser tratado,

$$M_T = M_{mol} \cdot V_T \cdot (C_{inicial} - C_{final}) \quad (4.37)$$

Substituindo as Equações 4.36 e 4.37 em 4.35:

$$RF = \frac{V_T \cdot (C_{inicial} - C_{final}) \cdot n \cdot F}{I \cdot t} \quad (4.38)$$

Em que:

RF é o rendimento faradáico (%);

I é a intensidade de corrente aplicada (A);

$C_{inicial}$ é a concentração do metal inicial na eletrólise ($mol \cdot L^{-1}$);

C_{final} é a concentração do metal final na eletrólise ($mol \cdot L^{-1}$);

V_T é o volume do eletrólito a ser tratado (L);

t é o tempo de eletrólise (s)

Segundo Legrand (1983), o rendimento faradáico decai rapidamente durante as primeiras horas do processo e quando estabilizado esse decaimento fica regular, praticamente linear em função do tempo.

4.3.3.2 Produtividade específica

O parâmetro da produtividade específica, segundo Coeuret (1984), define a quantidade de massa produzida ou transformada por unidade de tempo e volume de célula, representando assim produtividade/investimento. Por definição a produtividade específica é dada por:

$$P = \frac{kg}{s.m^3(reator)} = Q_v.M_{mol} \frac{C(e) - C(s)}{V_R} \quad (4.39)$$

Em que:

P é a produtividade específica ($kg.m^{-3}.s^{-1}$);

V_R é o volume do reator (m^3).

Q_v é a vazão de alimentação ($m^3.s^{-1}$);

$C(e)$ é a concentração da espécie (metal) na entrada do reator ($g.m^{-3}$);

$C(s)$ é a concentração da espécie (metal) na saída do reator ($g.m^{-3}$);

4.3.3.2.3 Velocidade espacial normalizada

Kreysa (1981) definiu a partir da produtividade específica, um critério que permite classificar as células de tratamento de soluções diluídas. Este critério é a velocidade espacial normalizada (v_{en}) que exprime a capacidade de tratamento do reator expressa em litros de solução por volume do reator, no qual a concentração de impurezas pode ser reduzida de 90% da concentração inicial durante uma hora num reator de um litro. É expressa como:

$$v_{en} = \frac{3600 \cdot I \cdot \eta_{inst}}{(C(e) - C(s)) \cdot V_R \cdot n \cdot F} \cdot \log\left(\frac{C(e)}{C(s)}\right) \quad (4.40)$$

Em que:

v_{en} é a velocidade espacial normalizada (h^{-1});

V_R é o volume do reator (L);

I é a intensidade de corrente aplicada (A);

η_{inst} é o rendimento da corrente;

$C(e)$ é a concentração da espécie (metal) na entrada do reator (mol.L);

$C(s)$ é a concentração da espécie (metal) na saída do reator (mol.L);

n é o número de elétrons envolvidos na reação;

F é a constante de Faraday (96500 C/eq).

Segundo Legrand (1983), o rendimento instantâneo da corrente quando esta é maior que a corrente limite (caso deste trabalho) é definido como:

$$\eta_{inst} = \frac{I_L(t)}{I} = \frac{n \cdot F \cdot \bar{k}_d \cdot A \cdot [C(s)](t)}{I} \quad (4.41)$$

Em que:

η_{inst} é o rendimento da corrente;

A é a área total dos eletrodos (m^2).

O critério de velocidade espacial normalizada é interessante, porque pode ser aplicável a qualquer tratamento de soluções diluídas; por outro lado, quando aplicado a processos eletroquímicos deve-se levar em conta a densidade de corrente e por conseguinte o tempo necessário para se obter uma dada recuperação.

4.4 MATERIAL E METODOLOGIA

Nesta etapa serão apresentados o sistema experimental e a metodologia utilizados para avaliar o desempenho do reator estudado no tratamento do efluente sintético, visando a remoção de cromo de acordo com o trabalho de Costa (2005).

4.4.1 Sistema experimental para remoção de cromo

Na Figura 4-6 mostra-se a fotografia do esquema do sistema experimental, onde o efluente sintético que se encontra no tanque de alimentação em amianto, com capacidade para 40 litros, é fornecido por uma bomba centrífuga de 0,5 Hp (modelo 56 08/00 40121404.085-3118B, marca KOHLBACH®) para o reator eletroquímico de fluxo descendente (REFD). A corrente aplicada é fornecida por uma fonte CA-CC (modelo TCA 30-30BR1A, marca TECTROL®).

As dimensões do reator de película descendente e dos eletrodos utilizados são as mesmas já mencionadas no Capítulo 2 (Seção 2.3).

A operação do reator constitui-se na recirculação contínua do eletrólito no reator, onde a corrente aplicada aos eletrodos conduz a uma redução progressiva do cromo presente no eletrólito, a partir do processo de precipitação/deposição.

A densidade de corrente aplicada ao cátodo em cada batelada foi mantida constante (que corresponde ao funcionamento na prática industrial – controle galvanostático) por uma alimentação estabilizada por uma fonte.

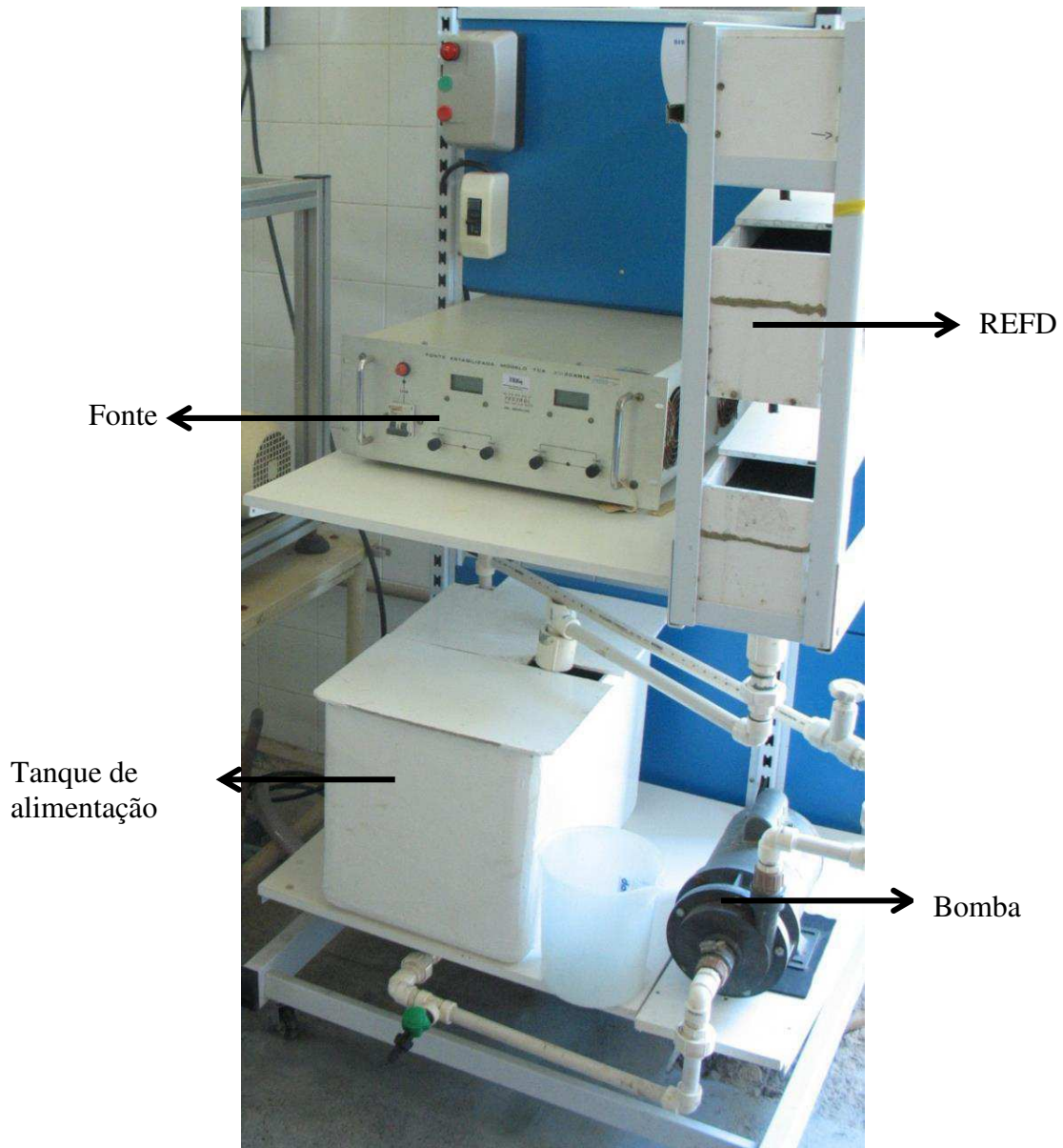


Figura 4- 6 – Sistema experimental para remoção do íon Cr^{3+}

4.4.2 Efluente sintético

Com base no trabalho de Costa (2005), a composição do efluente sintético foi a seguinte:

- 4% de cloreto de sódio (NaCl);
- 0,15% de ácido fórmico (CH_2O_2);
- 0,45% de ácido sulfúrico (H_2SO_4);
- 1,8% de bicarbonato de sódio (NaHCO_2);

- 0,01% de fungicida (BUSAN 1116);
- 12,5 g de sulfato monobásico de cromo (CrOHSO_4) por litro de eletrólito.

A quantidade de sulfato monobásico de cromo foi calculada considerando que deveria se ter um banho sintetizado com $3,0 \text{ g.L}^{-1}$ de cromo. Na sua composição o produto comercial apresenta 26% de pureza. O pH do banho eletrolítico foi ajustado com ácido sulfúrico durante a preparação, de acordo com o processo industrial. O pH desejado do banho eletrolítico foi controlado em uma faixa de 3,8 - 4,0.

Para a preparação do efluente sintético, todos os reagentes foram colocadas num reservatório, em seguida, adicionou-se um certo volume de água e previamente agitados (manualmente), até que toda a massa de reagente fosse diluída. Com todos os reagentes diluídos, a solução foi transferida para o tanque de alimentação e completada com água até a marca de 40 L.

Na Figura 4-7 apresenta-se fotografia do tanque de alimentação já com o efluente sintético preparado.



Figura 4- 7 – Tanque de alimentação com o efluente sintético

A seguir são apresentadas as principais reações eletroquímicas devido a decomposição eletrolítica da água, cloreto e redução do cromo.



Foram observadas no trabalho de Costa (2005) outras possíveis reações de precipitação do cromo na superfície do eletrodo, como ilustrado na Figura 4-8.

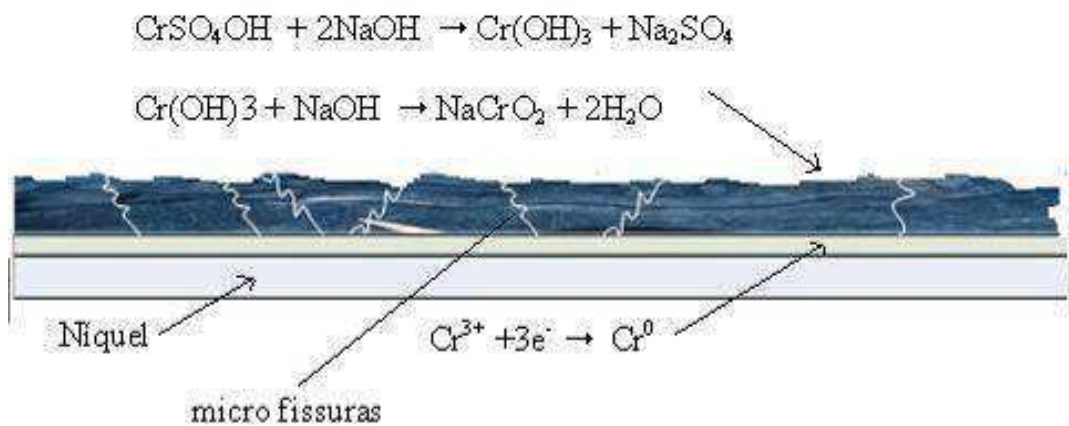


Figura 4- 8 – Outras possíveis reações de precipitação do cromo na superfície do eletrodo (Costa, 2005)

4.4.3 Parâmetros de operação do experimento

O experimento foi realizado com os seguintes parâmetros operacionais:

- Vazões volumétricas do efluente sintético: 300, 340, 380 e 420 L.h⁻¹;
- Tempo de funcionamento de 2 horas;
- Densidade de corrente catódica de 50, 100 e 150 A.m⁻²;
- Densidade máxima de corrente anódica de 2,63 kA.m⁻².

As vazões volumétricas de alimentação foram escolhidas dentre as que melhor formaram a película, ou seja, onde a vazão cobriu todo o cátodo e à medida que fosse aumentando não encobrisse o ânodo.

As amostras de 30 mL, do início e do final da eletrólise, foram coletadas dentro do tanque de alimentação e determinadas por absorção atômica, realizadas no Laboratório de Estudos Ambientais (LEAmb) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) – Campus Recife.

A eficiência de remoção do cromo foi determinada a partir das concentrações iniciais e finais obtidas após realização dos ensaios eletroquímicos, segundo a Equação (4.49):

$$X^{\text{exp}} = \frac{C_{\text{inicial}} - C_{\text{final}}}{C_{\text{inicial}}} \cdot 100 \quad (4.49)$$

4.5 ANÁLISE DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados nessa parte do trabalho tratam da remoção de cromo obtida experimentalmente e da avaliação do desempenho do reator de película descendente com base nos indicadores de performance.

4.5.1 Eficiência na remoção de cromo

Na Tabela 4-5 são apresentadas as concentrações iniciais, finais e eficiência de remoção do cromo (ou taxa de conversão) para cada vazão de alimentação e densidade de corrente de trabalho obtidas numa eletrólise de 2,0 horas.

Tabela 4- 5 - Concentrações iniciais, finais e eficiência de remoção do cromo para cada densidade de corrente aplicada

	j (A.m ⁻²)	$C_{inicial}$ (ppm)	C_{final} (ppm)	X^{exp}
$Q_v = 300$ (L.h ⁻¹)	50	3021	2932	2,95
	100	3075	2916	5,17
	150	3050	2824	7,41
$Q_v = 340$ (L.h ⁻¹)	50	2932	2763	5,76
	100	2916	2703	7,30
	150	2824	2515	10,94
$Q_v = 380$ (L.h ⁻¹)	50	2763	2588	6,33
	100	2703	2453	9,25
	150	2515	2106	16,26
$Q_v = 420$ (L.h ⁻¹)	50	2588	2284	11,75
	100	2453	2066	15,77
	150	2132	1465	31,28

De acordo com a Tabela 4-5, a máxima eficiência na remoção do cromo obtida foi de 31,28 % nas condições de operação: $Q_v = 420$ L.h⁻¹ e $j = 150$ A.m⁻².

Na Figura 4-9 (A) mostra-se o cátodo antes da eletrólise e a Figura 4-9 (B) depois de 2 horas, onde se pode verificar a camada de depósito formado devido a deposição dos compostos de cromo.

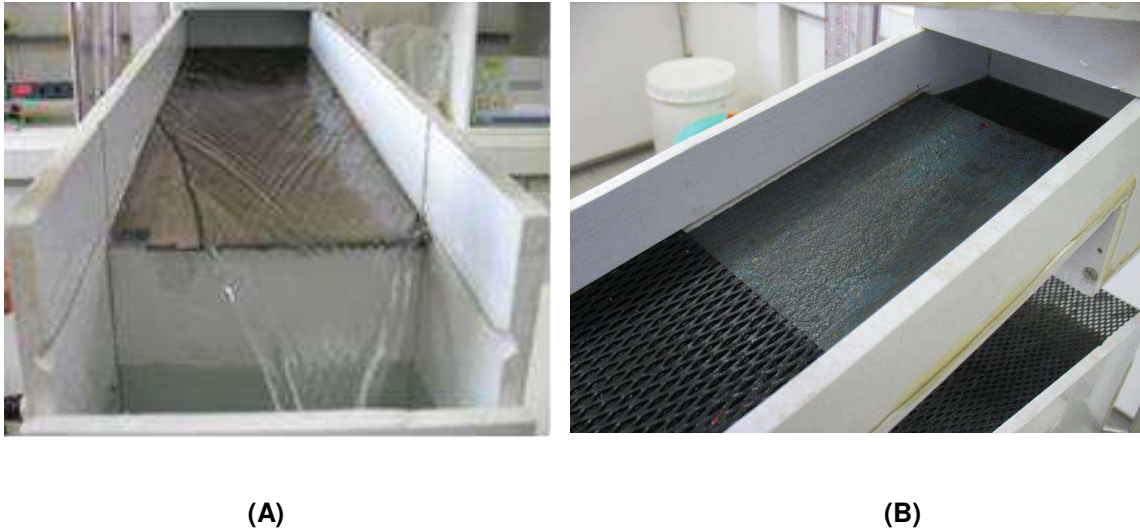


Figura 4- 9 - (A) cátodo antes da eletrólise e (B) depois, já com a camada de depósito formado

Na Figura 4-10 é apresentada a eficiência de remoção do cromo em função da vazão de alimentação nas três densidades de corrente aplicadas.

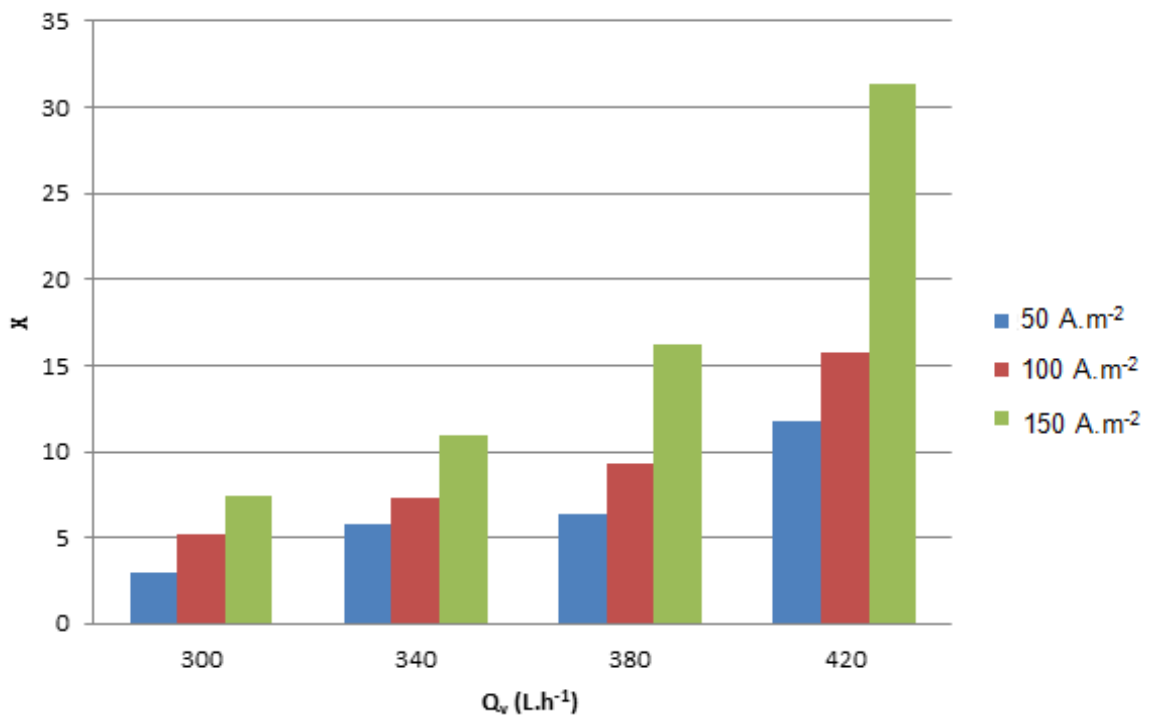


Figura 4- 10 - Comportamento da eficiência de remoção de cromo em função da vazão de alimentação para as três densidades de corrente numa eletrólise de 2 horas

Analisando a Figura 4-10 observa-se que nas três densidades de corrente trabalhadas ocorreu um aumento na eficiência de remoção de cromo.

Sabe-se que o aumento da vazão de alimentação favorece o aumento do coeficiente médio de transferência de massa (Figuras 2-10 e 2-11) ou mantém constante (Figura 2-12), para isso é necessário uma película uniforme e um bom contato do eletrólito com o ânodo.

Contudo, nota-se que na vazão de alimentação de 300 L.h^{-1} os valores da eficiência de remoção do cromo apresentaram menor variação em relação aos demais valores de vazão, não apresentando grande influência da densidade de corrente. Isto pode ser devido a má formação da película na passagem do eletrólito, permitindo que nem toda área ativa do cátodo seja utilizada, apesar do aumento da densidade de corrente.

É também observado que, à medida que a vazão de alimentação aumenta, ocorre um aumento gradativo na remoção de cromo, devido à formação de uma película mais uniforme e um melhor contato do eletrólito com o eletrodo.

Na Figura 4-11 é apresentado o comportamento da eficiência na remoção de cromo em função da densidade de corrente.

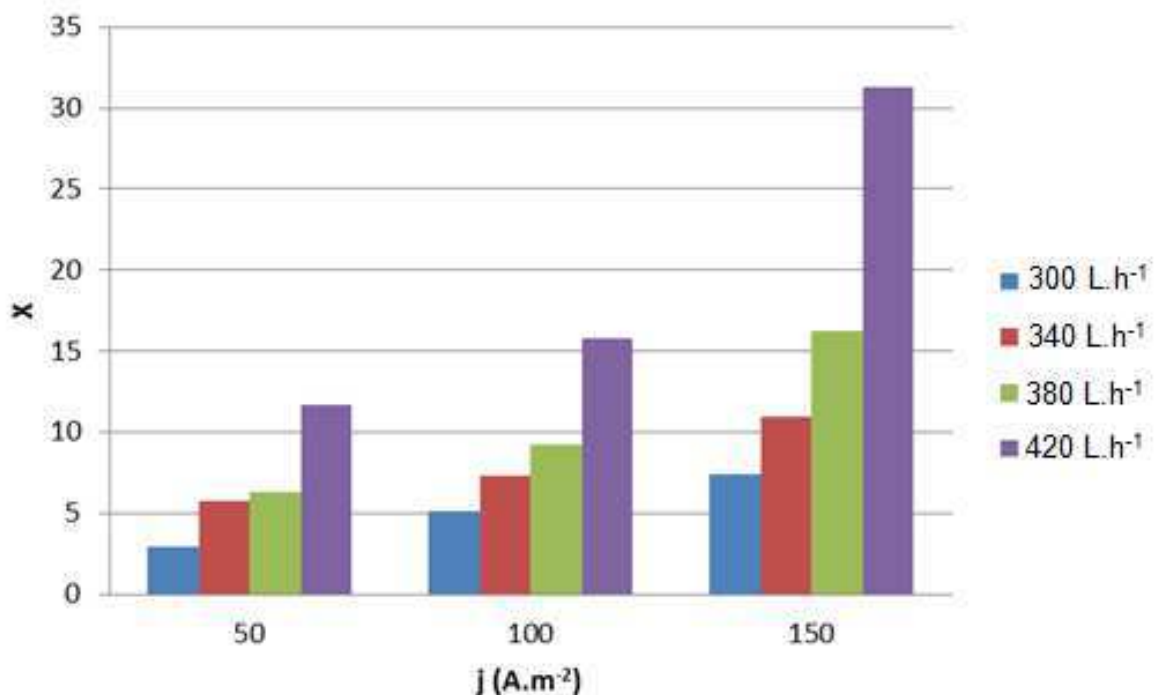


Figura 4- 11 - Comportamento da eficiência de remoção de cromo em função da densidade de corrente para as diferentes vazões de alimentação estudadas numa eletrólise de 2 horas

O aumento da densidade de corrente propicia um aumento das reações eletroquímicas devido à decomposição eletrolítica da água, cloreto e redução do

cromo (Equações 4-45, 4-46, 4-47 e 4-48), bem como às outras possíveis reações de precipitação do cromo (Figura 4-8). Assim, espera-se que o aumento nesse parâmetro, juntamente com o aumento da vazão de alimentação, favoreça de maneira positiva a remoção de cromo do eletrólito.

Analisando a Figura 4-11, observa-se que as densidades de corrente de 50 e 100 $A.m^{-2}$ apresentaram perfis e valores próximos, sendo estes um pouco maior na de 100 $A.m^{-2}$. Porém, na densidade de corrente de 150 $A.m^{-2}$ esse aumento é bem mais acentuado, provavelmente devido ao fato que nesta densidade de corrente, além de favorecer reações paralelas, o aumento da vazão de alimentação aumenta a força de arraste que o eletrólito exerce sobre as camadas de cromo depositadas, o que aumenta a área ativa dos eletrodos.

Neste caso, à medida que o eletrólito escoar sob o cátodo, ele arrasta parte dos compostos de cromo depositados, principalmente os compostos depositados pela via química (óxidos e cromatos) por serem menos aderentes que o cromo metálico depositado eletroquimicamente, renovando assim a superfície do eletrodo. Desta forma, óxidos e cromatos ficam depositados em áreas mortas do tanque de alimentação, bem como nos reservatórios de entrada e saída de cada reator. A dissolução destes compostos não é suficiente para regenerar todo o cromo depositado. Como resultado tem-se um aumento da taxa de remoção do cromo.

Considerando, os valores obtidos para a eficiência na remoção de cromo (Tabela 4-5) para a densidade de corrente de 150 $A.m^{-2}$, na qual foi obtida as maiores eficiências, tem-se que a variação entre a eficiência máxima e mínima é 23,87 %. Já quando analisa-se a variação entre as três densidades na máxima vazão de alimentação (420 $L.h^{-1}$) esse valor passa a ser 19,53 %. Com base nisso e nas discussões anteriores, pode-se dizer que a vazão de alimentação é a variável que mais influencia neste estudo, pois o aumento dessa variável apresenta maior variação na remoção de cromo do que a obtida quando aumenta-se a densidade de corrente, fixando determinada vazão de alimentação.

Calculando a taxa de conversão teórica por meio da Equação 4-34, vê-se que ela é função do coeficiente médio de transferência de massa (\bar{k}_d), já calculados no Capítulo 2. Porém, estes foram calculados em relação a outros

valores de vazão de alimentação (100, 160, 220, 280, 340 e 400 $L.h^{-1}$). Assim, se faz necessário recalculá-los nas vazões de 300, 340, 380 e 420 $L.h^{-1}$.

Os novos valores do \bar{k}_d foram calculados pelo modelo obtido na modelagem matemática (Equação 3.14 do Capítulo 3) e apresentados na Tabela 4-6 juntamente com a taxa de conversão teórica correspondente a um reator que opera segundo o modelo tubular.

Tabela 4- 6 - Novos valores do coeficiente médio de transferência de massa e as taxas de conversão teóricas para um reator do tipo tubular

Q_v ($m^3.s^{-1}$)	\bar{k}_d ($m.s^{-1}$)	X^{tub}
$8,33 \times 10^{-5}$	$3,26 \times 10^{-7}$	10,68
$9,44 \times 10^{-5}$	$3,46 \times 10^{-7}$	11,29
$1,06 \times 10^{-4}$	$3,66 \times 10^{-7}$	11,90
$1,17 \times 10^{-4}$	$3,84 \times 10^{-7}$	12,45

Os valores das taxas de conversão teóricas, apresentadas na Tabela 4-6, em função da vazão de alimentação, são mostrados na Figura 4-12.

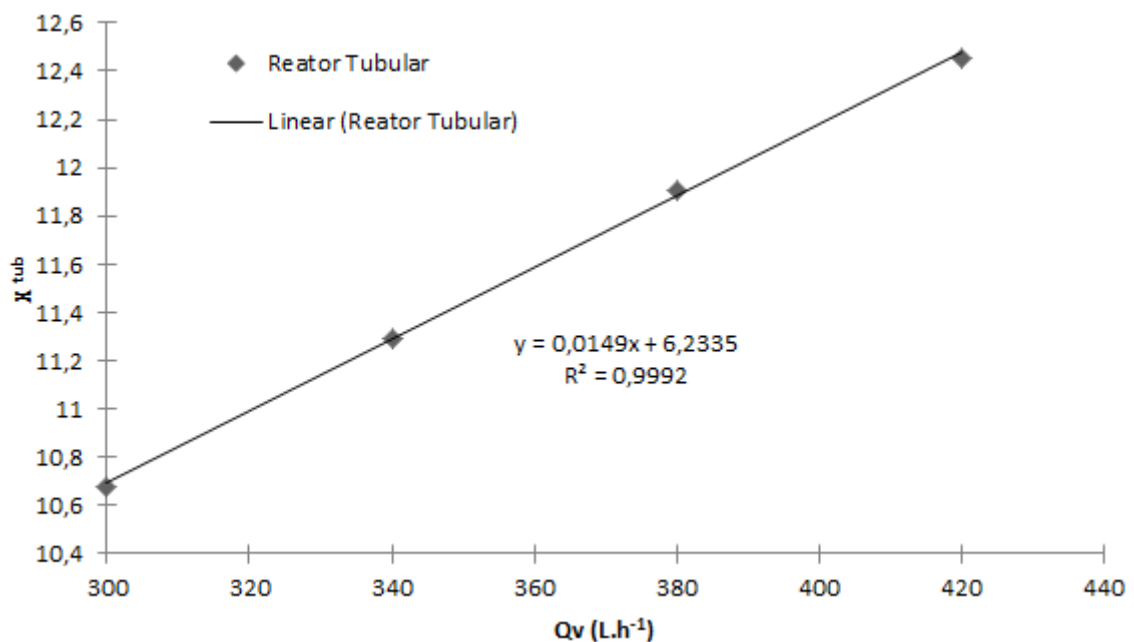


Figura 4- 12 - Taxas de conversão de cromo teórica em função da vazão de alimentação

De acordo com a Figura 4-12 vê-se que a taxa de conversão é crescente com o aumento da vazão de alimentação.

A Tabela 4-7 relaciona os dados encontrados para a taxa de conversão teórica (Tabela 4-6) com os experimentais (Tabela 4-5). Lembrando que os dados teóricos por não serem função da densidade de corrente são únicos para cada vazão de alimentação.

Tabela 4- 7 - Taxa de conversão teórica e experimental

	j (A.m ⁻²)	X^{exp}	X^{tub}
$Q_v = 300$ (L.h ⁻¹)	50	2,95	10,68
	100	5,17	
	150	7,41	
$Q_v = 340$ (L.h ⁻¹)	50	5,76	11,29
	100	7,30	
	150	10,94	
$Q_v = 380$ (L.h ⁻¹)	50	6,33	11,90
	100	9,25	
	150	16,26	
$Q_v = 420$ (L.h ⁻¹)	50	11,75	12,45
	100	15,77	
	150	31,28	

Antes de analisar a Tabela 4-7 é necessário lembrar que a remoção de cromo obtida experimentalmente é tanto para o cromo removido pela eletrodeposição (via eletroquímica) como para o removido pelas reações de precipitação, como mostrado na Figura 4-8, na forma de óxidos e cromatos. E que a taxa de conversão teórica é definida apenas para a remoção exclusiva do cromo

via eletroquímica, na forma de cromo metálico, pois a mesma depende diretamente do coeficiente médio de transferência de massa, válido para reações de cinética de primeira ordem extremamente rápidas. Logo, explica-se porque os valores experimentais e teóricos são tão diferentes.

Observando-se a Tabela 4-7, nota-se que para as densidades de corrente de 50 e 100 $A.m^{-2}$, as taxas de conversão obtidas experimentalmente foram menores que as teóricas nas vazões de alimentação de 300, 340 e 380 $L.h^{-1}$. Neste caso, considerando que estas vazões de alimentação não foram suficientes para arrastar a camada do depósito de cromo formado sobre o cátodo, a espessura da camada dificulta o contato do eletrólito com o cátodo, reduzindo assim a eficiência da corrente e como consequência leva a uma baixa taxa de conversão.

Outro ponto importante é que mesmo que ocorra o arraste do depósito de cromo, este é o depositado pela via química por ser menos aderente que o cromo metálico depositado via eletroquímica e não é utilizado no cálculo da conversão teórica, já que esta é calculada em relação ao cromo metálico, portanto, isto explicaria porque as taxas teóricas foram maiores que as experimentais.

Nas vazões de alimentação de 380 e 420 $L.h^{-1}$ e na densidade de corrente de 150 $A.m^{-2}$ tem-se a taxa de conversão teórica menor que a obtida nos experimentos.

Nessa densidade de corrente tem-se um aumento das reações paralelas e da evolução do gás hidrogênio, provocando um aumento na turbulência e no movimento do eletrólito, atuando de maneira positiva sobre a remoção de cromo, pois aumenta o contato deste eletrólito com os eletrodos. Devido ao aumento das reações paralelas, o depósito formado pode ser em grande parte do cromo depositado na forma de óxidos e cromatos, que são facilmente arrastados pela alta velocidade de escoamento na passagem do eletrólito, que renova constantemente a superfície catódica, já que o processo é com reciclo contínuo de eletrólito.

4.5.1.1 Comparação dos resultados para a taxa de conversão com o trabalho de Costa (2005)

Os estudos de Costa (2005) foram realizados em um reator de película descendente em escala laboratorial, com um compartimento, o qual apresenta uma largura de 11 cm, comprimento de 46 cm e uma capacidade de $2,52 \times 10^{-5} \text{ m}^3$, ângulo de inclinação para o escoamento do eletrólito no reator de 10° , mantendo-se uma distância de 1 mm entre os eletrodos. Como material catódico utilizou-se uma placa plana de níquel com superfície geométrica de $251,85 \text{ cm}^2$ e como ânodo o DSA[®] (De Nora), de mesma composição utilizada neste trabalho, utilizou-se a mesma área geométrica. O volume da solução tratada foi de 8 litros.

Foram analisadas as seguintes variáveis: vazão de alimentação ($300 - 400 - 500 \text{ L.h}^{-1}$), densidade de corrente ($100 - 150 - 200 \text{ A.m}^{-2}$) e tempo de operação do reator ($2,0 - 3,0 - 4,0 \text{ h}$). Nestas condições, a máxima remoção de cromo encontrada foi de 34,34 %, na densidade de corrente de 200 A.m^{-2} , vazão volumétrica de 500 L.h^{-1} e tempo de eletrólise de 4,0 h.

A comparação entre os dois trabalhos foi realizada nas condições em que ambos apresentaram a melhor remoção de cromo. Como o melhor resultado obtido por Costa (2005) foi com o reator operando durante 4,0 horas, se fez necessário extrapolar os dados da remoção de cromo obtida neste trabalho para um tempo de 2,0 horas, por meio da Equação 4.34, até o tempo de 4,0 horas, os quais são apresentados na Tabela 4-8.

Tabela 4- 8 - Taxa de conversão teórica para uma eletrólise de até 4 horas

	Q_v (L.h ⁻¹)			
	300	340	380	420
t (s)	X_{ext}^{tub}			
8100	11,93	13,41	14,86	16,29
9000	13,16	14,78	16,37	17,93
9900	14,38	16,13	17,85	19,54
10800	15,58	17,47	19,31	21,11
11700	16,76	18,78	20,74	22,65
12600	17,93	20,06	22,14	24,17
13500	19,08	21,33	23,52	25,65
14400	20,21	22,58	24,88	27,11

De acordo com a Tabela 4-8 com 4,0 horas de operação, a máxima remoção obtida para o reator do tipo tubular foi de 29,06 % na vazão de alimentação de 420 L.h⁻¹.

Na Figura 4-13 mostra-se a taxa de conversão teórica encontrada para o reator do tipo tubular em função do tempo.

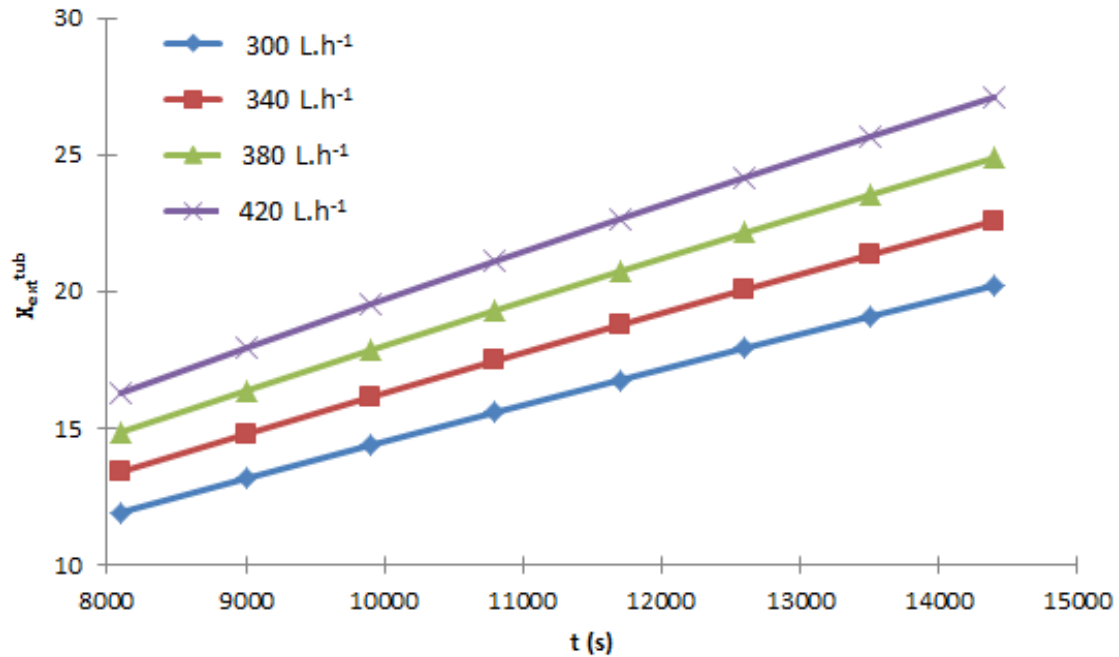


Figura 4- 13 - Taxa de conversão para o reator tubular em função do tempo de até 4 horas

De acordo com a Figura 4-13, observa-se que a taxa de remoção mostra uma tendência linear crescente em função do tempo e também com a vazão de alimentação.

Extrapolando os resultados deste trabalho pode-se ver que numa eletrólise de 4,0 horas, a máxima remoção de cromo obtida é de 29,06 %, sendo este menor do que o encontrado por Costa (2005) que foi de 34,34 %. Lembrando que o valor calculado por Costa (2005) foi a soma do cromo depositado eletroquimicamente e pelas reações químicas. Como a densidade de corrente utilizada por esta autora (200 A.m^{-2}) é maior que a deste trabalho (150 A.m^{-2}), pode-se dizer que as reações paralelas junto com as eletroquímicas são maiores na densidade de corrente de 200 A.m^{-2} , o que leva a um maior volume de depósito e assim maior remoção de cromo da solução.

Analisando em termos da qualidade do depósito pode-se dizer que o obtido pela extrapolação dos resultados deste trabalho é melhor que o obtido por Costa (2005), já que neste caso a extrapolação foi calculada com base no modelo da Equação 4-34 que depende do coeficiente médio de transferência de massa determinado, ou seja, depende da remoção de cromo metálico pela via eletroquímica. Já no caso de Costa (2005), o resultado das análises das amostras

do efluente incluíram a remoção do cromo tanto na forma eletrodepositada como na forma de óxidos e cromatos.

Considerando o resultado experimental, obtido neste trabalho, de 31,28 %, em 2 horas de operação, pode-se dizer que o reator proposto neste trabalho apresenta vantagens sobre o do trabalho por Costa (2005) na remoção de cromo, pois atingiu praticamente a mesma remoção na metade do tempo de operação com menor vazão de alimentação.

Os estudos citados na revisão bibliográfica deste capítulo mostraram eficiência na remoção de cromo mais que 90 %, valor este bem maior que o obtido neste trabalho (31,28 %). Analisando os parâmetros destes estudos, pode-se notar que, os melhores resultados foram em células de pequeno porte (volume de 1,0 L), pH extremamente ácido (pH = 1), concentrações iniciais de cromo por volta de 2 e tempo de operação de 2,0 h. Comparando agora com o presente trabalho, tem-se um reator em escala semipiloto, com volume de tratamento de 40,0 L, pH = 4, concentração inicial de 3000 ppm e tempo de operação de 2,0 h.

Com isso, pode-se dizer que este trabalho foi mais próximo da realidade do que os estudos citados e portanto a remoção de cromo de 31,28 % é mais real do que a de 90 % encontrada.

4.5.2 Análise da performance do reator de película descendente

4.5.2.1 Rendimento faradáico

Na Tabela 4-9 mostram-se os valores encontrados para o rendimento faradáico em função das vazões de alimentação para as três densidades de correntes trabalhadas, calculados por meio da Equação 4.38.

Tabela 4- 9 - Rendimento faradáico obtido para as densidades de corrente de trabalho em função da vazão de alimentação

	j (A.m ⁻²)	$C_{inicial}$ (ppm)	C_{final} (ppm)	RF (%)
$Q_v = 300$ (L.h ⁻¹)	50	3021	2932	15,90
	100	3075	2916	17,04
	150	3050	2824	12,98
$Q_v = 340$ (L.h ⁻¹)	50	2932	2763	30,21
	100	2916	2703	22,83
	150	2824	2515	17,75
$Q_v = 380$ (L.h ⁻¹)	50	2763	2588	31,27
	100	2703	2453	26,81
	150	2515	2106	23,50
$Q_v = 420$ (L.h ⁻¹)	50	2588	2284	54,33
	100	2453	2066	41,50
	150	2132	1465	38,31

Analisando a Tabela 4-9 vê-se que a maior porcentagem de corrente (54,33 %) utilizada na reação principal (definição de rendimento faradáico), no caso deste trabalho na remoção de cromo, é obtida na maior vazão de alimentação (420 L.h⁻¹) e menor densidade de corrente (50 A.m⁻²).

Na Figura 3-13 são apresentados os rendimentos faradáicos em função das vazões de alimentação para as três densidades de corrente (50, 100 e 150 A.m⁻²). Este aumenta com o aumento da vazão e diminui com o aumento da densidade de corrente.

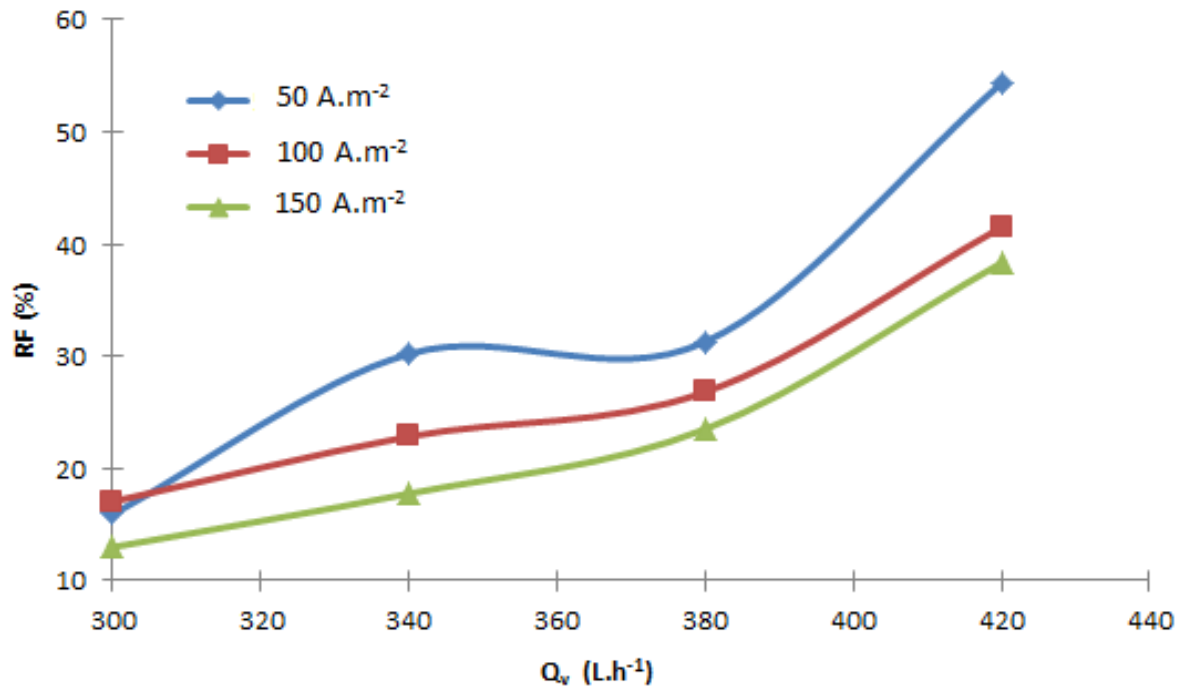


Figura 4- 14 - Rendimento faradáico calculado em função da vazão de alimentação para as densidade de corrente estudadas

Segundo Coeuret e Storck (1984), a evolução de hidrogênio num processo diminui a eficiência faradáica e, como discutido anteriormente, o aumento da densidade de corrente propicia um aumento das reações eletroquímicas paralelas em virtude da decomposição eletrolítica da água e redução do cloreto (Equações 4.45, 4.47 e 4.48). Portanto, numa maior densidade de corrente tem-se a menor eficiência da corrente, pois esta corrente será dividida entre a redução do cromo e o grande volume de reações paralelas existentes.

Analisando o efeito da vazão de alimentação sob o rendimento faradáico, é observado na Figura 4-14 que este aumenta com o aumento da vazão de alimentação, pelo fato que o aumento da vazão de alimentação favorece o aumento do coeficiente médio de transferência de massa permitindo um aumento gradativo na remoção de cromo, por meio da formação de uma película mais uniforme e um melhor contato do eletrólito com o eletrodo, e também o aparecimento da força de arraste que atua de maneira positiva, arrastando o depósito de cromo menos aderente (na forma de óxidos e cromatos) e assim renovando a superfície catódica.

4.5.2.2 Produtividade específica

Na Tabela 4-10 são apresentados os resultados da produtividade específica, calculada pela Equação 3.39.

Tabela 4- 10 - Produtividade específica em função da vazão de alimentação

$Q_v \times 10^{-5} \text{ (m}^3\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	$j \text{ (A}\cdot\text{m}^{-2}\text{)}$	$P \text{ (kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$
8,33	50	2,00
	100	3,57
	150	5,07
9,44	50	4,30
	100	5,42
	150	7,86
10,61	50	4,98
	100	7,11
	150	11,63
11,70	50	9,56
	100	12,16
	150	20,97

O perfil característico da produtividade específica em função da vazão de alimentação é mostrado na Figura 4-15.

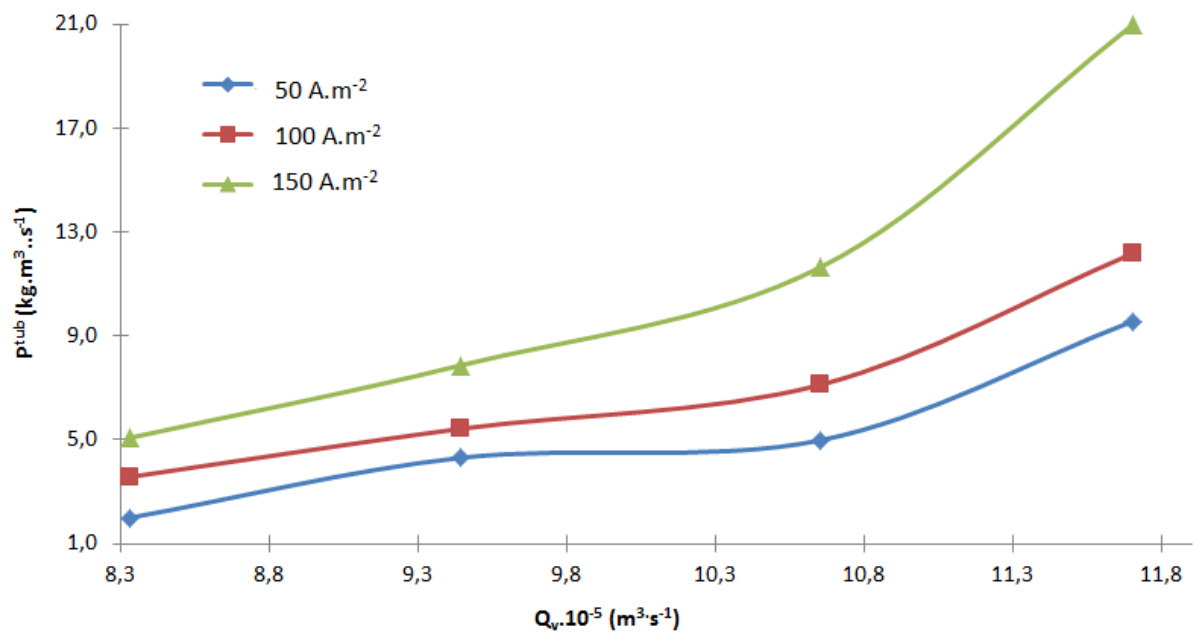


Figura 4- 15 - Perfil característico das produtividades específicas em função da vazão de alimentação

Observando a Figura 4-15 conclui-se que a produtividade específica do reator de película descendente aumenta com o aumento da vazão. Perfil este semelhante com o apresentado na Figura 4-10, para a taxa de remoção de cromo.

Analisando a produtividade com relação a Equação 3.39 vê-se que esta é função das concentrações inicial e final cromo, e como discutido anteriormente, o aumento da vazão de alimentação favorece a remoção do cromo, por meio da formação da película uniforme e da força de arraste que renova a superfície do eletrodo, aumentando assim a produtividade específica do reator. Já o aumento da densidade de corrente propicia o aumento das reações de precipitação de cromo, pelas vias eletroquímica e química, o que favorece também maior remoção de cromo e conseqüentemente maior produtividade.

Devido a estes fatos a máxima produtividade específica do reator é alcançada nas condições onde ocorre a maior remoção de cromo, ou seja, nas condições de vazão de alimentação de $420 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ e densidade de corrente de $150 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$.

Na Tabela 4-11 compara-se a produtividade específica do reator deste trabalho, na condição de máxima remoção ($Q_v = 420 \text{ L.h}^{-1}$ e $j = 150 \text{ A.m}^{-2}$), com aquelas publicadas nos trabalhos de Jüttner *et al.*, (2000) e Costa (2005).

Tabela 4- 11 - Produtividade específica para diferentes tipos de reatores eletroquímicos

Tipo de reator	Matal removido	Escala	C _e (ppm)	C _s (ppm)	V _R (m ³)	Q _v (m ³ .s ⁻¹)	P (kg.m ⁻³ .s ⁻¹)
Eco-cell	Cu	industrial	100	2	0,275	2,22 x 10 ⁻³	50,32
Swiss roll cell	Cu	laboratório	380	25	3 x 10 ⁻⁴	1,94 x 10 ⁻⁷	14,62
Célula com eletrodo poroso	Cu	laboratório	800	0,2	2,6 x 10 ⁻³	1,78 x 10 ⁻⁷	3,48
Célula com leito fixo	Cu	industrial	50	0,1	4,8 x 10 ⁻³	1,39 x 10 ⁻⁵	9,18
Célula com leito fluidizado	Cu	industrial	77	5	0,19	1,94 x 10 ⁻⁵	46,34
Filme descendente – 1 compartimento - (Costa, 2005)	Cr	Laboratório bancada	1560	1555,32	0,025	8,33 x 10 ⁻⁵	0,81
Filme descendente – 4 compartimentos (presente trabalho)	Cr	Laboratório (semipiloto)	2132	1465	1,93 x 10 ⁻⁴	11,7 x 10 ⁻⁵	20,97

Analisando a Tabela 4-11 é possível observar que a produtividade específica deste reator é compatível aos demais apresentadas, ficando entre as três melhores produtividades e maior que a obtida por Costa (2005) que trabalhou com o mesmo tipo de reator.

Segundo a definição, a produtividade específica (correspondente a este trabalho) é a massa de poluente ou contaminante removido por volume e tempo, neste caso, a massa de cromo removida é 20,97 kg por metro cúbico por segundo.

A produtividade específica representa a relação entre a produtividade de determinado reator pelo investimento. Considerando o valor de 20,97, como sendo uma alta produtividade (já que de acordo com a Tabela 4-11, o melhor valor encontrado foi 50,32 kg. $m^{-3}.s^{-1}$), pode-se dizer que este tipo de reator necessita de baixo investimento quando comparado aos demais reatores apresentados na Tabela 3-11 e assim se tem vantagem em utilizá-lo neste processo e nestas condições de trabalho.

4.5.2.3 Velocidade espacial normalizada

A velocidade espacial normalizada é calculada segundo as Equações 3.40 e 3.41 e apresentadas na Tabela 4-12.

De acordo com o apresentado na Tabela 4-12 os valores calculados para a velocidade espacial normalizada variam entre 0,36 a 0,53 h^{-1} . Em média, a velocidade espacial normalizada calculada é de 0,51 h^{-1} .

Tabela 4- 12 - Velocidade espacial normalizada em função da vazão de alimentação

	j (A.m ⁻²)	C _{inic} (ppm)	C _{final} (ppm)	η_{ins}	V_{en} (h ⁻¹)
$Q_v = 300$ (L.h ⁻¹)	50	3021	2932	0,119	0,53
	100	3075	2916	0,071	0,52
	150	3050	2824	0,038	0,53
$Q_v = 340$ (L.h ⁻¹)	50	2932	2763	0,109	0,50
	100	2916	2703	0,066	0,51
	150	2824	2515	0,035	0,54
$Q_v = 380$ (L.h ⁻¹)	50	2763	2588	0,094	0,46
	100	2703	2453	0,056	0,48
	150	2515	2106	0,030	0,54
$Q_v = 420$ (L.h ⁻¹)	50	2588	2284	0,067	0,36
	100	2453	2066	0,040	0,39
	150	2132	1465	0,022	0,50

Na Figura 4-16 é mostrado o perfil característico obtido pela velocidade espacial normalizada em função da vazão de alimentação pra cada densidade de corrente.

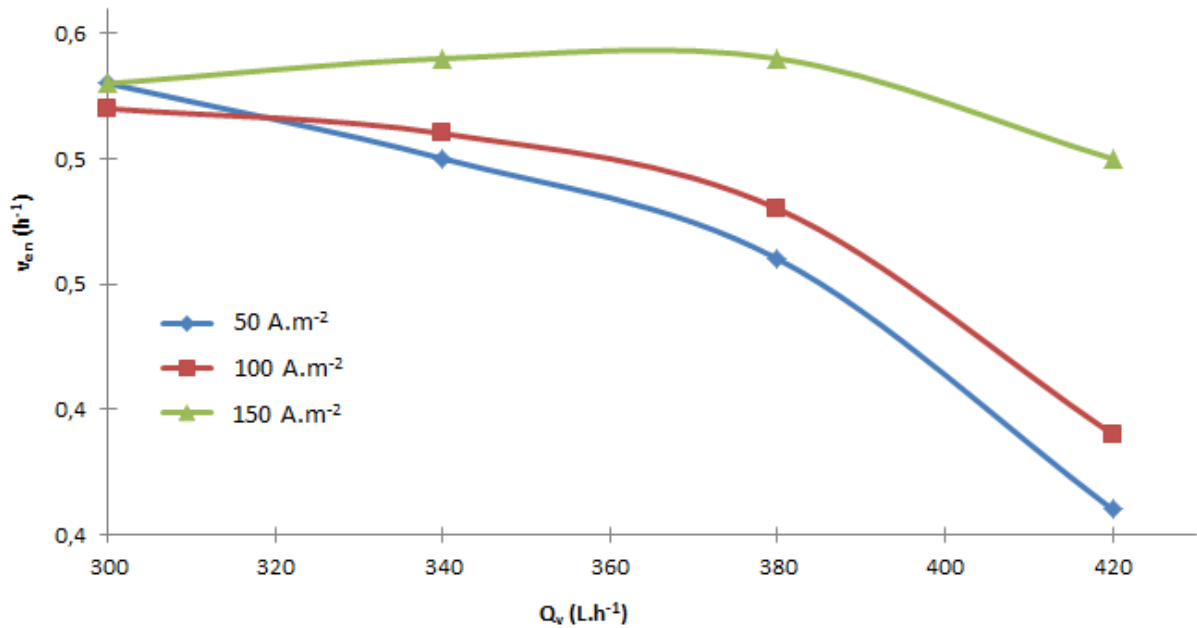


Figura 4- 16 – Velocidade espacial normalizada em função da vazão de alimentação

A Figura 4-16 revela que a velocidade espacial normalizada apresenta um perfil decrescente com o aumento da vazão de alimentação do eletrólito. A explicação para tal comportamento é um baixo aproveitamento da corrente de eletrodeposição aplicada. De acordo com a definição, este critério está relacionado ao tempo gasto para reduzir a concentração inicial em 90 % durante 1 hora de operação num reator de 1 L, logo, um baixo aproveitamento da corrente, implicará no aumento do tempo gasto para esta remoção.

Outro fator, é que a Equação 4.40 (rendimento instantâneo) é função do coeficiente médio de transferência de massa, o que diz que a remoção obtida de cromo é somente pela via eletroquímica, assim o aumento da densidade de corrente, diminui a remoção de cromo por esta via e segundo o apresentado na Figura 4-16, aumenta a velocidade espacial normalizada.

No estudo de Kreysa (1981) foram comparados diferentes tipos reatores eletroquímicos empregados no tratamento de soluções diluídas em termos da velocidade espacial normalizada. Na Tabela 4-13 apresentam-se diferentes tipos de reatores juntamente com o deste trabalho, cujo valor da velocidade espacial normalizada é o calculado na condição onde se obteve melhor eficiência na remoção de cromo ($Q_v = 420 L.h^{-1}$ e $j = 150 A.m^{-2}$), sendo este igual a $0,5 h^{-1}$.

Tabela 4- 13 - Comparação entre reatores eletroquímicos por meio da velocidade espacial normalizada segundo Kreysa (1981)

TIPO DE CÉLULA	V_{sn} (h^{-1})	ESCALA
Eco-cell	20	industrial
Swiss roll cell (axial)	20	laboratório
Swiss roll cell (radial)	12	laboratório
Célula com eletrodo poroso	0,9	laboratório
Célula com leito fixo	28	industrial
Célula com leito fluidizado	30	industrial
Célula com leito fixo rotativo	250	laboratório
Célula com tubo rotativo	0,4	industrial
Reator de película descendente (1 compartimento)	6 – 10	Laboratório (bancada)
Reator de película descendente (4 compartimentos) – presente trabalho	0,5	Laboratório (semipiloto)

Analisando a Tabela 4-13, percebe-se que o reator deste trabalho se assemelha à célula com tubo rotativo (Figura 2-5 do Capítulo 2).

O critério da velocidade espacial normalizada, por definição, não aborda a qualidade do tratamento oferecido, mas está relacionado aos custos de investimento.

Segundo Legrand (1983), as células mais sofisticadas, por exemplo, possuem a presença de partes rotativas, têm velocidades espaciais normalizada

maiores que as células com escoamento e por conseguinte exigem menor investimento. Portanto, pode dizer que o reator de película descendente, nas condições estudadas, precisa de grande investimento.

Avaliando o reator deste estudo, com base nos três indicadores de performance, rendimento faradáico, produtividade específica e velocidade espacial normalizada, em conjunto, pode-se dizer que o reator de película descendente é competitivo frente aos demais reatores eletroquímicos utilizados na remoção de metais de soluções diluídas, porém necessita de otimizar o sistema para uma remoção de cromo mais eficiente. Já que o rendimento da intensidade de corrente (rendimento faradáico) foi 50,0 %, ou seja, metade desta corrente foi aproveitada na remoção do cromo pela eletrodeposição, ou seja, na forma metálica, a qual é a forma mais valiosa. Este fato, reforça-se com o valor obtido pela velocidade espacial normalizada, o qual foi baixo.

Analisando produtividade do reator e investimento (produtividade específica) tem-se que o reator deste trabalho é competitivo, mas nesse caso não leva-se em consideração a qualidade do depósito .

4.6 CONCLUSÃO

A utilização do reator de película ou fluxo descendente na remoção de cromo permitiu concluir que:

1. A eficiência na remoção de cromo aumenta com o aumento da densidade de corrente e da vazão de alimentação, sendo a vazão de alimentação a variável que mais influenciou na remoção de cromo;
2. Nas condições deste trabalho, a máxima eficiência de remoção de cromo foi de 31,28 %, em duas horas de eletrólise, densidade de corrente igual a 150 $A.m^{-2}$ e vazão de alimentação de 420 $L.h^{-1}$;
3. A taxa de conversão teórica calculada para um reator eletroquímico operando segundo um reator tubular foi em média 12,0 % e considerada muito baixa;
4. Comparando este trabalho com o de Costa (2005) para uma eletrólise de 4 horas, a máxima remoção de cromo obtida foi de 29 %, sendo este valor menor do que o encontrado por Costa (2005), que foi de 34 %;

5. Considerando o resultado experimental para a taxa de remoção, obtido neste trabalho, de 31,28 %, em 2 horas de operação, pode-se dizer que o reator proposto neste trabalho apresenta vantagens sobre o trabalho de Costa (2005) na remoção de cromo, pois obteve praticamente a mesma remoção em menos tempo de operação, menor vazão de alimentação e em escala ampliada (semipiloto);
6. O maior rendimento faradáico obtido (54,33 %) foi na maior vazão de alimentação (420 L.h⁻¹) e menor densidade de corrente (50 A.m⁻²);
7. A produtividade específica calculada foi 20,97 kg por metro cúbico por segundo;
8. A média da velocidade espacial normalizada calculada foi de 0,51 h⁻¹, sendo muito próxima a uma célula com tubo rotativo;
9. O reator de película descendente nas condições estudadas necessita de investimentos e modificações de projeto para se tornar mais competitivo frente aos demais reatores no tratamento de soluções diluídas;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BANSAL, M., SINGH, D. e GARG, V.K., A comparative study for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agriculture wastes'carbons, Journal Hazardous Materials, v. 171, p. 83–92, 2009a.

BANSAL, M., GARG, U., SINGH, D. e GARG, V.K., Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using pre-consumer processing agricultural waste: A case study of rice husk, J. Hazardous Materials, v. 162, p. 312–320, 2009b.

BEAL, L. L.; Tratamento de anaeróbio de efluentes de curtume de acabamento associado à membrana de micro e ultrafiltração, Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, Brasil, 2004.

CENINSA. Central de Informações de sistemas agroindustriais.. Disponível em: http://www.ceninsa.org.br:8080/portalCeninsa/novo/couro/historico_couro.jsp. Acesso em: 19 de setembro, 2011

CHEN, G., Electrochemical technologies in wastewater treatment, Separation and Purification Technology, v. 38, p. 11-41, 2004.

CLAAS, I.C. e MAIA, R.A.M., Manual básico de resíduos industriais de curtume, SENAI - Porto Alegre, RS, 1994.

COEURET, F. e STORCK, A.; Element de genie electrochimique, Tec DoC Lavoisier, Paris, 1984.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução Nº 01, 23 de janeiro de 1986.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução Nº 430, 13 de maio de 2011.

COSTA, M. A. S. M.; Remoção eletroquímica do Cr III proveniente do processo de tanagem para reuso, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, Brasil, 2005.

FARABEGOLIA, G., CARUCCIB, A., MAJONEC, M., e ROLLEA, E., Biological treatment of tannery wastewater in the presence of chromium, Journal of Environmental Management, v. 71, p. 345-349, 2004.

FERRARI JR, M. J. , SILVA, P. C., CHERNICHARO, C. A. L., VON SPERLING, M., Tratamento de efluentes líquidos de curtumes: Uma concepção alternativa e apresentação de custos. Em: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Foz do Iguaçu – Pr, 1997.

GANEM, R.S., Curtumes: aspectos ambientais, Biblioteca digital da câmara, Disponível em: <http://bd.camara.gov.br>, 2007.

GHOSH, G. e BHATTACHARYA, P.K., Hexavalent chromium ion removal through micellar enhanced ultrafiltration, *Chemical Engineering Journal*. v. 119, p. 45–53, 2006.

HERMES, E., ORSSATTO, F., HERMES, M. R., BEAL, A. GRANATO JR, C. A. e FRARE, L. M., Reciclagem dos banhos residuais de curtimento ao cromo, através da recuperação do mesmo por sedimentação, *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, Campina Grande, v.11, n.2, p.171-180, 2009.

HUNSOM, M., PRUKSATHORN, K., DAMRONGLERD, S., VERGNES, H. e DUVERNEUIL, P., Electrochemical treatment of heavy metals (Cu^{2+} , Cr^{6+} , Ni^{2+}) from industrial effluent and modeling of copper reduction, *Water Research*, v. 39, p. 610-616, 2005.

JOST, P. T., Tratamento de efluentes de curtumes, Departamento de assistência à média e pequena Indústria, Ed. da CNI, Rio de Janeiro, 1990.

JUTTNER, K; GALLA, U. e SCHMIEDER, H; Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. *Electrochimica Acta*, v. 45, pp. 2575-2594, 2000.

KONGSRICHAROERN, N. e POLPRASERT, C., Chromium removal by a bipolar electrochemical precipitation process, *Water Science Technology*, v. 34, p. 109–116, 1996.

KREYSA, G., Normalized space velocity - a new figure of merit for waste water electrolysis cells, *Electrochimica Acta*, v. 26, n. 11, p. 1693-1694.

LEGRAND, J., Mise en oeuvre écoulements de Taylor-Couette-Poiseuille et de Ruissellement Plan Dans des Réacteurs Electrochimiques de Conception Nouvelle, Tese de doutorado, Devant L'Université de Rennes , U.E.R École Nationale Supérieure de Chimie, França, 1983.

LIU, Y. X., YUAN, D.X., YAN, J. M., LI, Q. L. E OUYANG, T., Electrochemical removal of chromium from aqueous solutions using electrodes of stainless steel nets coated with single wall carbon nanotubes, *Journal of Hazardous Materials*, v. 186, p. 473-480, 2011.

MATIS, K., Recovery of metals by ion flotation from dilute aqueous solutions, *Separation and Purification Methods*, v. 20, p. 1–48, 1991.

MUNIZ, A. C. S.; LEITE, V. D.; PRASAD, S.; BRITO, A. L. F. Eficiência de atenuação de metais pesados no processo de codisposição aeróbia. Em: XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. Porto Alegre- RS, 2000.

NETO, H., Produção mundial de peles. Disponível em: http://www.abrafrigo.com.br/index.php?option=com_content&task=view&id=9321&Itemid=26. Acesso em: 19 de jun, 2011.

OZAKI, H., SHARMA, K. e SAKTAYWIN, W., Performance of an ultra-low-pressure reverse osmosis membrane (ULPROM) for separating heavy metal: effects of interference parameters, *Desalination*, v. 144, p. 287–294, 2002.

PACHECO, J. W. F., Curtumes (Série P + L), CETESB, São Paulo. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br>, 2005.

PARGA, J.R., COCKE, D.L., VALVERDE, V. GOMES, J.A.G. KESMEZ, M. MORENO, WEIR, H. M. e MENCER, D., Characterization of electrocoagulation for removal of chromium and arsenic, *Chemical Engineering Technology*, v. 28, p.605–612, 2005.

QUEIROZ, M. P., Resíduos de couro são reaprovietados na indústria têxtil, *Revista Minas Faz Ciência*, n° 22, 2005. Disponível em: <http://revista.fapemig.br/materia.php?id=356>, acessado em: 29 de novembro de 2011.

RANA, P., MOHAN, N. e RAJAGOPAL, C., Electrochemical removal of chromium from wastewater by using carbon aerogel electrodes, *Water Research*, v.38, p. 2811-2820, 2004.

ROCHA-FILHO, R. C. e CHAGAS, A. P., Sobre os nomes dos elementos químicos, *Química Nova*, v.22, n. 5, 1999. Disponível em: http://scielo.br/scielo.php?Script=sci_arttext&pid=S0100-40421999000500022&lng=pt&nrm=iso, acessado em: 29 de setembro de 2010.

SANTOS, A. M. M. M.; CORRÊA, A. R.; ALEXIM, F.M.B.; PEIXOTO, G. B. T., Panorama do setor de couro no Brasil, BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 16, p.57-84, 2002.

SHAALAN, H. F., SOROUR, M.H. e TEWFIK, S.R., Simulation and optimization of a membrane system for chromium recovery from tanning wastes, *Desalination*, v.141, p. 315–324, 2001.

SIRAJUDDIN, KAKAKHEL, L., LUTFULLAH, G., BHANGER, M. I., SHAH, A. e NIAZ, A., Electrolytic recovery of chromium salts from tannery wastewater *Journal Hazardous Materials*, v. 148, p. 560-565, 2007.

SONG, Y. B. e CHIN, D. T., Current efficiency and polarization behavior of trivalent chromium electrodeposition process, *Electrochimica Acta*, v. 48, p. 349-356, 2002.

SONG, Z., WILLIAMS, C.J. e EDYVEAN, R.G.J. Sedimentation of tannery wastewater, *Water Research*, v. 34, p. 2171–2176, 2000.

VILLELA, F., Rebanho bovino cresce 2,1% e chega a 209,5 milhões de cabeças, *Correio do Brasil*, n° 4499, ano XII. Disponível em: <http://correiodobrasil.com.br/rebanho-bovino-cresce-21-e-chega-a-2095-milhoes-de-cabecas/318730/>, acessado em: 29 de setembro de 2012.

WALSH, F. C.; A first course in electrochemical engineering. The Electrochemical Consultancy, England, 1993.

ZHOU, X., KORENAGA, T., TAKAHASHI, T., MORIWAKE T., e SHINODA, S., A process monitoring/controlling system for the treatment of wastewater containing chromium (VI), *Water Research*, v. 27, p. 1049–1054, 1993.

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área do eletrodo, m^2
A^*	Área do eletrodo pelo comprimento do reator, m
$C(0)$	Concentração do reagente A no tempo zero, $mol.m^{-3}$
$C(t)$	Concentração do reagente A no tempo t, $mol.m^{-3}$
$C(e)$	Concentração na entrada do reator, $g.m^{-3}$
$C(s)$	Concentração na saída do reator, $g.m^{-3}$
$C(x)$	Concentração obtida em x distância da entrada do reator, $mol.m^{-3}$
C_{inic}	Concentração do metal/cromo inicial, $mol.L^{-1}$ ou $mg.L^{-1}$
C_{final}	Concentração do metal/cromo final, $mol.L^{-1}$ ou $mg.L^{-1}$
F	Constante de Faraday = $96500 C.mol^{-1}$
I	Intensidade de corrente aplicada, A
I_L	Intensidade de corrente limite, A
J	Densidade de corrente, $A.m^{-2}$
$j(L)$	Densidade de corrente em $x = L$, $A.m^{-2}$
$j(x)$	Densidade de corrente em x distância da entrada do reator, $A.m^{-2}$
j_{lim}	Densidade de corrente limite, $A.m^{-2}$
\bar{k}_d	Coefficiente médio de transferência de massa, $m.s^{-1}$.
$m(0)$	Massa do reagente A no tempo zero
$m(t)$	Massa do reagente A no tempo t
M_{teo}	Massa teórica depositada, g
M_T	Massa depositada num intervalo de tempo, g
M_{mol}	Massa molar, $g.mol^{-1}$
N	Número de elétrons transferidos na reação
P	Produtividade específica, $kg.m^{-3}.s^{-1}$

Q_V	Vazão de alimentação, L. h^{-1} ou $m^3.s^{-1}$.
RC	Taxa de remoção de cromo, %
RF	Rendimento Faradáico, %
T	Tempo de eletrólise, h e s
V_R	Volume do reator, L ou m^3
V_T	Volume do eletrólito no tanque, L ou m^3
X_A	Fração de conversão do reagente A
X^{exp}	Eficiência de remoção do cromo experimental
X_A^{tub}	Taxa de conversão para um reator tubular sem reciclo
$X_{A,t}^{tub}$, X^{tub}	Taxa de conversão para um reator tubular com reciclo
X_{ext}^{tub}	Taxa de conversão para um reator tubular num tempo de até 4 horas

Letras gregas

η_{ins}	Rendimento instântaneo
τ_T	tempo de residência no tanque, s^{-1}
v_{en}	Velocidade espacial normalizada, h^{-1}

Abreviaturas

CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CSTR	Continuously Stirred Tank Reactor
CTCC	Centro de tecnologia de Couros e Calçados
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DSA [®]	Dimensionally Stable Anodes
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
PFR	Plug Flow Reactor

REFD	Reator eletroquímico de fluxo descendente
SBR	Simple Bath Reactor

CONCLUSÃO GERAL

O estudo da transferência de massa (Capítulo 2) mostrou que nestas condições de trabalho o reator de película descendente operou no regime de promotor de turbulência, causada pela presença do metal expandido liso, o que implica no aumento da transferência de massa até o ponto em que o ânodo não fique encoberto. O coeficiente médio de transferência de massa variou positivamente em função da vazão de alimentação por unidade de largura segundo a equação empírica:

$$\bar{k}_d = 1,05 \cdot 10^{-5} \cdot Qv_L^{0,48}$$

A remoção do cromo presente nos banhos residuais do processo de curtimento do CTCC foi estudado através da utilização do reator eletroquímico de película descendente em escala semipiloto. Este foi modelado empiricamente por meio dos números adimensionais no Capítulo 3, o que permitiu citar os seguintes parâmetros: efeito da aceleração da gravidade, espessura média do filme e distância intereletródica como características importantes deste tipo de reator. De acordo com a análise dimensional realizada, a correlação matemática para este tipo de reator nas condições estudadas foi dada pela seguinte equação:

$$\bar{Sh} = 1,47 \cdot 10^{-4} \cdot Re^{0,41} \cdot Sc^{0,33} \cdot Gr^{0,41}$$

A remoção eletrolítica do cromo a partir de uma solução sintética utilizando o reator de película descendente foi estudada no Capítulo 4. Foi possível concluir que a eficiência na remoção de cromo aumenta com o aumento da densidade de corrente e com a vazão de alimentação. O reator deste trabalho removeu 31,28 % de cromo em duas horas de eletrólise, na densidade de corrente de 150 A.m⁻² e vazão de alimentação de 420 L.h⁻¹. Porém, o permeado ainda não se encontra nos padrões de lançamento exigido pela norma vigente ($\leq 1,0$ ppm) , o que se faz necessário outro tratamento antes do lançamento.

Outro fator é a qualidade do depósito de cromo, já que em altas densidades de corrente existe um aumento das reações paralelas que precipitam o cromo na forma de óxidos e cromatos e não somente na forma metálica.

Considerando que a concentração do cromo no reator de película descendente diminui continuamente ao longo do comprimento do eletrodo com relação à concentração inicial na entrada, este tem o modo de operação semelhante a um reator tubular, assim os indicadores de performance foram definidos para este tipo de reator. Segundo estes indicadores, o reator de película descendente se mostra competitivo frente aos demais reatores.

Com tudo isso, conclui-se que o reator de película descendente nessa configuração estudada, 4 compartimentos conjugados, poderá ser utilizado na remoção de metais em soluções diluídas. Porém, este necessita de investimentos e modificações de projeto para otimização do sistema e do processo de remoção do metal.

Nesse tipo de reator a formação da película é de extrema importância, logo a configuração conjugada não permitiu que essa película fosse formada por igual em todos os compartimentos, deixando zonas mortas que não atuaram na remoção do cromo. Uma sugestão é a utilização da configuração em módulos, para que se possa obter a melhor película em todos os compartimentos e conseqüentemente um melhor aproveitamento da intensidade de corrente (rendimento faradáico), pois ocorre uma melhora na transferência de massa e assim uma maior remoção de cromo metálico.

Como a concentração de cromo inicial de um banho de curtimento, na média, é 2000 ppm e segundo a literatura cerca de 60 % deste cromo é descarregado no efluente para tratamento. Considerando o melhor resultado na remoção de cromo deste trabalho, a concentração de cromo ainda fica muito acima do permitido para lançamento no meio ambiente, 1,0 ppm. Com isso, uma sugestão é utilizar o processo eletroquímico depois de um outro processo, por exemplo, ultrafiltração, onde será removido parte do cromo e assim o banho eletrolítico passa pelo reator eletroquímico para remover o restante de cromo ainda existente, que é retornado ao processo e o efluente para a ETE, onde é lançado nas concentrações permitidas pela norma vigente.

Outras sugestões para trabalhos futuros são:

- Realização de um estudo cinético;
- Realizar estudos da DTR no reator;
- Otimizar a geometria do reator, para evitar o aparecimento de zonas mortas e melhorar a formação da película;
- Analisar a eficiência deste reator otimizado na remoção de cromo utilizando uma solução real produzida no curtume;
- Avaliar a qualidade do depósito nos termos da qualidade do cromo curtido com o cromo retirado deste depósito;
- Avaliar a performance deste reator em associação com outros tratamentos;
- Fazer um estudo econômico do processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

GERAIS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR 10.004 Resíduos Sólidos - Classificação. 2ª Ed., p. 71, Rio de Janeiro, 2004^a.

ALBUQUERQUE, I. L. T., CAVALCANTI, E. B. e VILAR, E. O; Mass transfer study of electrochemical processes with gas production, Chemical Engineering and Processing, v. 48, p. 1432-1436, 2009.

ALBUQUERQUE, I. L. T.; Influência da geometria catódica sobre a transferência de massa e potencial catódico durante a eletrólise da água em meio alcalino, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, Brasil, 2006.

BANSAL, M., GARG, U., SINGH, D. e GARG, V.K., Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using pre-consumer processing agricultural waste: A case study of rice husk, J. Hazardous Materials, v. 162, p. 312–320, 2009b.

BANSAL, M., SINGH, D. e GARG, V.K., A comparative study for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agriculture wastes'carbons, Journal Hazardous Materials, v. 171, p. 83–92, 2009a.

BARROS, M. A. S. D., e SOUZA-AGUIAR, E. F., O processamento de peles, Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, 2001.

BEAL, L. L.; Tratamento de anaeróbio de efluentes de curtume de acabamento associado à membrana de micro e ultrafiltração, Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, Brasil, 2004.

BRASILEIRO, I. M. N.; Tecnologia eletroquímica aplicada na degradação de poluentes da indústria de petróleo, Tese de doutorado, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, Brasil, 2006.

CASTILHOS, D. D., TEDESCO, M. J. e VIDOR, C., Rendimento de culturas e alterações químicas do solo tratado com resíduos de curtume e crômio hexavalente, Revista Brasileira de Ciência do Solo, Universidade Federal de Viçosa, v.26, p. 1083-1092, Minas Gerais, 2002.

CENINSA. Central de Informações de sistemas agroindustriais.. Disponível em: http://www.ceninsa.org.br:8080/portalCeninsa/novo/couro/historico_couro.jsp. Acesso em: 19 de setembro, 2011

CHEN, G., Electrochemical technologies in wastewater treatment, Separation and Purification Technology, v. 38, p. 11-41, 2004.

CLAAS, I.C. e MAIA, R.A.M., Manual básico de resíduos industriais de curtume, SENAI - Porto Alegre, RS, 1994.

COEURET, F. e STORCK, A.; Element de genie electrochimique, Tec DoC Lavoisier, Paris, 1984.

COEURET, F.; Introducción a la ingeniería electroquímica, Editorial Reverté, S.A., Espanha, 1992.

COEURET, F.; Scale-up de reatores eletroquímicos. Apostila de curso ministrado para o laboratório de engenharia eletroquímica, Campina Grande, Paraíba, 2001.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução Nº 01, 23 de janeiro de 1986.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução Nº 430, 13 de maio de 2011.

COSTA, C. R., BOTTA, C. M. R., ESPINDOLA, E. L. G. e OLIVI, P; Electrochemical treatment of tannery wastewater using DSA® electrodes, Journal of Hazardous Materials, v. 153, p. 616 - 627, 2008.

COSTA, M. A. S. M.; Remoção eletroquímica do Cr III proveniente do processo de tanagem para reuso, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, Brasil, 2005.

ELSNER, C.; Transfert de matière et distribution du potentiel et du courant sur des électrodes de métal déployé, en présence de bulles électro-engendrées, Tese de Doutorado, Cap. IV, Universidade de Rennes I, França, 1984.

FARABEGOLIA, G., CARUCCIB, A., MAJONEC, M., e ROLLEA, E., Biological treatment of tannery wastewater in the presence of chromium, Journal of Environmental Management, v. 71, p. 345-349, 2004.

FERRARI JR, M. J. , SILVA, P. C., CHERNICHARO, C. A. L., VON SPERLING, M., Tratamento de efluentes líquidos de curtumes: Uma concepção alternativa e apresentação de custos. Em: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Foz do Iguaçu – Pr, 1997.

FORNAZARI, A. L. T., MALPASS, G. R. P., MIWA, D. W. e MOTHEO, A. J; Aplicação da degradação eletroquímica de efluentes composto por misturas de fenol - formaldeído, 2nd International Workshop Advances in Cleaner production, São Paulo, Brasil, 2009.

FOX, R. W. e MCDONALD, A. T.; Introdução à mecânica dos fluidos, 2^a ed., Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1981.

GANEM, R.S., Curtumes: aspectos ambientais, Biblioteca digital da câmara, Disponível em: <http://bd.camara.gov.br>, 2007.

GHOSH, G. e BHATTACHARYA, P.K., Hexavalent chromium ion removal through micellar enhanced ultrafiltration, *Chemical Engineering Journal*. v. 119, p. 45–53, 2006.

GUIMARÃES, D. L.; Tratamento de lodo primário de estação de tratamento de efluentes e aplicação de protocolo de avaliação, *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, Brasil, 2008.

HERMES, E., ORSSATTO, F., HERMES, M. R., BEAL, A. GRANATO JR, C. A. e FRARE, L. M., Reciclagem dos banhos residuais de curtimento ao cromo, através da recuperação do mesmo por sedimentação, *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, Campina Grande, v.11, n.2, p.171-180, 2009.

HERNANDEZ, J. F., Curtimento do Colagênio, *Revista do Couro*, Ano XXI, nº108, 1995.

HUNSOM, M., PRUKSATHORN, K., DAMRONGLERD, S., VERGNES, H. e DUVERNEUIL, P., Electrochemical treatment of heavy metals (Cu^{2+} , Cr^{6+} , Ni^{2+}) from industrial effluent and modeling of copper reduction, *Water Research*, v. 39, p. 610-616, 2005.

JOST, P. T., Tratamento de efluentes de curtumes, Departamento de assistência à média e pequena Indústria, Ed. da CNI, Rio de Janeiro, 1990.

JUTTNER, K., GALLA, U. e SCHMIEDER, H; Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. *Electrochimica Acta*, v. 45, p. 2575-2594, 2000.

KONGSRICHAROERN, N. e POLPRASERT, C., Chromium removal by a bipolar electrochemical precipitation process, *Water Science Technology*, v. 34, p. 109–116, 1996.

KREYSA, G., Normalized space velocity - a new figure of merit for waste water electrolysis cells, *Electrochimica Acta*, v. 26, n. 11, p. 1693-1694.

LEGRAND, J., Mise en oeuvre écoulements de Taylor-Couette-Poiseuille et de Ruissellement Plan Dans des Réacteurs Electrochimiques de Conception Nouvelle, Tese de doutorado, Devant L'Université de Rennes , França, 1983.

LIU, Y. X., YUAN, D.X., YAN, J. M., LI, Q. L. E OUYANG, T., Electrochemical removal of chromium from aqueous solutions using electrodes of stainless steel nets coated with single wall carbon nanotubes, *Journal of Hazardous Materials*, v. 186, p. 473-480, 2011.

MATIS, K., Recovery of metals by ion flotation from dilute aqueous solutions, *Separation and Purification Methods*, v. 20, p. 1–48, 1991.

MUNIZ, A. C. S.; LEITE, V. D.; PRASAD, S.; BRITO, A. L. F. Eficiência de atenuação de metais pesados no processo de codisposição aeróbia. Em: XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. Porto Alegre-RS, 2000.

MURUGANANTHAN, M., RAJU, G. B. e PRABHAKAR, S., Separation of pollutants from tannery effluents by electroflotation, Separation and Purification Technology, v. 40, n. 1, p. 69-75, 2004.

NANZER, J., Contribution a l'ouverture du genie electrochimique vers le genie biomedical, le genie de l'environnement et l'electrochimie industrielle, Tese de doutorado, L'Université de Rennes I, França, 1990.

NETO, H., Produção mundial de peles. Disponível em: http://www.abrafrigo.com.br/index.php?option=com_content&task=view&id=9321&Itemid=26. Acesso em: 19 de jun, 2011.

OZAKI, H., SHARMA, K. e SAKTAYWIN, W., Performance of an ultra-low-pressure reverse osmosis membrane (ULPROM) for separating heavy metal: effects of interference parameters, Desalination, v. 144, p. 287–294, 2002.

PACHECO, J. W. F., Curtumes (Série P + L), CETESB, São Paulo. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br>, 2005.

PARGA, J.R., COCKE, D.L., VALVERDE, V. GOMES, J.A.G. KESMEZ, M. MORENO, WEIR, H. M. e MENCER, D., Characterization of electrocoagulation for removal of chromium and arsenic, Chemical Engineering Technology, v. 28, p.605–612, 2005.

PLETCHER, D. e WALSH, F. C.; Industrial electrochemistry, 2ª ed., Black Academic & Professional, Chapman & Hall, London, 1993.

QUEIROZ, M. P., Resíduos de couro são reaprovietados na indústria têxtil, Revista Minas Faz Ciência, nº 22, 2005. Disponível em: <http://revista.fapemig.br/materia.php?id=356>, acessado em: 29 de novembro de 2011.

RANA, P., MOHAN, N. e RAJAGOPAL, C., Electrochemical removal of chromium from wastewater by using carbon aerogel electrodes, Water Research, v.38, p. 2811-2820, 2004.

ROCHA-FILHO, R. C. e CHAGAS, A. P., Sobre os nomes dos elementos químicos, Química Nova, v.22, n. 5, 1999. Disponível em: http://scielo.br/scielo.php?Script=sci_arttext&pid=S0100-40421999000500022&lng=pt&nrm=iso, acessado em: 29 de setembro de 2010.

SANTOS, A. M. M. M.; CORRÊA, A. R.; ALEXIM, F.M.B.; PEIXOTO, G. B. T., Panorama do setor de couro no Brasil, BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 16, p.57- 84, 2002.

SHAALAN, H. F., SOROUR, M.H. e TEWFIK, S.R., Simulation and optimization of a membrane system for chromium recovery from tanning wastes, Desalination, v.141, p. 315–324, 2001.

SILVA, A. F. M., LIMA, I. O., SILVA, J. A. G., e REIS, L. G., Estação didática de tratamento de efluentes. Disponível em: <http://revistaeletronica.sp.senai.br/index.php/seer/article/viewFile/88/49>. Acessado em 22 de maio de 2012.

SIRAJUDDIN, KAKAKHEL, L., LUTFULLAH, G., BHANGER, M. I., SHAH, A. e NIAZ, A., Electrolytic recovery of chromium salts from tannery wastewater Journal Hazardous Materials, v. 148, p. 560-565, 2007.

SONG, Y. B. e CHIN, D. T., Current efficiency and polarization behavior of trivalent chromium electrodeposition process, Electrochimica Acta, v. 48, p. 349-356, 2002.

SONG, Z., WILLIAMS, C.J. e EDYVEAN, R.G.J. Sedimentation of tannery wastewater, Water Research, v. 34, p. 2171–2176, 2000.

SZPYRKOWICZ, L., KAUL, S. N., NETI, R. N. e SATYANARAYAN, S; Influence of anode material on electrochemical oxidation for the treatment of tannery wastewater, Water Research, v. 39, p. 1601 - 1613, 2005.

TICIANELLI, E. A. e GONZALEZ, E. R.; “Eletroquímica”, Editora da Universidade de São Paulo, Brasil, 1998.

TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA®, Electrochimica Acta, v. 45, p. 2377 – 2385, 2000.

VILAR, E. O.; Transfertv de matière entre um fritté métallique et um liquide – Application aux electrodes poreuses percolées, Tese de doutorado, Devant L'Université de Rennes I, França, 1996.

VILLELA, F., Rebanho bovino cresce 2,1% e chega a 209,5 milhões de cabeças, Correio do Brasil, n° 4499, ano XII. Disponível em: <http://correiodobrasil.com.br/rebanho-bovino-cresce-21-e-chega-a-2095-milhoes-de-cabecas/318730/>, acessado em: 29 de setembro de 2012.

WALSH, F. C.; A first course in electrochemical engineering, The Electrochemical Consultancy, England, 1993.

WELTY, J. R., WICKS, C. E. e WILSON, R. E.; Fundamentals of momentum, heat and mass transfer, 2^a ed., John Willey & Sons, New York, 1976.

ZHOU, X., KORENAGA, T., TAKAHASHI, T., MORIWAKE T., e SHINODA, S., A process monitoring/controlling system for the treatment of wastewater containing chromium (VI), Water Research, v. 27, p. 1049–1054, 1993.