

MODELAGEM DE UM REATOR ELETROQUÍMICO DE CONFIGURAÇÃO MISTA A SER USADO POSTERIORMENTE NO TRATAMENTO DE EFLUENTES

Bruna Kattielly Costa Xavier (1); Eudésio Oliveira Vilar (2).

Universidade Federal de Campina Grande, brunacosta93@gmail.com¹; oliveiravilar@live.com²

Resumo: Os corantes sintéticos são extensivamente utilizados na indústria têxtil, gráfica e fotográfica. Do ponto de vista ambiental, a remoção da cor dos efluentes é um dos grandes problemas enfrentados pelo setor têxtil, pois os corantes podem ser visíveis em alguns casos em concentrações tão baixas quanto um ppm. Muitos são as técnicas empregadas para o tratamento destes, contudo o tratamento eletroquímico, processo de oxidação de substâncias orgânicas, apresenta vantagens em relação aos tratamentos convencionais, e ao longo dos últimos anos vem ganhando destaque. O equipamento principal utilizado no tratamento eletroquímico é o reator. Em vista disto fica evidente a necessidade de um estudo aprofundado em reatores eletroquímicos contendo eletrodos tubulares de placas perfuradas aplicadas ao tratamento de efluentes têxteis. Assim, neste trabalho foi utilizado um reator eletroquímico de configuração mista, com o objetivo de estudar experimentalmente a determinação do coeficiente médio de transferência de massa combinado (K_a^g), quando há geração de gás produzido eletroquimicamente, para diferentes vazões de alimentação e ainda realizar uma análise dimensional e propor uma correlação para o reator em estudo. Para variação deste coeficiente, foi encontrado um ponto mínimo de transição para um número de Reynolds crítico 602,87.

Palavras-chave: efluentes têxteis, célula eletroquímica, coeficiente médio de transferência de massa combinado; modelagem.

Introdução

Devido ao aumento da conscientização e rigidez das regras ambientais, o desenvolvimento de tecnologia adequada para tratamento de efluentes tem sido objeto de grande interesse nos últimos tempos. Os corantes podem ser visíveis em alguns casos em concentrações tão baixas quanto um ppm e em pequenas quantidades afetam a transparência da água e a solubilidade dos gases. (GUARATINI e ZAZONI, 2000). Muitos são as técnicas empregadas para remoção de corantes de efluentes têxteis, e um exemplo desta é o tratamento eletroquímico que consiste de uma eletrólise direta na superfície do eletrodo, ou gerando um intermediário reativo que venha a atacar o cromóforo, apresentando vantagens em relação aos tratamentos convencionais (GOMES, 2009). Podem ser listadas as principais vantagens na utilização da tecnologia eletroquímica como forma de tratamento de efluentes contendo corantes, quando comparado aos demais tratamentos convencionais: os potenciais podem ser controlados, os eletrodos e células são construídos de forma a minimizar as perdas de energia frente à má distribuição de corrente, quedas de corrente e reações laterais e também podem lidar com muitos poluentes e tratar quantidades de microlitros para milhões de litros. Com controle

desses parâmetros, possibilita a automação de plantas pilotos. (SALES, 2014).

No tratamento eletroquímico, a eletrólise pode ser direta ou indireta e podem ser utilizadas separadamente em diferentes reatores ou combinados em um mesmo reator. A oxidação anódica pode ocorrer por troca de elétrons entre a superfície do eletrodo e a substância orgânica ou pela formação de espécies eletroativas oxidantes formadas no ânodo. Estas são as formas direta e indireta de oxidação eletroquímica. Se a oxidação direta não for efetiva, existe a possibilidade do uso de espécies oxidantes fortes, geradas eletroquimicamente na superfície do eletrodo, como é o caso do cloro (SALES, 2014). O reator eletroquímico é o equipamento chave no processamento eletroquímico e pode ser definido como um "dispositivo controlado que é capaz de suportar uma reação eletroquímica prática" (WALSH,1993).

Considerando que o processo é controlado pela transferência de massa, a busca de equações matemáticas com base nos números adimensionais Schmidt, Sherwood e Reynolds, fornece metodologias para o estabelecimento de parâmetros que permitem fazer a ampliação de escala do reator ("scale-up"), passando de bancada para piloto. A determinação do coeficiente de transferência de massa (K_d) também é um parâmetro importante para o dimensionamento adequado do reator eletroquímico (COSTA, 2010).

Levando em consideração a problemática abordada acima, fica evidente a necessidade de um estudo aprofundado em reatores contendo eletrodos tubulares de placas perfuradas aplicadas ao tratamento de efluentes têxteis. Para isto, o objetivo deste trabalho é estudar experimentalmente a determinação do coeficiente médio de transferência de massa combinado (K_d^g), quando há geração de gás produzido eletroquimicamente, para diferentes vazões de alimentação e ainda realizar uma análise dimensional e propor uma correlação para o reator de configuração mista, utilizando eletrodos tubulares do tipo Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, (DSA® - De Nora) e como ânodo uma placa perfurada de aço-316.

Metodologia

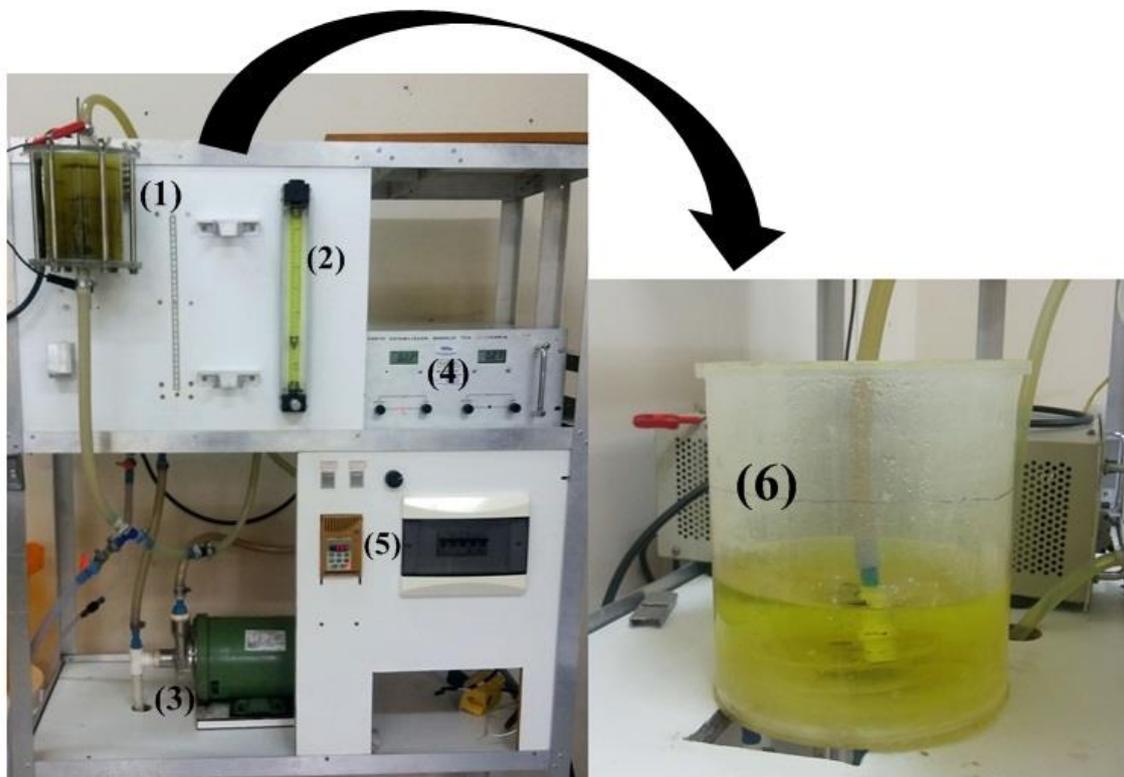
Neste trabalho foram realizados dois métodos para o estudo da modelagem do reator eletroquímico, todas as soluções foram preparadas com reagente de padrão analítico e água destilada. Para a realização da eletrólise para modelagem preparou-se soluções eletrolíticas constituídas de ferricianeto de potássio (Fe(CN)₆K₃, 0,005 mol/L), ferrocianeto de potássio (Fe(CN)₆K₄ 0,005 mol/L) e hidróxido de sódio (NaOH; 0,5 mol/L) como eletrólito suporte.

No método de titulação amperométrica preparou-se uma solução tampão constituída de hidróxido de amônio (NH_4OH , 3 mol/L) e cloreto de amônio (NH_4Cl , 1 mol/L), também preparou-se uma solução de cloreto de cobalto (CoCl_2 , 0,0339 mol/L) usada como reativo para a redução do íon ferricianeto na solução.

- Sistemas Experimentais

A figura 1 mostra o reator de configuração perpendicular e o sistema ao qual foi acoplado, bem como os equipamentos e acessórios são descritos a seguir. A célula foi construída com uma configuração mista, de capacidade volumétrica de aproximadamente 1000cc, onde se empregou chicanas ou buffers a fim de aumentar substancialmente a convecção ou o coeficiente médio de transferência de massa entre a espécie oxidada de interesse e a superfície anódica.

Figura 1: Sistema experimental do reator eletroquímico.

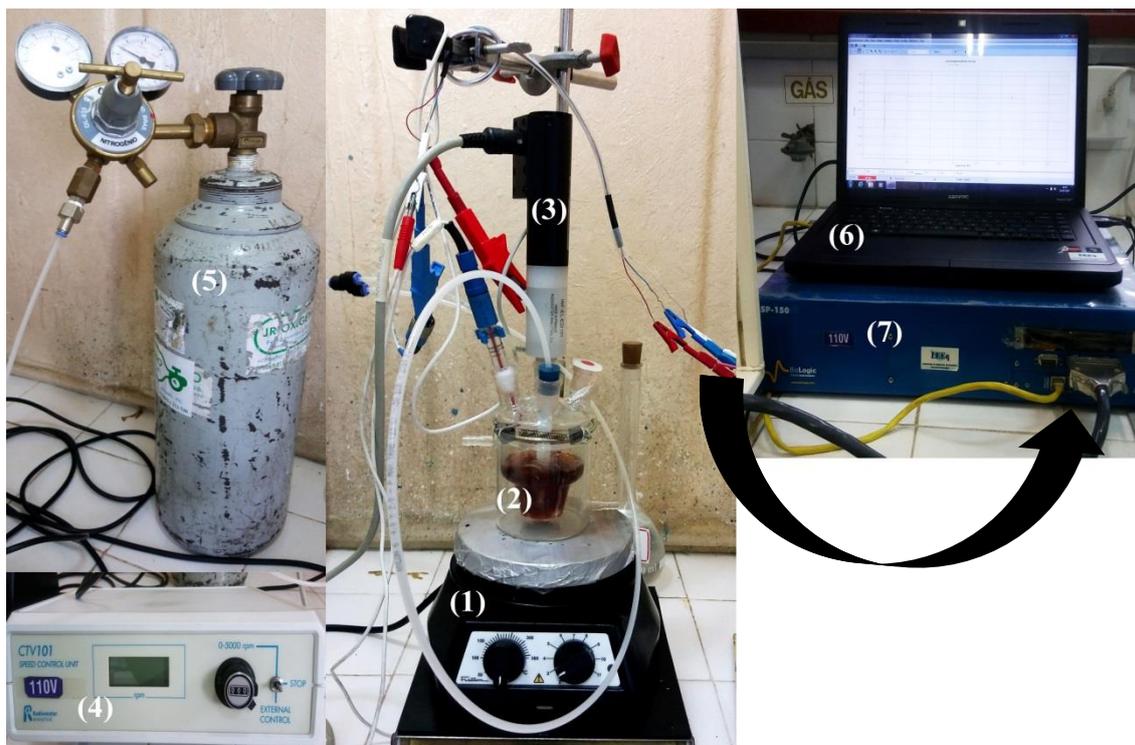


O sistema experimental apresentada na Figura 1 é composto pelos seguintes componentes principais: (1) Célula eletroquímica; (2) rotâmetro Fisher Mod. RA 530631 (vazão máxima de 3,4 L/min); (3) Bomba centrífuga SCHNEIDER Mod. MCI-EF ½ CV para recirculação da solução; (4) Fonte Estabilizada TECTROL modelo TCA 30-30XR1A; (5) Inversor de

frequência que controla a rotação da bomba; (6) Tanque de alimentação de 10L.

Na Figura 2 é apresentado o sistema experimental utilizado na titulação amperométrica dos íons ferricianeto na solução, no qual é constituído por: (1) Agitador Fisatom Mod. 752A; (2) célula eletroquímica; (3) Eletrodo de trabalho disco-rotante; (4) Controlador de velocidade Radyometer, mod. CTV 101; (5) Gás nitrogênio; (6) Notebook com o software EC-Lab; (7) Potenciostato Biologic SP-150.

Figura 2: Sistema para a titulação amperométrica.



- Procedimentos experimentais

Para a determinação do coeficiente de transferência de massa combinado foi empregado um método clássico da literatura. A reação frequentemente utilizada é a redução do íon ferricianeto em meio alcalino para o qual, desde o seu transporte por convecção até a camada limite de Nernst seguida pela sua difusão (primeira Lei de Fick) e reação eletroquímica na camada interna de Helmholtz, fica limitado apenas pelos dois primeiros.

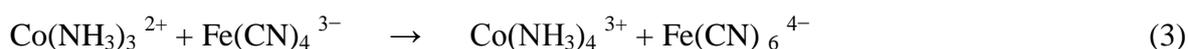




Realizou-se eletrólise com duração de 20 minutos para cada vazão de alimentação entre 1L/min a 3,4 L/min, com as soluções eletrolíticas descritas anteriormente. Como sugerida pela literatura Elsner (1984), para determinar o coeficiente de transferência de massa num sistema, onde na eletrólise ocorra produção de gás, devem-se coletar amostras da solução Ferri/Ferro antes e depois da eletrólise.

Coletaram-se amostras de 80 ml e a concentração dos íons ferricianeto presentes no seio da solução ($C_{A\infty}$), no qual é a espécie mais eletroativa presente no eletrólito, foram determinados por titulação amperométrica (COEURET, 1992).

A técnica utilizada consiste em determinar a concentração real do íon ferricianeto de potássio, a partir de um potencial catódico aplicado, sob influência do fluxo de alimentação, utilizando como agente titulante alíquotas de até 0,5 mL de Cloreto de Cobalto ($CoCl_2$) à solução amoniacal que contém os íons de ferricianeto até reduzi-los, de acordo com a seguinte reação:



Pelo princípio da equivalência, tem-se que:

$$C_{amostra} V_{amostra} = C_{CoCl_2} V_{CoCl_2} \quad (4)$$

Onde:

$C_{amostra}$ – Concentração do íon ferricianeto presente na amostra (mol/L); $V_{amostra}$ – Volume total da amostra de trabalho (total = somando com o volume de cloreto de cobalto adicionado) (L); C_{CoCl_2} – Concentração conhecida de cloreto de Cobalto (0,0339 mol/L); V_{CoCl_2} – Volume total do sal de cobalto adicionado - ponto de equivalência (L);

Isolando o termo correspondente a concentração do íon ferricianeto da equação (4), tem-se a seguinte relação:

$$C_{\text{amostra}} = \frac{0,0339 \cdot V_{\text{CoCl}_2}}{V_{\text{amostra}}} \quad (5)$$

A partir da Equação (5) obtém-se a concentração real do íon ferricianeto, para isto é necessário conhecer o volume total do titulante para reduzir todo o ferricianeto presente na amostra. O volume para a análise foi de 60 mL, sendo 39 mL da solução eletrolisada (ferrocianeto de potássio, ferricianeto de potássio e soda) e o resto de solução tampão (amônia e cloreto de amônia). A titulação amperométrica foi realizada a partir da redução do íon ferricianeto em um cátodo com velocidade rotacional constante de 1000 rpm (controlada por um módulo da Radyometer, modelo CTV 101) para volumes de 0,1 mL do sal de cobalto adicionado. Para cada volume de cloreto de cobalto adicionado foi obtido um polarograma de corrente elétrica $I(\mu\text{A})$ em função do potencial catódico medido em relação a um eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE). A primeira curva foi obtida antes da adição de cloreto de cobalto e as demais com adição de 0,1 mL de solução. Com os valores da corrente limite (platô) obtidos para cada volume de titulante adicionado, foi obtido um gráfico da corrente limite em função do volume de cloreto de cobalto adicionado. Este procedimento tem a finalidade de encontrar o ponto de equivalência que representa o volume necessário de cloreto de cobalto para reduzir ou neutralizar todo o ferricianeto presente na amostra (VILAR, 1996).

Resultados e Discussão

- Coefficiente de transferência de massa combinado (K_d^g)

A Equação 7 relaciona valores de corrente limite com o coeficiente de transferência de massa combinado, de forma que, calculando-se os valores de corrente limite, obtidas por titulação amperométrica e calculadas pela Equação 6, e aplicando-se por fim a essa equação, foram determinados os coeficientes de transporte de massa para cada variação de vazão de alimentação (1-3,4 L/min).

$$I_d^g = \frac{n \cdot F \cdot \Delta C \cdot V_c}{t} \quad (6)$$

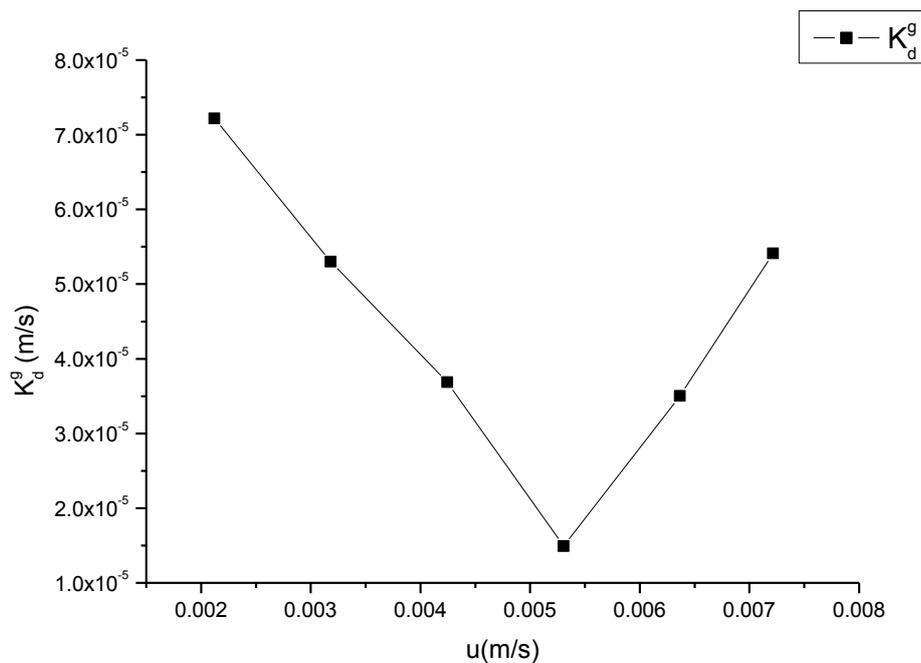
$$\overline{K_d^g} = \frac{I_d^g}{n \cdot F \cdot A \cdot C} \quad (7)$$

Calculou-se o K_d^g em cada condição de velocidade de escoamento empregado, e plotou-se um gráfico em função da velocidade média do fluido, Figura 3. Os resultados obtidos foram expressos na Tabela 1.

Tabela 1: Resultados do coeficiente de transferência de massa combinado para as respectivas velocidades médias do fluido.

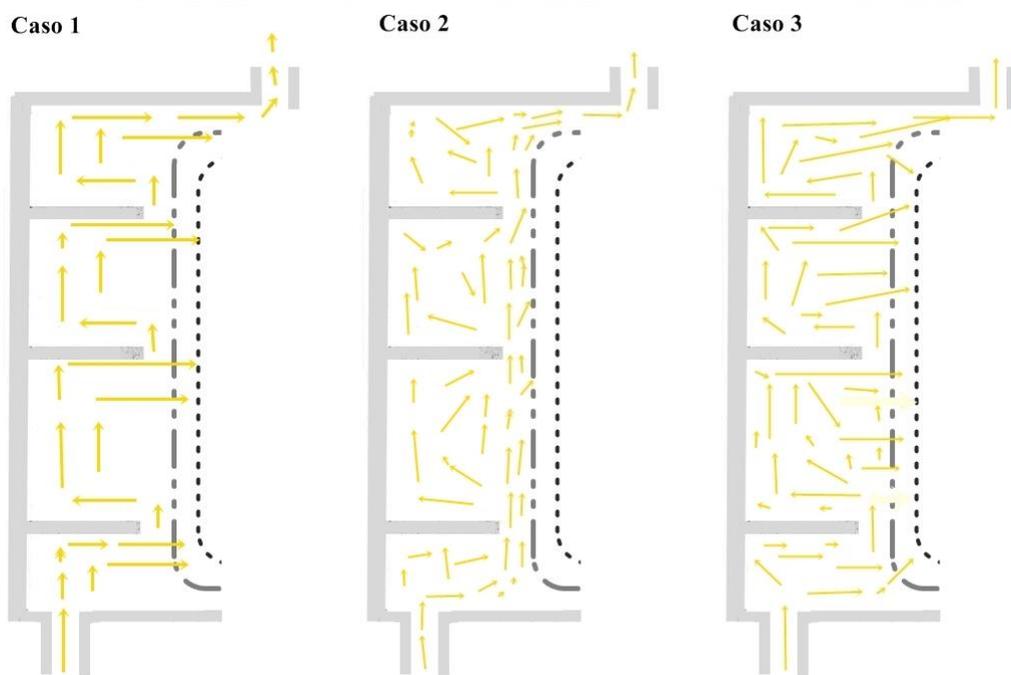
| \bar{u} (m/s) | K_d^g (m/s) |
|-----------------|---------------------------|
| 0,002122109 | $7,21586 \times 10^{-05}$ |
| 0,003183163 | $5,30101 \times 10^{-05}$ |
| 0,004244218 | $3,68509 \times 10^{-05}$ |
| 0,005305272 | $1,49294 \times 10^{-05}$ |
| 0,006366326 | $3,50112 \times 10^{-05}$ |
| 0,00721517 | $5,40962 \times 10^{-05}$ |

Figura 3: Comportamento do coeficiente de transferência de massa K_d^g em função da velocidade média do fluido \bar{u} para o eletrodo DSA.



Analisando esta figura, observa-se que a variação do coeficiente de transferência de massa combinado com a velocidade média do fluido, encontra-se um valor mínimo para um determinado número de Reynolds (crítico), para em seguida aumentar com a velocidade de percolação do eletrólito. Este comportamento pode ser explicado através da Figura 4.

Figura 1: Representação esquemática do comportamento da transferência de massa no reator em estudo.



Provavelmente aconteceu o seguinte fenômeno: O reator em estudo tem configuração mista devido ao emprego de chicanas. No caso 1 representa a região da curva antes do ponto mínimo, onde em vazões mais baixas (1-2 L/min) ocorre um bom funcionamento das chicanas, direcionando o fluxo para a superfície do eletrodo, promovendo uma maior transferência de massa. Na situação do ponto de Reynolds crítico, caso 2, com vazão de 2,5 L/min surge um caminho preferencial para a passagem do fluxo, ocasionando uma menor quantidade de massa iônica chegando à superfície do eletrodo interno de trabalho. Isto provoca uma queda do coeficiente de transferência de massa nesta vazão. No último caso, seu aumento é gerado pela turbulência devido ao aumento da vazão (3-3,4 L/min), associada a convecção promovida pelas chicanas que direciona novamente o fluxo à superfície do eletrodo.

- Grupos adimensionais e correlação

Em engenharia eletroquímica é comum o uso dos grupos adimensionais, pois é importante para nos fornecer informações sobre as condições experimental do sistema em relação à transferência de massa com o número de Sherwood (Sh), propriedade hidrodinâmica do fluido

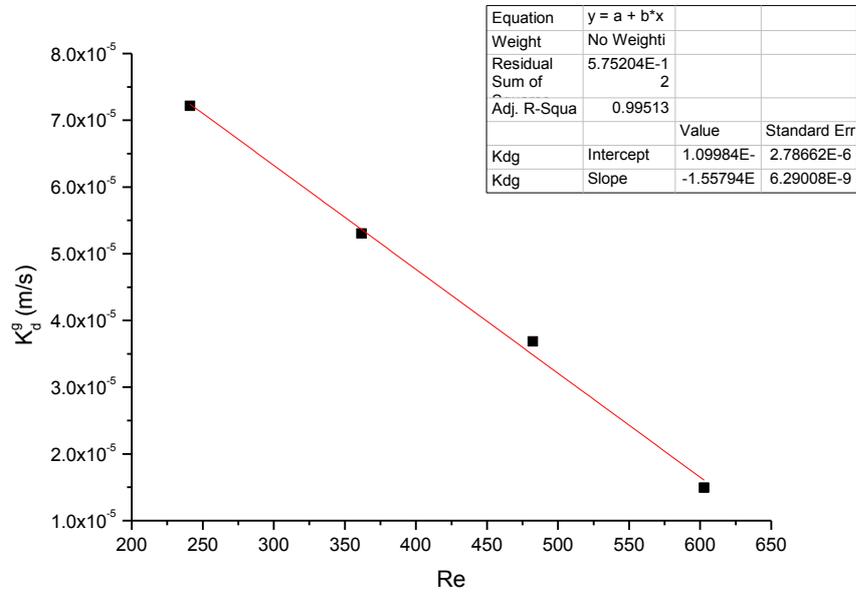
com o número de Reynolds (Re), e o número de Schmidt (Sc) que descreve a propriedade geométrica do sistema. Na Tabela 2, estão representados os valores de vazão de alimentação, dos coeficientes de transferência de massa e os números adimensionais: Sherwood, Reynolds e Schmidt, definidos a partir da análise dimensional do sistema, utilizando o teorema de π Buckingham, que nos fornece uma técnica sistemática para determinação dos grupos adimensionais que governam os problemas relacionados aos fenômenos de transporte de massa, movimento e calor.

Tabela 2: Valores calculados de vazão de alimentação, coeficiente de transferência de massa e os números adimensionais de Sherwood, Reynolds e Schmidt.

| Q(L/min) | Qv (m³/s) | K_d^g (m/s) | Re | Sh | Sc |
|-----------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------|-----------|-------------|
| 1 | $1,667 \times 10^{-05}$ | $7,21586 \times 10^{-5}$ | 241,1487 | 8489,253 | 1035,294118 |
| 1,5 | $2,5 \times 10^{-05}$ | $5,30101 \times 10^{-5}$ | 361,7231 | 6236,485 | 1035,294118 |
| 2 | $3,333 \times 10^{-05}$ | $3,68509 \times 10^{-5}$ | 482,2975 | 4335,403 | 1035,294118 |
| 2,5 | $4,167 \times 10^{-05}$ | $1,49294 \times 10^{-5}$ | 602,8718 | 1756,396 | 1035,294118 |
| 3 | 5×10^{-05} | $3,50112 \times 10^{-5}$ | 723,4462 | 4118,968 | 1035,294118 |
| 3,4 | $5,667 \times 10^{-05}$ | $5,40962 \times 10^{-5}$ | 819,9057 | 6364,26 | 1035,294118 |

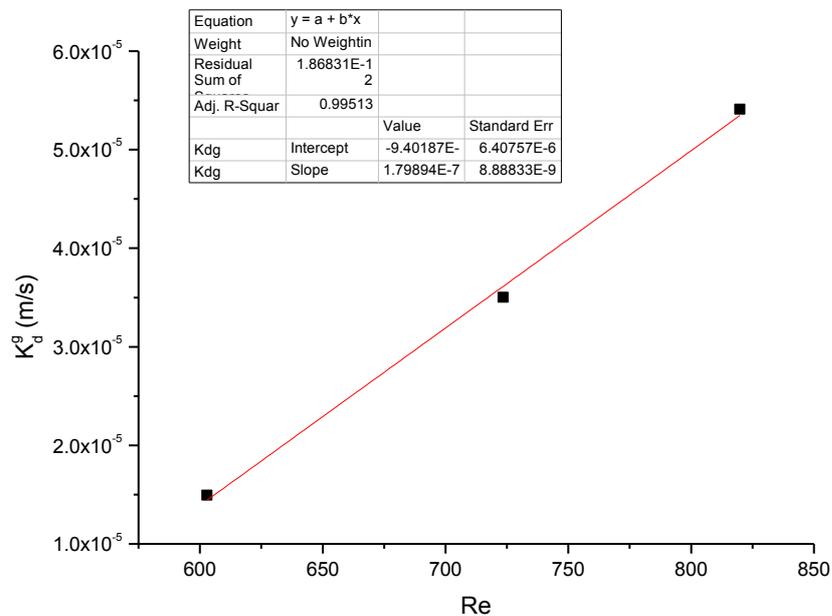
Plotou-se um gráfico (Figuras 5 e 6) do coeficiente de transferência de massa versus o Reynolds para as duas regiões citadas no item anterior, foi determinado duas correlações lineares que representam o regime fluidodinâmico do sistema para cada caso.

Figura 5: Comportamento do coeficiente de transferência de massa K_d^g em função do número de Reynolds para o caso 1.



$$|K_d^g| = -1,10 \times 10^{-4} - 1,56 \times 10^{-7} Re \quad (8)$$

Figura 6: Comportamento do coeficiente de transferência de massa K_d^g em função do número de Reynolds para o caso 3.



$$|K_d^g| = -9,40 \times 10^{-5} + 1,80 \times 10^{-7} Re \quad (9)$$

O ponto de transição das duas regiões é chamado de Reynolds crítico que tem um valor de 602,87, aproximadamente.

Conclusões

Concluiu-se que através do estudo do coeficiente de transferência de massa combinado verificou-se a presença de diferentes condições fluidodinâmicas no reator. E que por meio do ponto mínimo para a transferência de massa encontrou-se o valor do Reynolds crítico (602,87) que delimita a transição dos regimes presente no sistema.

Referências

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

COSTA, P. H. B. “**Transferência de massa em reator eletroquímico de carbono vítreo reticulado**”- São Carlos, Universidade Federal de São Carlos, 2010.

ELSNER, C.; **Transfert de matière Et distribution du potentiel ET du courant sur des électrodes de metal deployé, en presence de bulles électro-engendrées**. Tese de doutorado, Cap IV, Universidade de Rennes I, França, (1984).

GOMES, L. **Degradação eletroquímica do corante alaranjado 3R utilizando diferentes eletrodos**. Universidade de São Paulo - Instituto de Química de São Carlos. São Carlos. 2009.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M.V. B.; **Corantes Têxteis**; Química Nova, Revisão, v.23, n.1, 2000.

SALES, E. M. **Avaliação de um reator eletroquímico utilizando eletrodo DSA (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂) na degradação do corante ar-88**. – Campina Grande, Universidade Federal de Campina Grande. 2014.

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

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

Agradecimentos

Ao meu orientador Professor Dr. Eudésio Oliveira Vilar, pela orientação e disponibilidade da infraestrutura física e instrumental do Laboratório de Eng. Eletroquímica – LEEq.