

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS.

Parcer

Este exemplar corresponde a versão
final da tese defendida por Sergio Alejandro
Martinez Delgadillo e aprovada pela Comissão
Julgadora em 15.03.91.

Campinas, 15 de março de 1991.

Ranulfo Monte Alegre

TRATAMENTO ELETROLITICO

DE EFLUENTES DE REFINARIA DE PETRÓLEO

SERGIO ALEJANDRO MARTÍNEZ DELGADILLO.

Eng. Bioquímico, 1981.

ORIENTADOR

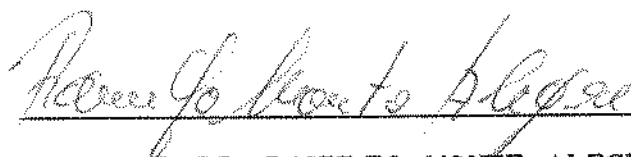
06/91
Prof. Dr. Ranulfo Monte Alegre.†

TESE DE DOUTORADO

Campinas, SP, 1991.

Reservado

BANCA EXAMINADORA



PROF. DR. RANULFO MONTE ALEGRE.



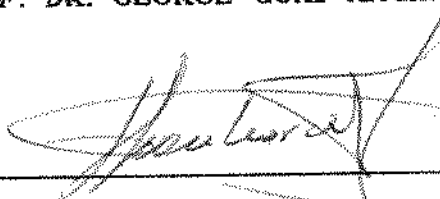
PROF. DR. ROBERTO FEIJO DE FIGUEIREDO.



PROF. DR. CARLOS ALBERTO GASPARETTO.



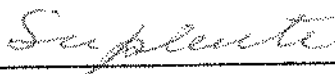
PROF. DR. GEORGE CURI KACHAN.



PROF. DR. GUSTAVO F. LEONARDHT.



PROF. DR. WILSON JARDIM FIGUEIREDO.



PROF. DRA. IRACEMA DE OLIVEIRA MORAES.

15.03.91

Intelectuales Apolíticos

Un día,
los intelectuales
apolíticos
de mi país
serán interrogados
por el hombre
sencillo
de nuestro pueblo.

Se les preguntará
sobre lo que hicieron
cuando
la patria se apagaba
lentamente,
como una hoguera dulce,
pequeña y sola.

No serán interrogados
sobre sus largas
siestas
después de la merienda,
tampoco sobre sus estériles
combates con la nada,
ni sobre su ontológica
manera
de llegar a las monedas.

No se les interrogará
sobre la mitología griega,
ni sobre el asco
que sintieron de sí,
cuando alguien, en su fondo,
se disponía a morir cobardemente.

Nada se les preguntará
sobre sus justificaciones
absurdas
crecidas a la sombra
de una mentira rotunda
Ese día vendrán
los hombres sencillos.
Los que nunca cupieron
En libros y versos
de los intelectuales apolíticos
pero que llegaban todos los días
a dejarles la leche y el pan
los huevos y las tortillas,
los que les cosían la ropa,
los que les manejaban los carros,
los cuidaban sus perros y jardines
y trabajaban para ellos,
y preguntarán,
"¿Qué hicisteis cuando los pobres
sufrían, y se quemaban en ellos,
gravemente, la ternura y la vida?"

Intelectuales apolíticos
de mi dulce país,
no podréis responder nada.

Os devorará un buitre de silencio
las entrañas,
Os roerá el alma
vuestra propia miseria
Y callaréis,
avergonzados de vosotros.

Otto René Castillo

Poeta Guatemalteco.

Aos Trabalhadores do planeta,
unicos geradores de riqueza
e força motora da sociedade.

Aos meus pais, Fernando e Josefina

A Laura, Maritola e Fer

A meus filhos: Coar, Ajax, Laura e Denise

AGRADECIMENTOS

● Ao Prof. Dr. Ranulfo Monte Alegre pela orientação sempre crítica e grande apoio durante o desenvolvimento de todo este trabalho.

● Ao Prof. Wolfgang Wiendl pelo estímulo e apoio no início do trabalho.

● Ao Prof. Dr. Fernando Rodríguez de la Garza do Dpto. de Engenharia de Petróleo da Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM) pelo auxílio no equacionamento matemático do efeito da dispersão na remoção de sulfeto.

● Ao pessoal do SEAMB da Refinaria de Paulínia (Petrobras) Carmo de Dílio, Antônio Dias da Silva e Celso de Oliveira Penna pela cooperação e por ceder as amostras do efluente e análises de ferro.

● Aos Eng. Fernando Manzanilla Sevilla, Eng. Fernando L. Echegaray Moreno, Eng. Manuel Ortiz de María e ao Instituto Mexicano do Petróleo (IMP) pelo apoio para a conclusão deste trabalho.

● À Profa. Dra. Iracema de Oliveira Moraes pela sugestão do tema e apoio.

● Ao Conselho Nacional de desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pelo apoio econômico.

● Aos funcionários do Departamento de Engenharia de Alimentos pela colaboração e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

● Ao Fundo de Apoio à Pesquisa da UNICAMP-FAP pelo auxílio financeiro ao projeto "Tratamento Eletrolítico de Esgotos Industriais", processo No. 554/89.

● À Associação Brasileira das Indústrias de Alimentação pelas cópias xerox.

INDICE

página

RESUMO.....	I
ABSTRACT.....	III
INTRODUÇÃO.....	IV
1.- REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	1
1.1.- Recuperação e remoção de metais.....	1
1.2.- Síntese de compostos orgânicos.....	4
1.3.- Tratamento de Efluentes.....	6
a) Vantagens do tratamento eletrolítico.....	6
b) Remoção de óleos e gorduras.....	10
c) Remoção de cianetos.....	17
d) Remoção de fosfatos.....	18
e) Remoção de fenol.....	20
f) Outras aplicações.....	22
1.4.- Teoria do tratamento eletrolítico.....	23
1.5.- Passivação.....	35
1.6.- Projeto de reatores de flotação.....	37
1.7.- Características e tratamentos convencionais dos efluentes de refinarias.....	40
2.- MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
2.1.- Equipamentos.....	46
2.2.- Reagentes.....	48
2.3.- Técnicas de análises.....	49

2.4.- Caracterização do reator contínuo de 8 L.....	51
2.4.1 Distribuição do tempo de residência (DTR).....	51
2.5.- Cálculo da influência do número de dispersão na remoção da demanda química de oxigênio (DQO).....	55
2.6.- Amostragem do efluente da refinaria.....	56
2.7.- Sistemas de tratamento.....	57
3.- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
3.1.- Reator descontínuo de 1,2 litros.....	60
3.1.1 Remoção da DQO.....	60
3.1.2 Remoção de sulfetos.....	66
3.1.3 Remoção de óleos.....	70
3.1.4 Remoção de fenol.....	75
3.1.5 Remoção da DQO como indicador da eficiência do tratamento.....	76
3.2.- Efeito da densidade de corrente na remoção da DQO.....	77
3.2.1 Reator descontínuo de 8 litros.....	77
3.3.- Contínuo.....	81
3.3.1.- Amostras atípicas.....	90
3.4.- Simulações.....	90
3.4.1 Efeito da densidade de corrente.....	90
3.4.2 Efeito da dispersão.....	97
3.4.3 Reatores de mistura.....	103
3.4.4 Eficiência de coleta e raio da bolha de gás.....	106
3.5.- Geração de hidrogênio e liberação de ferro.....	108
3.6.- Dimensionamento de reator industrial.....	111
4.- CONCLUSÕES.....	124
5.- BIBLIOGRAFIA.....	126

6.- APÊNDICE.....	136
Índice.....	137
- Curvas padrão para determinação de fenol e DQO.....	138
- Solução do balanço de massa para o estado transiente no reator.....	141
- Programas e dados da superfície que mostra a remoção da DQO em função do tempo de residência e densidade de corrente para um reator com $N_d = 0,29$	144
- Solução pelo método das diferenças finitas da equação (3.10) para obter a variação da fração remanente de sulfetos no reator com $N_d = 0,29$	148
- Programas usados para o cálculo dos diferentes parâ- metros dos reatores eletrolíticos de laboratório e ampliação a escala para o tratamento de efluentes.....	160
- Cálculo da relação eficiência de coleta e raio da bolha (η/r_b) e cálculo da quantia de hidrogênio e ferro liberado na eletrólise.....	163
- Análise dimensional segundo o método Pi Buckingham para obter o número eletrolítico N_{el}	166
- Balanço de forças sobre a bolha de gás (hidrogênio).....	170

INDICE DE TABELAS

página

Tabela 1.1.- Tratamentos convencionais de efluentes.....	7
Tabela 1.2.- Comparação entre tratamento biológico e cloração com tratamento eletrolítico para efluente doméstico.....	9
Tabela 1.3.- Comparação dos resultados obtidos com tres tipos diferentes de processos de flotação.....	27
Tabela 1.4.- Comparação da eficiência de tratamento para remover óleos de efluentes de refinaria de petróleo com e sem adição de reagentes químicos.....	31
Tabela 1.5.- Características dos efluentes típico de doze refinarias de petróleo.....	41
Tabela 1.6.- Sequência de opções para o tratamento de efluentes de refinaria de petróleo.....	45
Tabela 3.1.- Constantes de velocidade de remoção da DQO por eletrólise em função da temperatura, para uma densidade de corrente de 90 A/m^2 e eletrodos de alumínio ou ferro.....	64
Tabela 3.2.- Comparação entre as diferentes constantes de velocidade de remoção de DQO, óleos e sulfetos a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C).....	76
Tabela 3.3.- Valores da constante de velocidade de remoção da DQO para diferentes densidades de corrente a temperatura ambiente.....	77

Tabela 3.4.- Tempos de residência requeridos e vazões de afluente a tratar para remover 65, 75 e 85% da DQO com 30 A/m ² de densidade de corrente num reator de 8 litros com Nd = 0,29.....	94
Tabela 3.5.- Variação do tempo de residência, da Rvp e da potência para diferentes densidades de corrente no reator contínuo de 8 litros com um Nd = 0,29 para uma remoção de 75% da DQO.....	97
Tabela 3.6.- Valores do tempo de residência, Rpv para di- ferentes números de dispersão (Nd), densida- de de corrente de 40 A/m ² e volume de opera- ção de 8 litros.....	102
Tabela 3.7.- Concentrações de ferro residual no efluente tratado depois de sedimentação e ferro gera- do durante a eletrólise para diferentes tem- pos de residência e densidade de corrente.....	110
Tabela 3.8.- Condições para o dimensionamento de um rea- tor eletrolítico para tratar um efluente de refinaria de petróleo para remoção de 75% da DQO.....	117
Tabela 3.9.- Efeito da variação do número de dispersão e da remoção de DQO para 100 m ³ /h de efluente de refinaria de petróleo, densidade de cor- rente de 70 A/m ²	118

Tabela 3.10.- Dimensionamento de um reator eletrolítico de número de dispersão de 0,29, remoção de 75% da DQO e vazão de 100 m ³ /h.....	120
Tabela 3.11.- Variação da potência requerida, R _{vp} e R _{pv} em função da resistência do efluente de refinaria de petróleo, vazão de 100m ³ /h, densidade de corrente de 70 A/m ² , reator eletrolítico com Nd = 0,29.....	121
Tabela 3.12.- Comparação dos dados médios de tratamento por flotação com aeração mecânica e ar dissolvido (DAF) com os dados obtidos no dimensionamento do tratamento eletrolítico de efluentes.....	123

INDICE DE GRÁFICOS

	página
Gráfico 1.- Efeito da temperatura e do material do eletrodo na remoção da DQO para densidade de corrente de 90 A/m^2	61
Gráfico 2.- Ordem de reação da remoção da DQO do efluente refinaria de petróleo com eletrodos de Al e Fe a diferentes temperaturas e 90 A/m^2	63
Gráfico 3.- Variação da constante de remoção da DQO por eletrólise em função da temperatura.....	65
Gráfico 4.- Remoção de sulfeto em função do material do eletrodo e do tempo de tratamento eletrolítico.....	67
Gráfico 5.- Relação do inverso da concentração de sulfeto ($1/C_s$) e o inverso da velocidade de remoção ($1/-r_s$).....	69
Gráfico 6.- Remoção de sulfeto em função do tempo para diferentes densidades de corrente. Dados experimentais e curvas calculadas.....	71
Gráfico 7.- Remoção de óleos emulsificados em função do tempo para efluente de refinaria de petróleo com tratamento eletrolítico.....	72
Gráfico 8.- Constante de velocidade de remoção de óleos emulsificados de efluente de refinaria de petróleo a 90 A/m^2	74

Gráfico 9.- Efeito da densidade de corrente na remoção da DQO em batelada (vol. = 8 l).....	78
Gráfico 10.- Variação da constante de velocidade de remoção da DQO em função da densidade de corrente.....	80
Gráfico 11.- Curvas calculadas e dados experimentais. Efeito da densidade de corrente sobre a remoção da DQO.....	82
Gráfico 12.- Curvas calculadas e dados experimentais. Efeito da densidade de corrente sobre a remoção da DQO.....	83
Gráfico 13.- Dados experimentais de remoção da DQO no reator batelada e contínuo com 90 A/m^2 (reator de 8 litros).....	84
Gráfico 14.- Efeito da densidade de corrente na remoção da DQO no reator contínuo de 8 litros.....	86
Gráfico 15.- Dados experimentais de remoção da DQO no reator contínuo e curvas calculadas. Densidade de corrente = 90 A/m^2	87
Gráfico 16.- Superfície que mostra a remoção da DQO em função do tempo de residência e da densidade de corrente para um reator com $N_d = 0,29$	89
Gráfico 17.- Variação da DQO de uma amostra atípica em reator contínuo de 8 l e densidade de corrente 90 A/m^2	91
Gráfico 18.- Tempo de residência e vazão em função da densidade de corrente para diferentes remoções de DQO e $N_d = 0,29$	92

Gráfico 19.-	Variacão da relao vazão/potência ($m^3/(h \text{ HP})$) e da potência (HP) em funo da densidade de corrente para diferentes remoes de DQO.....	95
Gráfico 20.-	Remoo de DQO, sulfetos e óleos de efluentes de refinaria de petróleo para reator de $N_d = 0,29$ e $90 \text{ A}/m^2$ de densidade de corrente.....	96
Gráfico 21.-	Efeito do número de dispersão sobre o tempo de residência (t_r), razão potência/vazão para remoo de 75% da DQO.....	101
Gráfico 22.-	Variacão da relao vazão/potência (R_{vp}) em funo de N reatores CSTR em série.....	104
Gráfico 23.-	Variacão da potência (HP) em funo de N reatores CSTR em série para remoo 75% da DQO.....	105
Gráfico 24.-	Variacão da relao eficiência de coleta da bolha/raio da bolha (η/r_b) e remoo da DQO.....	107
Gráfico 25.-	Formaco de ferro e hidrogênio na eletrólise em funo da densidade de corrente para eletrodo de 1 m^2 de rea.....	109
Gráfico 26.-	Efeito da velocidade do líquido na frao da DQO (C/C_0) no reator contínuo ($120 \text{ A}/m^2$ e $t_r = 10 \text{ min}$).....	114

RESUMO

I

A eletrólise pode ser aplicada no tratamento de efluentes de Refinaria de Petróleo. A remoção da demanda química de oxigênio (DQO), segue uma cinética de remoção de 1ª ordem e é função da temperatura, quanto maior a temperatura mais rápida a remoção, atingindo cerca de 75% de remoção da DQO. A remoção de óleos e graxas emulsificadas também segue uma cinética de 1ª ordem, e estes poluentes são removidos mais rapidamente que a DQO. A remoção da concentração de sulfetos (Cs) em função do tempo (t), segue uma cinética de ordem variável do tipo:

$$\frac{d C_s}{dt} = \frac{k_1 C_s}{1 + k_2 C_s}$$

Os sulfetos também são removidos antes que a DQO. A constante de velocidade de remoção da DQO (k) é função da densidade de corrente (i) conforme a equação:

$$k = 0,005 i^{0,61529}$$

Um estudo simulado mostra que a remoção da DQO é tanto maior quanto menor a dispersão no reator. Para reatores em série é possível aumentar a vazão a tratar por unidade de potência (Rvp), mas este aumento de Rvp é apreciável até um número de reatores igual a tres, acima disso o aumento da Rvp é pequeno. Nas condições experimentais, a velocidade do líquido no reator eletrolítico é bem menor que a velocidade necessária para interromper o movimento de ascensão das bolhas de gás, responsáveis pela flotação. Neste trabalho derivou-se por análise dimensional o seguinte número:

$$N_{el} = \frac{\rho v F a}{\delta} = k'' \frac{F}{I}$$

Este número foi denominado Número Eletrolítico (Nel), o qual relaciona a velocidade do efluente no reator (v) e a densidade de corrente (i). O Nel também pode ser expressado como a relação

entre a vazão de efluente líquido (F) a ser tratado e a intensidade de corrente (I) usada. Este número foi usado como critério de ampliação de escala.

ABSTRACT

Electrolysis can be applied for wastewater treatment of Petroleum Refinery. Chemical oxygen demand (COD) removal follows a first-order kinetic and depends on the temperature; the higher the temperature, the greater is the rate of removal, reaching up to 75% of COD removal. Oils and grease removal follows also first-order kinetic, these contaminants are removed faster than the COD. Sulfide (Cs) removal presents a variable-order kinetic relationships as:

$$\frac{d C_s}{dt} = \frac{k_1 C_s}{1 + k_2 C_s}$$

Sulfides are also removed before the COD. The COD rate constant (k) is function of current density (δ) and it was found to vary in accordance with the following relationship:

$$k = 0,005 \delta^{0,61528}$$

A simulation study shows that COD removal increases if the dispersion in the reactor decreases. For series reactors it is feasible to increase the effluent flow to be treated by power unity (Rvp), but this increase is important up to three reactors, beyond this increases of Rvp are small. In the experimental conditions liquid velocity in the reactor is much smaller than the liquid velocity required to stop the upflow movement of the bubble gas that produces flotation. In this work was derived by dimensional analysis the following number:

$$Nel = \frac{\rho v^2 a}{\delta} = k' \frac{F}{I}$$

This number was named Electrolytic Number (Nel), it is a relation between the effluent flow (F) to be treated and the current intensity (I) to be used. This number was also a scale-up parameter.

Atualmente, os problemas relacionados com a poluição de águas têm-se agravado devido à descarga contínua de efluentes industriais em corpos de águas, portanto é necessário procurar opções econômicas e efetivas para solucioná-los. Até hoje na indústria petroleira dos países do ocidente, tem-se aplicado os tratamentos de efluentes convencionais (separadores de óleo API, lodos ativados, lagoas de oxidação, tratamento químico e outros), os quais apresentam algumas limitações, tais como: pretratamento químico do efluente, que se faz com a finalidade de quebrar as emulsões de óleos e graxas; formação de grande quantidade de lodos, gerados nos tratamentos químicos e biológicos; necessidade de grandes áreas de instalação; altos custos e outras.

Em outros países como a URSS, EUA, Canadá, Alemanha e outros, tem-se desenvolvido e aplicado à nível industrial outro tipo de tratamento de efluentes ao qual tem sido chamado de "Tratamento Eletrolítico de Efluentes". O tratamento consiste na passagem de corrente elétrica contínua através de eletrodos de ferro, alumínio, cobre ou grafite, submersos no efluente a tratar. Durante este processo se produzem algumas reações eletroquímicas, das quais a eletrólise da água é das mais importantes no processo de eletrocoagulação e eletroflotação, para que se gerem pequenas bolhas de gás (principalmente hidrogênio), com tamanho médio de 100 μm . As bolhas de gás aderem-se às partículas suspensas e são arrastadas até a superfície da solução, onde se forma uma espuma que pode ser removida mecanicamente. A remoção da demanda química de oxigênio (DQO) pode ser de até 70-85% para este tipo de efluente.

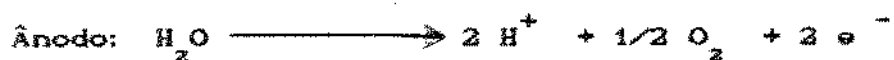
1.- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O processo eletrolítico foi descoberto por Leeds, em 1888, na Inglaterra e teve, logo depois, a sua primeira aplicação prática conduzida por Webster, Londres (Wiendl, 1985a).

As aplicações mais importantes dos processos eletrolíticos segundo a literatura existente são: recuperação e remoção de metais, produção de compostos inorgânicos (principalmente cloro e sódio), síntese de compostos orgânicos e eletroflotação para depuração de efluentes industriais e domésticos (Ouellette, 1978, Valeer, 1981 e Farkas, 1985).

1.1.- RECUPERAÇÃO E REMOÇÃO DE METAIS.

A recuperação eletrolítica de metais é uma das tecnologias mais usadas para a remoção dos metais dos efluentes industriais. Tem sido usada por muitos anos na indústria mineira (Bhattacharyya, 1985). A teoria da operação consiste em reações de oxido-redução nas quais os eletrons são fornecidos através de uma fonte externa onde os íons metálicos são reduzidos num eletrólito até a forma elementar do metal na superfície do cátodo. Um exemplo seriam as reações anódicas e catódicas que acontecem durante a remoção do cobre (Bhattacharyya, 1985):



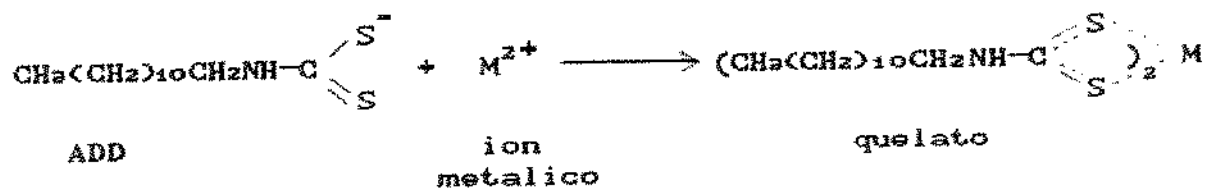
Poon e Lu (1981) mostraram dados de remoção de cromo de uma concentração de 195 ppm até 0,1 ppm, ou seja uma eficiência de 99,94% de remoção, utilizando densidades de corrente de 0,0085 A/cm² durante 30 minutos de eletrólise.

Tison (1983), idealizou e construiu um reator para recuperação de cobre que mostrou eficiência maior de remoção que os reatores de leito fixo, para concentrações de íons cobre variando de 2 a 200 mg/L. Kuhn (1972) relata dados da bibliografia, mostrando que a remoção de cobre em solução 6% de ácido sulfúrico é função da densidade de corrente e da concentração destes íons na solução (92,5% de remoção com 1 mA/cm² por 30 minutos para solução de 1 g/l de cobre). Na prática, têm sido usadas densidades de corrente de 4 a 16 mA/cm², cerca de 7,5 cm de espaçamento entre os eletrodos, tensão de 2,5 a 3,5 V, o que permite reduzir a concentração de cobre de 7 a 2% da concentração inicial.

Ouellete e colaboradores (1978), discorrem de maneira geral sobre os processos existentes de recuperação de vários íons metálicos como alumínio, cobre, zinco, mercúrio, titânio, lítio, etc., citando como vantagem do processo eletrolítico a economia da energia, 9.500 Kwh/t de metal recuperado, contra 12.550 kwh/t dos outros processos. Kim e Weininger (1982) mostram um estudo de recuperação de prata, cobre e zinco, onde obtiveram eficiência

máxima de corrente de 82%, 89% e 45%, velocidade de remoção de 0,47 g/h, 0,15 g/h e 0,10 g/h a partir de soluções com concentrações de 5,5 g/l, 3,0 g/l e 0,69 g/l respectivamente, para as suas condições experimentais.

Srinivasan e Subbaiyan (1989) recentemente fizeram pesquisas para remover cobre, níquel, zinco, e cádmio usando amônio dodecil ditiocarbamato (ADD), que é um coletor aniônico e tem a propriedade de quelante e tenso-ativo produzindo a seguinte reação:



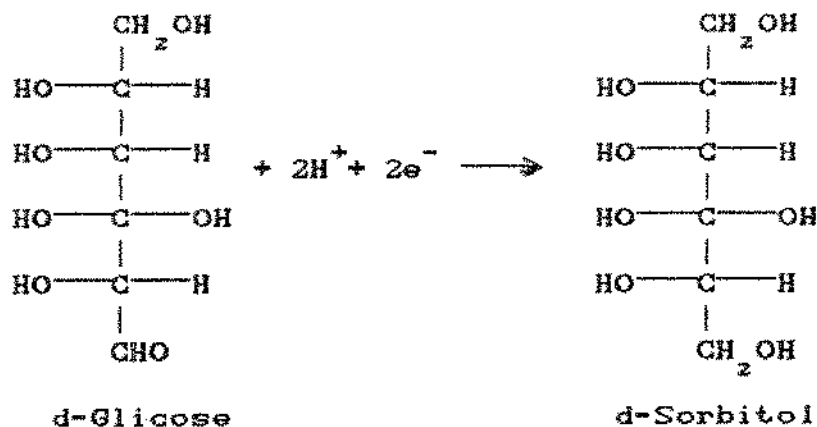
Os quelatos de cádmio e zinco são sem cor enquanto os quelatos de cobre e níquel têm uma cor marrom e verde-amarelada, respectivamente. O quelato do metal precipitado é transportado pelas bolhas de gás geradas pela eletrolise (eletrogeradas) até a superfície do reator onde o metal pode ser recuperado e concentrado. A eficiência do processo é melhorada devido às propriedades de formação de espuma do ADD. As melhores remoções foram obtidas em valores de pH básicos, entre 7 e 8.

1.2.- SÍNTESE DE COMPOSTOS ORGÂNICOS.

A produção de compostos orgânicos por eletrólise tem algumas vantagens sobre os processos convencionais (Oullete, 1978; Oloman, 1983; Savinell, 1983; Keating e Williams, 1983 e Scott, 1986), entre elas se tem:

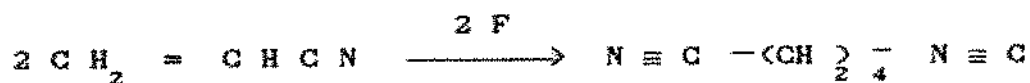
- muitas reações podem ser realizadas controlandose a sua velocidade e obtendo-se grande seletividade.
- os processos eletrolíticos são mais simples que os convencionais (baixas temperaturas e pressões nos reatores).
- pequena produção de gases e efluentes poluentes.
- podem-se obter precursores de outros compostos e assim obter uma grande diversidade de substâncias.

A indústria Atlas Powder Co. (Oullete, 1978), instalada no ano de 1937, tem obtido sorbitol a partir de glicose e tem uma capacidade de 3 milhões de lb/ano de sorbitol, manitol e outros compostos. As reações catódicas do processo são:



A Monsanto Company (Oullete, 1978) tem produzido muitos milhões de libras de adiponitrilo (ADN) por eletrólise usando acrilonitrilo. A capacidade deste processo foi incrementada na década de 60. A Ashi no Japão também está comercializando este processo segundo indicado na Enciclopédia de Ciência e Tecnologia do ano de 1971 (Oullete, 1978). As reações são:

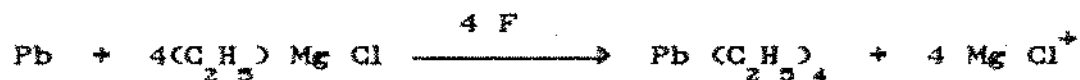
Adiponitrilo (Monsanto)



(A D N)

A Nalco Chemical Company, Freeport, Texas, tem operado um processo para a produção de tetraetil e tetrametil chumbo, com um rendimento do 96%, (Darly, 1969).

Tetraetil Chumbo (Nalco)



(TEP)

1.3.- TRATAMENTO DE EFLUENTES.

a) Vantagens do Tratamento Eletrolítico

Demmin e Uhrich (1988) resumiram as características dos processos convencionais de tratamento de efluentes da indústria têxtil, conforme mostrado na Tabela 1.1, sendo estes os processos mais empregados atualmente nos países latino americanos. Estes pesquisadores (Demmin e Uhrich, 1988), compararam as vantagens que o tratamento por eletrólise possui para tratar efluentes da indústria têxtil e que são:

- 1.- Remoção da Demanda Química e Bioquímica de Oxigênio numa faixa de 50 a 70% em 10 minutos.
- 2.- Remoção dos compostos que produzem a cor incluindo corantes solúveis e insolúveis.
- 3.- Coagulação total dos sólidos suspensos do efluente.
- 4.- Remoção de metais pesados até níveis de $\mu\text{g}/\text{l}$.

Tabela 1.1.- Tratamentos Convencionais de Efluentes.

DESCRIÇÃO	APLICAÇÃO	DESVANTAGENS
<p>TRATAMENTO BIOLÓGICO: LODOS ATIVADOS, AERAÇÃO ESTENDIDA, LAGOAS AERA- DAS, TRATAMENTOS EM TER- RA (LANDFARMING).</p>	<p>REMOÇÃO DE DBO</p>	<p>ALTOS TEMPOS DE RESI- DÊNCIA, NECESSIDADE DE NUTRIENTES, GRANDES TANQUES DE AERAÇÃO, LA- GOAS E ÁREAS DE TERRA, MUITOS COMPOSTOS TÓXI- COS NÃO SÃO REMOVIDOS, REMOÇÃO DE COR VARIÁVEL.</p>
<p>PRECIPITAÇÃO QUÍMICA: ADIÇÃO-PRECIPITAÇÃO DE CÁTIONS MULTIVALENTES (Al^{3+}, Fe^{3+}, Ca^{2+}) COM AJUSTE DO PH.</p>	<p>METAIS PESADOS, SÓLIDOS SUSPEN- SOS, DBO(?) E DQO (?).</p>	<p>REMOÇÃO DE COR VARIÁVEL DEPENDE DO TIPO DE CORAN- TE E O TIPO DE PROCESSO DE TINGIMENTO, POUCA INFORMA- ÇÃO SOBRE A REMOÇÃO DA DBO E DA DQO, PROBLEMAS NA MANIPULAÇÃO DE REAGEN- TES QUÍMICOS.</p>
<p>CARVÃO ATIVADO: PASSAGEM DO EFLUENTE POR LEITOS DE CARVÃO (COMO UM PRETRATAMENTO PARA OUTROS TRATA- MENTOS).</p>	<p>REMOÇÃO DE DBO, DQO E COR</p>	<p>ALTO CUSTO DE INVESTIMEN- TO, GRANDES TEMPOS DE RE- SIDÊNCIA, BAIXA CAPACIDA- DE DE ADSORÇÃO, REGENERA- ÇÃO FREQUENTE E CARA.</p>
<p>ULTRAFILTRAÇÃO: PERMEAÇÃO DE ÁGUA SOB ALTAS PRESSÕES ATRAVÉS DE MEMBRANAS POLIMÉRI- CAS ESPECIAIS.</p>	<p>REMOÇÃO DE DBO, DQO E COR</p>	<p>ENTUPIMENTO FREQUENTE DAS MEMBRANAS, METAIS PESADOS NÃO REMOVIDOS TROCA E LIMPEZA FRE- QUENTE DE MEMBRANAS.</p>
<p>OZONIO: OZONIO, GERADO POR DESCARGA ELETRICA, USADO PARA OXIDAR ORGÂNICOS.</p>	<p>REMOÇÃO DE DBO, DQO E COR</p>	<p>ALTOS CUSTOS DE INVES- TIMENTO, METAIS PESA- DOS E SÓLIDOS DEVEM SER TRATADOS EM SEPA- RADO.</p>

Fonte: DEMMIN E UHRICH (1988).

5.- Capacidade para tratar qualquer vazão de efluente.

Wiendl (1985a, 1985b e 1986) reporta remoções na DBO de 58 a 90% e na DQO de 67 a 89% para um efluente de hospital, e também enumera outras vantagens do tratamento tais como a remoção de bactérias patogênicas (coliformes) da ordem de 99,999% ,que neste tipo de efluente é fundamental; a eliminação de mau cheiro e pequenas áreas para a instalação do tratamento eletrolítico.

Foyt (1959) reportou algumas das vantagens do processo eletrolítico sobre o biológico, para a remoção dos contaminantes de um efluente doméstico; tempo do processo menor (no caso do tratamento eletrolítico minutos e para o tratamento biológico algumas horas), maior remoção de fósforo e nitrogênio, menor área ocupada, menor quantidade de lodos gerados e menores custos; seus resultados estão na Tabela 1.2.

Pandit e Mayadeo (1987) fizeram uma mistura de um tratamento eletrolítico, no qual usaram eletrodos de alumínio, seguido de um tratamento com lodos ativados que denominaram "Tratamento Eletrobiológico". Encontraram algumas vantagens quando compararam-no com um tratamento químico seguido de um tratamento com lodos ativados e com um tratamento de lodos ativados apenas. As vantagens reportadas podem-se reduzir em duas:

1.-a remoção da DBO e da DQO foram mais rápidas, sendo necessário menor tempo de aeração

Tabela 1.2.- Comparação entre tratamento biológico e cloração com o tratamento eletrolítico para efluente doméstico.

	Biológico e Cloração	Eletrolítico
Tempo de Tratamento	5-10 horas	20-30 minutos
Remoção de Sólidos suspensos (%)	> 90	> 90
Remoção de Bactérias (%)	100 aprox.	100 aprox.
Remoção de Fosfatos (%)	50	90-97
Conteúdo de H ₂ O no lodo (%)	97	91
Volume de lodo	100	33
Conteúdo de Fosfatos no lodo	100	600
Custos estimados para o Tratamento dos Efluentes de 500,000 pessoas (MNK [*])	75-100	14-22

* MNK.- Milhões Coroas da Noruega
 Fonte: Foyen (1959).

2.ª eliminação de água dos lodos produzidos ("dewatering") foi melhor e mais rápida.

Deve-se levar em conta ainda as considerações feitas por Cenkin e Belevtsev no *Effluent and Water Journal* Vol.25 n° 7 de 1985, citados por Wiendl (1986) as quais são:

" Os métodos biológicos de tratamento de águas residuárias largamente aplicados para muitos tipos de despejos, geralmente não promovem a necessária qualidade no tratamento de esgotos contendo substâncias biorresistentes. As instalações são grandes e exigem elevados investimentos de capital. Devido a estes fatos, no decorrer dos últimos anos, está tornando se cada vez mais popular o tratamento de esgotos sem adição de produtos químicos. O desenvolvimento e aperfeiçoamento dos métodos eletroquímicos, manifestam-se como uma clara tendência da evolução da tecnologia para o tratamento de águas residuárias. Recentemente, têm sido desenvolvidos métodos eletroquímicos para a remoção de impurezas dissolvidas (cianetos, aldeídos, mercaptanas etc.) nos efluentes de indústrias mecânica, de instrumentação, química, de petróleo, celulose e papel etc."

b) Remoção de Óleos e gorduras

McKenna e colaboradores (1973) fizeram um estudo para o tratamento de águas oleosas por eletrólise onde reduziram a concentração de óleo de 3000-4000- ppm até 10 ppm. O reator

eletroquímico de flotação (fig 1) continha os eletrodos depositados horizontalmente no fundo; o cátodo de aço e o ânodo de columbio expandido de pureza comercial, e isolados por uma malha de polietileno .

Estes pesquisadores usaram uma corrente de 25 A, uma tensão de 7 volts e um tempo de residência de 30 minutos; adicionaram um coagulante para melhorar a remoção e mantiveram o pH perto de 9.

Vê-se na Figura 1.1 que o processo em geral consiste de:

- 1) separação de material grosso
- 2) ajuste de pH até 9 com NaOH
- 3) e 4) preparação e dosificação do coagulante
- 5) eletrólise
- 6) saída do efluente tratado e ajuste do pH com HCl
- 7) descarte do efluente.
- 8) sucção da espuma com vácuo
- 9) lavagem ácida e separação do óleo da água.

McKenna (1973), reportou um consumo de energia de 1,2 kwh/1000 gal ($0,317\text{kwh}/\text{m}^3$) no reator eletroquímico, mas a isto tem-se que somar o consumo de energia dos agitadores, bombas e o equipamento de controle que é aproximadamente de 4,4 kw-h/1000 gal, sendo o consumo total de 5,6 kw-h/1000 gal e estimaram os custos requeridos para sistemas de tratamento eletrolítico para tratar 30, 100 e 1000 galões por minuto (gpm) como sendo US\$ 31.320, US\$ 80.500 e US\$ 600.000 respectivamente, além de que calculam o custo total de operação de US\$ 0,77/1000 gal. O óleo

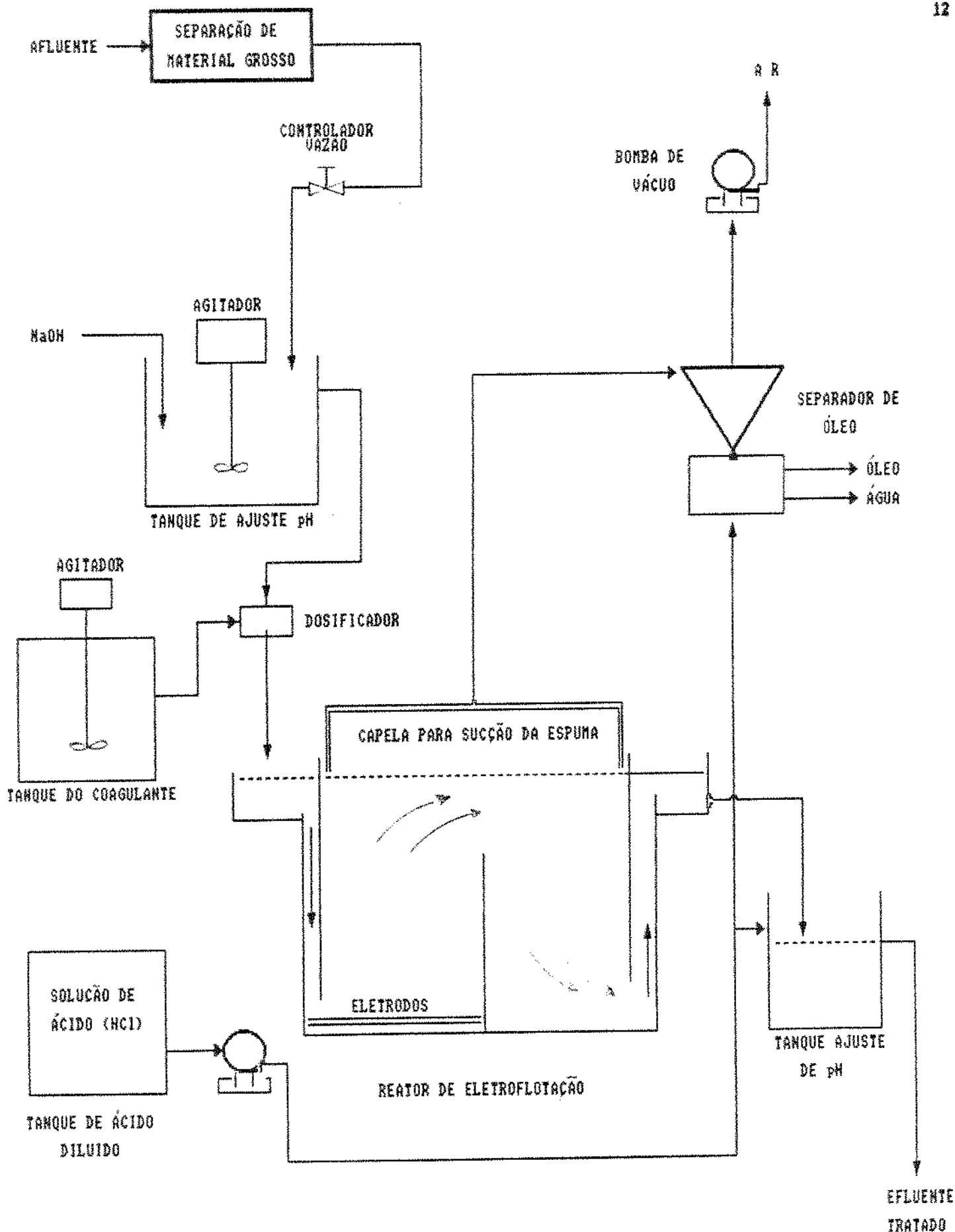
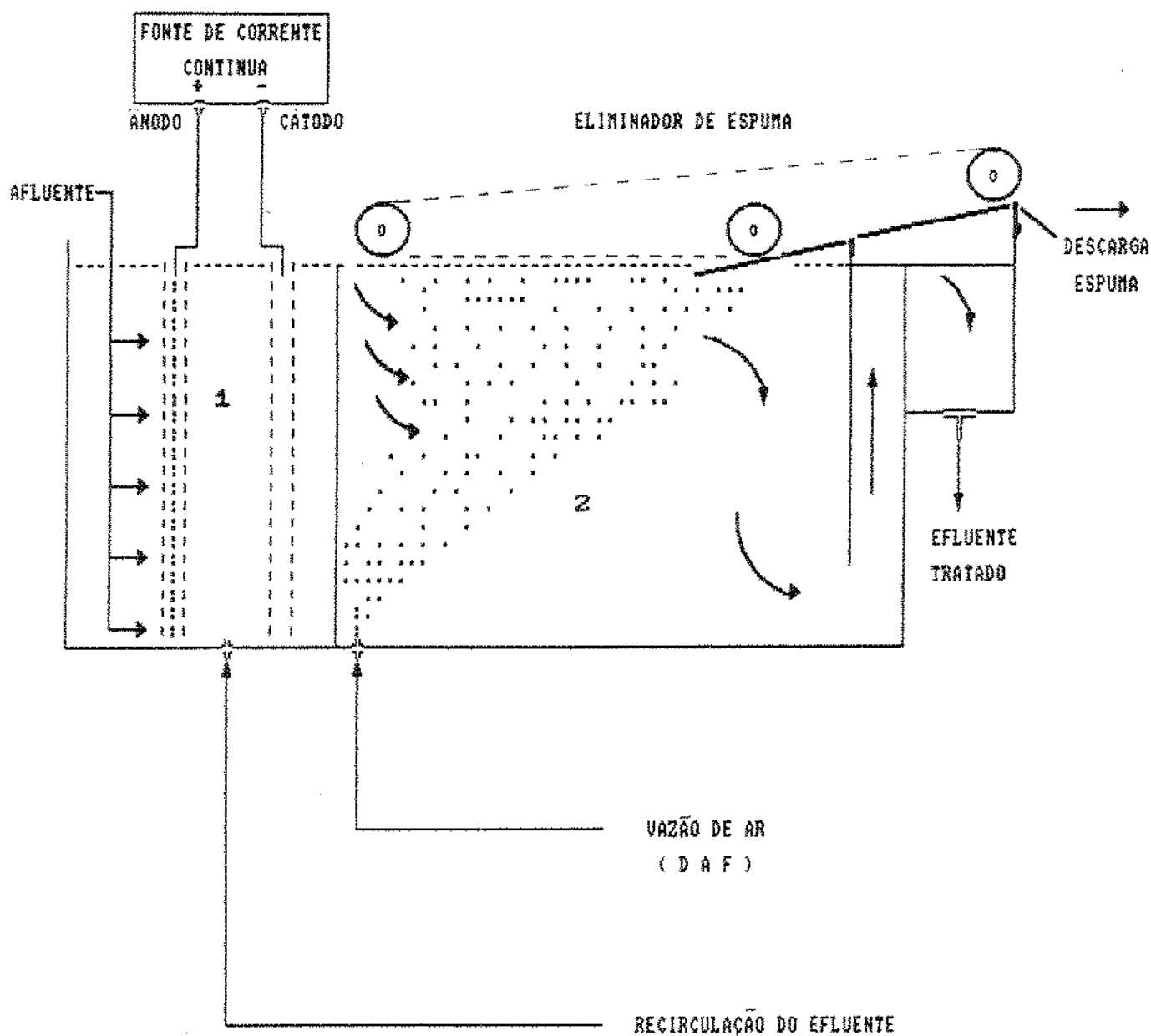


FIGURA 1.1.- PROCESSO PARA REMOÇÃO DE ÓLEOS POR ELETROFLOTAÇÃO (MCKENNA, 1973).

recuperado pode ser armazenado ou queimado.

Kaliniichuk e colaboradores (1976), reportam que aplicaram o tratamento eletrolítico aos efluentes da Refinaria de Ucrania para remover os óleos emulsificados. Estes pesquisadores dizem que no processo de lavagem dos cortes do petróleo com NaOH, previamente tratados com ácido sulfúrico, formam-se sulfonatos de sódio que são utilizados na refinaria, mas os efluentes que se produzem durante este processo contêm altas quantidades de óleo emulsificado que forma emulsões muito estáveis. Estas emulsões são altamente dispersas e tem uma cor branca leitosa pelo que são chamadas "águas brancas" (white waters). Dos tratamentos que usaram o que deu melhor resultado para a quebra da emulsão e remoção do óleo foi a eletrocoagulação e eletroflotação (tratamento eletrolítico). Reportaram que a concentração de óleo foi reduzida de 3400 até 21,8 mg óleo/litro, usando uma densidade de corrente de 35 A/m^2 e uma tensão de 1,7 V com um consumo de energia de $0,48 \text{ Kw h/m}^3$ de efluente tratado. O hidrogênio gerado no cátodo durante o tratamento foi de 420 l/m^3 de efluente tratado, o consumo do ânodo de alumínio foi de 0,84 mg/l e os lodos gerados foram de 2,5 a 3,0 % do volume de águas brancas tratadas. O pH foi mantido em 8,0.

Oblinger et alii (1984), relatam os resultados de uma planta de tratamento eletrolítico para remoção de óleo do efluente da Livonia Transmission Plant da Ford Motor Company. O esquema do tratamento é mostrado na Figura 1.2.



- 1.- ELETROLISE : quebra da emulsão óleo água e floculação.
- 2.- DAF: separação dos flocos por flotação com ar dissolvido.

FIGURA 1.2.-SISTEMA ELETROLÍTICO-DAF PARA REMOÇÃO DE ÓLEOS (OBLINGER E COL., 1984).

O ânodo foi construído com pequenos pedaços de ferro de 1 a 2 cm de comprimento, obtidos dos descartes das máquinas da planta, que foram colocados dentro de um suporte furado para permitir a passagem do afluente. O cátodo de aço, também furado, foi colocado paralelamente ao anodo; a separação entre eles foi de 1,27 cm. A Figura 1.2 mostra que o processo tem duas etapas; a primeira onde se realiza a eletrólise e a segunda onde o processo é completado por um equipamento de flotação com ar dissolvido (DAF). Na primeira liberam-se do ânodo os íons de ferro, estes na solução aquosa produzem hidróxido de ferro que adere à superfície das gotículas de óleo neutralizando a carga superficial, que as mantêm emulsificadas, o que traz como resultado a quebra da emulsão; o processo é completado na outra câmara pela simples separação do óleo por flotação com ar dissolvido. Na parte superior do tanque fica a espuma com óleo e material suspenso e é recolhida por um raspador sem fim. O efluente da empresa contém cerca de 1000 mg/l de óleo no estado de emulsão, gotículas com diâmetro variando de 0,1 a 100 μm . O tratamento eletrolítico da Livonia Transmission Plant processa 5.700 l/h de efluente, com uma economia de US\$ 0,60/1000 gal. de efluente tratado, reduzindo a concentração de óleo na água a menos de 100 mg/l e obtendo um lodo com 65% de óleo para as condições ótimas de operação: pH = 9,5, 26 V e 19 A. Isto dá um consumo médio de potência de 9,5 kWh/1000 gal.

Grutsch (1978) e Bauman e Oulman (1979) falam da importância da neutralização das cargas das partículas suspensas, com a finalidade de melhorar a separação dos sólidos em suspensão, usando polieletrólitos, polímeros aniônicos ou

ajustando o pH do esgoto.

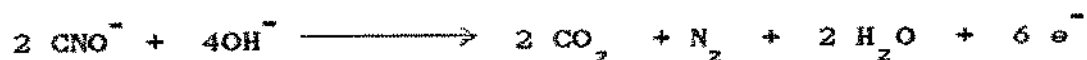
Lorne e Smith (1980) relatam que após testes preliminares, a Swift Canadian Co. Ltda., em Lethbridge, Alberta, instalou em 1979 uma planta de tratamento eletrolítico para remover óleos e gorduras do efluente do seu abatedouro de gado, 500 a 600 cabeças/dia. O tratamento implantado consta de ajustar o potencial zeta com ácido sulfúrico (pH 4,0 a 4,5), adição de 2 ppm de polímero aniônico, aplicação de uma corrente elétrica de 3.000 A e 8 V para promover a coagulação e, em outra célula uma corrente de 2.500 A e 12 V para promover a flotação. A corrente líquida que é tratada tem as seguintes características: DBO de 900 mg/l, sólidos suspensos de 520 mg/l e extrato em hexana de 350 mg/l; após o tratamento eletrolítico obtém-se um esgoto com: DBO 209 mg/l, sólidos suspensos 58 ppm e extrato em hexana 27 ppm, que estava de acordo com os padrões municipais estabelecidos. Da espuma separada no tratamento eletrolítico, são recuperados sólidos que rendem uma receita de US\$ 726,71/dia, contra uma despesa de US\$ 315,60/dia, resultando um lucro de US\$ 411,11/dia.

Beck e Ramírez (1974) apresentaram um estudo sobre eletrocoagulação para efluente de planta de processamento de carne, comparado com um tratamento químico que consiste em adicionar 200 ppm de sulfato férrico, 50 ppm de hidróxido de cálcio e 2 ppm de polímero aniônico. O tratamento eletrolítico requer um ajuste de pH para neutralizar as cargas das partículas coloidais, o que facilita a coagulação das mesmas. Felizmente, para as águas residuárias industriais, o pH para que a carga das

partículas seja zero está entre 5,5 e 9,0, o que está dentro dos limites exigidos pelos órgãos de fiscalização de meio ambiente. Uma das vantagens do tratamento eletrolítico é que ele apresenta de 9 a 12% de sólidos na espuma formada, contra 3 a 5% de sólidos no tratamento químico, podendo chegar a 50% (no eletrolítico) no caso da separação de gorduras. O tratamento por eletrólise de uma corrente líquida de 600 gal/min (DBO de 4.000 a 6.000 mg/l) custa US\$ 90.119,00 contra US\$ 70.218,00 do tratamento químico, porém a DBO final do líquido é 86 mg/l contra 752 mg/l do tratamento químico. O tempo do tratamento é menor quando se aplica eletrólise, apenas 7 minutos contra 33 do tratamento químico, sendo que há de computar ainda a venda do material graxo recuperado na eletrólise, cerca de 8.000 a 10.000 lb/dia.

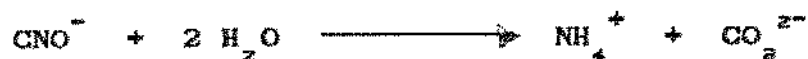
c) Remoção de Cianetos

Redey e colaboradores (1976), Kuhn (1972a e 1972b) e Hillis (1970) descrevem os processo para a remoção de cianetos. Este é um processo anódico de alta eficiência no qual seguem-se as seguintes reações:



A oxidação completa do cianato não é necessária já que este se

hidrolisa espontaneamente:



O processo é realizado a temperaturas de ebulição da solução e o custo é menor que o dos processos químicos disponíveis. Os autores descrevem que quando as concentrações de cianeto são muito baixas o processo é mais caro e nestas condições não é economicamente viável.

d) Remoção de Fosfatos

Devido a importância que têm a remoção de fosfatos dos efluentes para a proteção dos rios e lagoas da eutrofização, é importante falar da capacidade do tratamento eletrolítico para removê-los para o que é comprovado pelos resultados obtidos por diferentes pesquisadores. O fundamento do processo (Groterud et alii, 1985) consiste na reação dos hidróxidos de ferro ou alumínio que se formam pela dissolução anódica durante a eletrólise; estes hidróxidos ao reagir com o PO_4^{3-} produzem FePO_4 ou AlPO_4 respectivamente, que são pouco solúveis e portanto se aderem na superfície das bolhas de hidrogênio produzidas no cátodo, sendo arrastados para a superfície do reator e portanto removidas do efluente.

Foyn (1989) e Wiendl (1985a) reportaram remoção de fosfatos entre 88 e 90 % com um tempo de eletrólise de 20 a 30 minutos para efluentes domésticos.

Groterud e Smoczynski (1985) fizeram experimentos com eletrodos de ferro e de alumínio com corrente contínua que teve sua polaridade invertida em intervalos regulares de tempo. A inversão da polaridade da corrente foi feita para manter os eletrodos limpos durante o processo, evitando a Passivação¹ do eletrodo e a consequente perda da eficiência de remoção. Reportaram que o período das oscilações na corrente deve ser de 2 e 3 minutos para obter os melhores resultados, no caso da remoção de fosfatos. Os resultados da remoção mostram uma redução na concentração de fosfatos de 98% para concentrações iniciais de 20 ppm. Mostram também que o alumínio foi mais eficiente na remoção que o ferro.

Groterud e Smoczynski (1986) usaram um sistema de recirculação fechada num reator com eletrodos de alumínio. Aplicaram uma corrente alternada de 0,0039 Hz e ajustaram o pH a 6, que para este sistema garantisse uma concentração de alumínio residual menor $10 \mu\text{g} / \text{dm}^3$ no efluente tratado depois de filtração. Reportam uma remoção de 90% para uma concentração inicial de 10 ppm de fosfatos num tempo de 5.280 segundos e de 100 % para um tempo de 3 horas.

É importante ressaltar que os autores Groterud e

1. - Passivação: formação de óxido do material do eletrodo durante a eletrólise que pouco a pouco isola o eletrodo.

Smoczynski usaram correntes alternadas devido a algumas outras vantagens. Van Berlyn (1980), registrou uma patente (U.S. Patent No. 3.767.046) de um processo de tratamento de águas residuárias, onde utiliza corrente alternada e corrente contínua. Para corrente alternada, a frequência varia de 0,2 a 800 Hz e a corrente de 0,08 a 6,0 A/pol² de eletrodo, o espaçamento entre os eletrodos era de 1,5 polegadas. As vantagens da corrente alternada são: maior eficiência na aglomeração dos sólidos suspensos e menor desgaste dos eletrodos, o que reduz os custos.

e) Remoção de Fenol

Efluentes fenólicos são gerados por diversos processos químicos. Os compostos fenólicos são altamente tóxicos para os biosistemas sendo necessário remove-los dos efluentes. O tratamento eletrolítico tem capacidade para remover estes compostos.

Na URSS tem-se desenvolvido e aplicado industrialmente a eletrólise na remoção de fenol por eletrolise. Redey (1976) e Sakharnov (1961) reportam um tratamento feito a 70-75°C com adição de NaCl numa célula eletrolítica, usando eletrodos de grafite com uma tensão entre 2,3 a 2,8 V para depurar efluentes com concentrações de até 2,5 g de fenol/litro, consumindo uma energia de 15,8 kWh/m³.

Raine (1966) reporta uma patente para remover até 98% de fenol. O crítico deste processo é que se precisa oxidar os fenóis completamente, uma vez que durante a eletrólise, devido a presença de NaCl, ocorre cloração anódica gerando compostos fenólicos clorados que são mais tóxicos que os fenóis.

Ivanovna e alii (1976) reportam que a oxidação de fenol aumenta com o aumento da temperatura, da densidade de corrente e em pH ácidos. Fizeram testes com diferentes materiais de eletrodos (zinco, cobre, grafite e alumínio), e o que deu melhor resultado foi o grafite. As condições ótimas para reduzir os fenóis até 0,01mg/l são; temperatura de 40-50°C, relação entre a corrente e o volume de 0,002-0,003 A/cm³, densidade de corrente de 0,06 A/cm², pH 4-5 e tempo de residência entre 60-75 minutos.

Sucre e Watkinson (1981) fizeram estudos da oxidação anódica do fenol em colunas de leito fixo usando como ânodo dióxido de chumbo, operadas em batelada e contínuo. Mediram a oxidação do fenol e a remoção dos produtos oxidados como carbono orgânico total (TOC). Reportam que a oxidação de fenol é favorecida em valores de pH ácidos, mas a remoção dos produtos oxidados é melhor em valores de pH alcalinos. Concluíram que a oxidação de fenol e a remoção da TOC é favorecida quando se diminui a vazão, quando se aumenta a densidade de corrente e também se aumenta a superfície específica do ânodo. Sugeriram com base nos experimentos feitos em batelada e baseados no modelo de transferência de massa, que o processo de oxidação do fenol é controlado no princípio pela reação eletroquímica, mas ao cair a concentração de fenol no eletrólito o processo é controlado pela

transferência de massa. Dos experimentos em contínuo concluíram que a resistência à reação eletroquímica é mais importante quando se aumenta a vazão, e/ou concentração de fenol na entrada do reator.

f) Outras Aplicações da Eletrólise

Alguns pesquisadores têm aplicado a eletrolise (eletroflotação) para outros fins que não necessariamente o tratamento de efluentes, como no caso de Matis (1977), que usou o processo para a recuperação de levedura de melão fermentado.

Mamakov (1981), aplicaram a eletroflotação para clarificar suco da uva. Usaram eletrodos depositados no fundo do reator, o catodo de aço e o ânodo de grafite. Os ânodos de material metálico foram excluídos, já que durante a reação eletroquímica sofrem desgaste, passando os íons metálicos para o suco. Os eletrodos foram separados por um diafragma que impedia a passagem do oxigênio para o suco, sendo eliminado por um lado do reator. A eliminação do oxigênio deve-se ao fato de que alguns dos compostos do suco da uva (ácido ascórbico, ácido tânico, algumas substâncias corantes etc.) poderiam reagir com este produzindo sabores e cores indesejáveis e perda de vitamina C. Usou densidades de corrente de 20-30 mA/cm², temperatura de 15 a 20°C e um tempo de tratamento de 10 a 20 minutos, reduzindo a concentração de partículas suspensas de 10-25% a 0,5-2,5%. Reportou que ao aumentar a temperatura ocorre aumento da

condutividade e uma redução da tensão superficial e da viscosidade do suco, melhorando o tratamento. Os sólidos eliminados do suco que são recuperados na superfície do reator são filtrados em filtro prensa para recuperar parte de suco que é de pior qualidade, pelo que o autor, não sugere misturá-lo com o suco clarificado.

Ouellete (1978) cita varias aplicações da eletrólise tais como a eletroflotação, onde de maneira geral, usam-se diferenças de potencial entre 5 e 10 V/m² e densidade de corrente de 100 A/m² de eletrodo, o que é função da condutividade do efluente, quando se obtém uma concentração de sólidos suspensos no líquido após o tratamento menor que 30 mg/l. É possível separar parte da fração protéica de soro de queijo por eletrólise, e posterior utilização desta como alimento humano ou ração animal, ao mesmo tempo em que se reduz a carga poluidora deste efluente. Do mesmo modo, a separação de óleos minerais ou de origem animal pode ser feita por eletrólise, visando o uso posterior do material flotado.

1.4.-TEORIA DO TRATAMENTO ELETROLÍTICO.

Fukui e Yuu (1980), desenvolveram a teoria para um processo com eletrodos inertes de grafite, sendo que a maior parte dos processo utilizam eletrodos metálicos que tem desgaste e liberam ions que afetam as propriedades superficiais do

material suspenso e possivelmente a cinética de remoção; além disso Fukui e Yuu junto com Gary (1988), reconhecem que até hoje não tem sido desenvolvido um modelo satisfatório para descrever o processo, devido a sua complexidade .

Kaliniichuk et alii (1976), Valeer (1981) e Balmer e Foulds (1986) concordam que ocorre uma dissolução anódica dos eletrodos de alumínio ou ferro nas vizinhanças do ânodo; estes íons metálicos são rapidamente convertidos aos correspondentes hidróxidos. Os hidróxidos formados são rapidamente adsorvidos e aderem-se ao óleo emulsificado e à matéria suspensa coloidal, provocando a coagulação e floculação. O hidrogênio liberado do cátodo pela eletrólise da água, adere a estes flocos, uma vez que eles tem superfície porosa, e todo o agregado é arrastado por flotação até a superfície da solução, permitindo assim a separação do óleo da água.

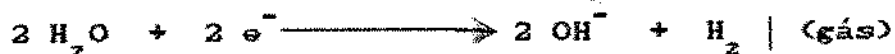
Kaliniichuk et alii (1976) reporta que no caso de efluentes de refinarias de petróleo, o óleo se mantém em suspensão devido ao efeito dos sulfonatos de sódio aderidos na superfície da partícula de óleo e os íons metálicos liberados no ânodo reagem vigorosamente com os sulfonatos de sódio formando o sulfonato de alumínio ou ferro, o que provoca a inversão e quebra da emulsão, permitindo a adesão dos hidróxidos na superfície das partículas suspensas.

Weintraub et alii (1983) e Balmer e Foulds (1986) mostram as reações que ocorrem durante o processo eletrolítico que são:

Ânodo:

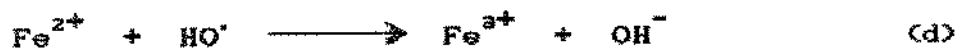
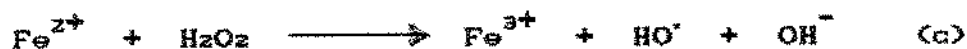
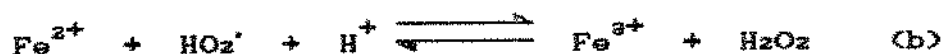
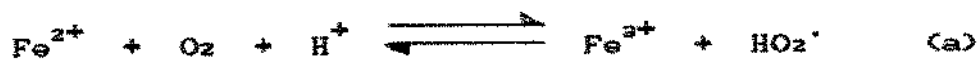


Cátodo:



Na solução ocorre a oxidação do ferro da seguinte forma:

Solução:



Weintraub et alii (1983) reportam que os reagentes das equações (c) e (d) são conhecidos como reagente de Fenton, o qual é um poderoso oxidante e que tem sido usado para a oxidação de compostos orgânicos, já que os radicais hidroxila são muito ativos, e concluem que a desestabilização das emulsões é feita pela oxidação química dos emulsificantes e pela neutralização das cargas das partículas em emulsão pelo ion férrico.

Ibi e Landot (1968) reportaram a formação de hipoclorito

e cloratos durante a eletrólise de soluções diluídas de NaCl, o que provoca uma desinfecção dos efluentes.

Mamakov e Avvakumov (1968) reportaram os estudos feitos por Plaksin (1962), que trabalharam com diferentes gases para remover partículas suspensas por flotação e demonstraram que alguns gases atuam sobre a superfície das partículas ativando a sua flotabilidade enquanto outros gases reprimem o processo de flotação. Com base nisto Mamakov e Avvakumov sugeriram que durante a eletrolise o oxigênio e o hidrogênio liberados são extremamente reativos e por isso podem alterar as propriedades fisicoquímicas e de flotabilidade das partículas suspensas. Propuseram que possivelmente o hidrogênio atue como ativador enquanto o oxigênio tem um efeito depressor da flotação.

Ramirez (1979) fez estudos comparando tres tipos de flotação por eletrólise, ar disperso e ar dissolvido obtendo os resultados expostos na Tabela 1.3.

Tabela 1.3 .- Comparação dos resultados obtidos com tres tipos diferentes de processos de flotação.

PARÂMETRO	ELETROLÍTICO	AR DISPERSO	AR DISSOLVIDO
DIÂMETRO MEDIO			
DA BOLHA (μm)	100	170	75
VELOCIDADE ASCENSÃO			
DA BOLHA (cm/seg)	0,5	1,5	0,1
NÚMERO DE BOLHAS			
POR m^3	10^6	$0,2 \times 10^6$	$3,6 \times 10^6$
ÁREA SUPERFICIAL			
DA BOLHA ($\text{cm}^2 / \text{cm}^3$)	454	298	800

Fonte: RAMIREZ (1979).

Ramirez (1979) também reporta que estes resultados são afetados pela tensão superficial, isto é, ao aumentar a tensão superficial o tamanho da partícula aumenta e diminue a quantidade de bolhas por volume e a área interfacial. Reportou também que a velocidade de ascensão é dada pela equação de Stokes para uma esfera perfeita que é:

$$v = \frac{\rho (d_l - d_g) D^2}{18 \mu} \quad (1.1)$$

onde:

v = velocidade de ascensão.

d_l = densidade do líquido.

d_g = densidade do gás.

μ = viscosidade do líquido.

g = aceleração da gravidade.

D = diâmetro da bolha.

Esta equação simplificada para um dado gás e líquido fica reduzida a uma função do diâmetro da bolha, isto é:

$$v = K D^2 \quad (1.2)$$

Estas mesmas equações podem ser aplicadas à remoção de partículas suspensas por flotação, já que ao aderir-se as bolhas de gás às partículas, formam-se aglomerados cuja velocidade de ascensão vai depender de sua densidade (d_{ag}) e do seu diâmetro (D_{ag}) e portanto a equação de Stokes fica:

$$v = \frac{g (d_l - d_{ag}) D_{ag}^2}{18 \mu} \quad (1.3)$$

Como se vê o importante para incrementar a velocidade de ascensão do agregado é diminuir a densidade do agregado por

meio da adsorção de bolhas de gás na superfície da matéria suspensa.

Ramirez (1979) reportou que para diâmetros de bolha maiores de 200 μm ocorre um desvio da equação de Stokes, o que se deve a fato das bolhas de gas tomarem uma forma elíptica que oferece menor resistencia a sua ascensão, sendo que nestas condições as velocidades de ascensão são maiores que as preditas pela lei de Stokes. Observou que para bolhas de diâmetro acima de 200 μm a remoção de partículas suspensas é ineficiente, além de que ao aumentar o diâmetro das bolhas ocorrem problemas de coalescência, diminuindo grandemente a eficiência de remoção. Ramirez mostrou também que quando as bolhas formadas tem um tamanho homogêneo a coalescencia diminue e a eficiência na flotação é melhor. No processo eletrolítico e no processo com ar dissolvido o tamanho das bolhas produzidas é mais homogêneo que no caso do processo de flotação com ar disperso.

Grutsch e Mallatt (1976a) e Grutsch (1978) concordam que o bom desempenho do processo DAF baseia-se principalmente no pretratamento químico dos efluentes de refinaria de petróleo a serem tratadas e colocam em segundo plano o desenho das unidades DAF de tratamento. Descrevem que a estabilidade dos sistemas coloidais deve-se ao fato das partículas possuírem cargas elétricas iguais, o que causa repulsão entre as mesmas mantendo-as suspensas. Esta carga superficial total é denominada de Potencial Z. A carga da maior parte das substancias inorgânicas, orgânicas e biocoloides é negativa segundo estes autores. Esta carga deve-se ao fato de que os cations tem uma

maior tendência para serem hidratados, enquanto os anions, que são menores, menos hidratados e mais polarizados, tem maior tendência de serem adsorvidos. Explicaram que a desestabilização dos coloides pelo tratamento químico tem o objetivo de neutralizar ou reduzir a carga elétrica para diminuir a repulsão entre elas e permitir que se aproximem o suficiente para que as forças de Van der Waals sejam mais efetivas. As forças atrativas de Van der Waals causam a agregação das partículas formando aglomerados que podem ser separados por sedimentação, eletroflotação, DAF ou por filtração. Citaram que para desestabilizar os coloides usam-se compostos químicos (sais de alumínio, polieletrólitos, etc), mas as vezes uma superdose de reagente pode produzir efeitos negativos na neutralização das cargas superficiais das partículas suspensas. Os polieletrólitos que também se usam para desestabilizar os coloides tem sua eficiência diminuída por contaminantes (fenol e sulfetos) das águas a tratar.

Em continuação apresenta-se na Tabela 1.4 para comparação do DAF com o processo eletrolítico para remoção de óleos de efluentes de refinaria de petróleo, tirados dos resultados publicados por Gary (1988) e Kaliniichuk et alii (1976)

Tabela 1.4.- Comparação da eficiência de tratamento para remover óleos de efluentes de refinaria de petróleo com e sem adição de reagentes químicos.

PROCESSO	% DE REMOÇÃO DE		
	OLEO	DQO	DBO
DAF¹			
SEM REAGENTE QUÍMICO	65	30	33
COM POLIELETRÓLITO (2 mg/l)	79	42	40
ELETROLÍTICO²			
SEM REAGENTE QUÍMICO	99	ND	ND

1. - GARY (1988)

2. - KALINIICHUK E COL (1976)

ND. - NÃO DETERMINADO

Wright (1988) e Stevenson (1986) citaram algumas vantagens que o tratamento eletrolítico tem sobre os processo com injeção de ar (DAF e ar disperso) e que se pode resumir em:

- 1.- Simples de projeto e manutenção e portanto menores custos de investimento inicial.
- 2.- Não precisa de compressores, bombas e medidores de alta pressão.
- 3.- Em muitos casos não é preciso a adição de reagentes químicos (floculantes).

Backhurst e Matis (1981) aplicaram eletrólise para remover óleo de uma emulsão de tinta em água utilizando eletrodos de aço, tendo reportado que a remoção das partículas suspensas aumenta com o tempo de tratamento e com a densidade de corrente (A/m^2) aplicada. Testaram NaOH, H_2SO_4 e NaCl como eletrólitos; sendo que com NaOH obtiveram as melhores remoções e encontraram que a velocidade da remoção da matéria suspensa segue uma cinética de primeira ordem do tipo:

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad (1.4)$$

onde:

C = concentração de matéria suspensa

t = tempo

k = constante da velocidade de remoção

Collins e Jameson (1977) reportaram que a constante da velocidade de remoção k para a flotação é uma constante em função de vários parâmetros tais como; diâmetro da bolhas de gás, vazão de gás e outros parâmetros ainda não estudados. A eficiência de coleta da bolha varia inversamente com o quadrado do diâmetro da bolha (db^2) e a máxima velocidade de flotação foi obtida quando o Potencial Z (PZ) das partículas era zero.

Fukui e Yuu (1979) reportaram que tem sido encontrado empiricamente que as bolhas com diâmetros menores de 100 μm são as mais efetivas para a remoção de partículas finas suspensas. Realizaram experimentos de eletrólise gerando bolhas de

hidrogênio com um diâmetro medio de 20 μm , utilizando eletrodos de grafite e obtiveram bolhas carregadas positivamente, tendo desenvolvido o seguinte modelo para descrever o processo:

O volume de hidrogênio gerado $d v$ no tempo $d t$ é:

$$d v = \frac{R T}{P} \cdot \frac{I}{2 F_a} d t \quad (1.5)$$

onde:

R_g = Constante dos gases.

F_a = Constante de Faraday.

T = Temperatura absoluta.

P = Pressão atmosférica.

I = Intensidade de corrente elétrica.

O número de bolhas gerado $d n$ no tempo $d t$ é obtido dividindo-se $d v$ pelo volume de uma bolha :

$$d n = \frac{d v}{\frac{4}{3} \pi r_b^3} = \frac{3 R_g T I}{8 \pi r_b^3 F_a P} d t \quad (1.6)$$

onde:

r_b = raio da bolha.

A eficiência total de coleta de partículas suspensas obtem-se por um balanço de massa para um tempo $d t$:

$$- V_o A_e \frac{d C}{d t} = \left[\eta \pi r_b^2 C V_o \right] d n \quad (1.7)$$

onde:

V_o = velocidade superficial do fluido.

A_e = area transversal do reator.

C = concentração de partículas suspensas.

η = eficiência de coleta de uma bolha de gas.

O termo entre parenteses indica o número de partículas removidas por uma bolha num tempo $d t$; η é definida como a fração de partículas na trajetoria da bolha que são arrastadas pela mesma.

Substituindo a equação 1.6 na 1.7 obtemos:

$$- \frac{d C}{d t} = \left(\eta \frac{\pi R_g T I}{s F_a r_b A_e P} \right) C \quad (1.8)$$

onde o termo entre parenteses é a constante de velocidade de remoção.

Integrando a equação (1.8) para obter a eficiência de coleta total E , se tem:

$$E = 1.0 - \exp \left(- \eta \frac{\pi R_g T I}{s F_a r_b A_e P} \right) t \quad (1.9)$$

1.5.- PASSIVAÇÃO

Jiaqian (1988) e Beck (1982) descrevem que o processo de passivação se deve a uma camada de óxido do metal que se forma no ânodo (alumínio ou ferro), impedindo a dissolução do metal, o que diminui a eficiência de transferência de cargas, já que esta camada o isola. Isto provoca uma queda na eficiência do tratamento.

Jiaqian (1988) obteve o seguinte modelo para a cinética de passivação:

$$S_a = K (1-r_o) \exp \left[\frac{\beta F_a (\phi - \phi_1)}{R T} \right] \quad (1.10)$$

onde:

S_a = velocidade de dissolução do ânodo.

K = constante

r_o = porcentagem de radicais O^{z-} adsorvidos na superfície do ânodo.

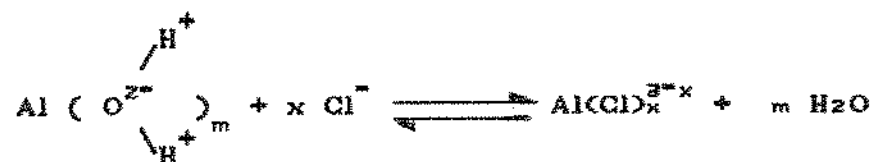
β = coeficiente de transferência.

ϕ e ϕ_1 = potenciais de adsorção.

Observa-se que quando a porcentagem de radicais r_o é zero, a velocidade de dissolução S_a do eletrodo é máxima. À medida que

ocorre o processo eletrolítico, aumenta a porcentagem de radicais O^{2-} e portanto a adsorção destes (r_0) na superfície do eletrodo o, que faz cair a velocidade de dissolução. Quando r_0 tende para 1, S_0 tende para zero que é o estado de passivação.

Jiaqian reportou também que os ions cloreto presentes na solução diminuem o processo de passivação, já que estes ions competem com os radicais O^{2-} , reagindo com o metal do ânodo e destruindo a camada do óxido do metal. Este processo chamado de depassivação é expresso como segue para o caso de alumínio como eletrodo:



Este mesmo autor, Jiaqian, reportou que passivação pode reduzir quando se usam baixas densidades de corrente elétrica, mas há outros métodos de depassivação como a inversão da polaridade da corrente (Van Berlyn ,1980), ou aumento da velocidade do fluxo de fluido com a finalidade de remover mecanicamente, por arraste, o sedimento de óxido do metal da superfície do eletrodo.

1.6.- PROJETO DE REATORES DE FLOTACÃO.

Devido a falta de informação para o projeto e ampliação de escala "Scale up" de reatores de eletroflotação, tomam-se alguns parâmetros usados para o projeto de colunas de flotação "bubble columns", já que os processos são semelhantes e parâmetros como o número de dispersão vão influenciar no desempenho dos reatores. No caso das colunas de flotação a ampliação a escala é feita empiricamente, sendo que os autores divergem nos resultados e portanto nos pontos de vista (Nesset, 1988).

Shah et alii (1982), Shah et alii (1978), Nesset (1988), Stiegel e Shah (1977), Dobby e Finch (1985, 1986) entre outros, têm reportado algumas equações empíricas, que descrevem que os efeitos na dispersão dependem de fatores como, o diâmetro equivalente da coluna e a velocidade superficial do gás e do líquido.

Steigel e Shah (1977) reportaram que os coeficientes de dispersão obtidos em colunas de seção retangular de bolhas, são 2,5 vezes maior que no caso de colunas de seção circular e explicaram esta diferença devido, possivelmente, a um fluxo secundário nos cantos da coluna retangular, o que afeta a distribuição dos tempos de residência (DTR) do traçador. Propuseram a seguinte equação que correlaciona o coeficiente de dispersão com as velocidades do gás e do líquido para colunas retangulares não recheadas:

$$Pe = 8.2 \times 10^{-4} (Rel)^{1.44} (Reg)^{-1.12} \quad (1.11)$$

$$Pe = \frac{u \, d_c}{D} \quad (1.12)$$

onde:

Pe = Número de Peclet

u = velocidade superficial do líquido (cm/sec).

d_c = diâmetro equivalente da coluna (cm).

D = coeficiente axial de dispersão (cm²/s)

μ = viscosidade do fluido (kg/cm s).

Rel e Reg = Número de Reynolds referido ao líquido

($d_c G_l/\mu$) e do gás ($d_c G_g/\mu$), respectivamente.

G_l e G_g = velocidade mássica superficial do líquido e

do gás, respectivamente (Kg/m²s).

Nesset (1988) ressaltou a importância de medir a DTR nos reatores de flotação para detectar possíveis curtos circuitos do fluido e tentar minimizá-los (por exemplo modificando a geometria do reator, colocação de chicanas etc). Com isto pode-se evitar a construção de reatores grandes e dispendios desnecessários de potência. Fizeram referência ao melhoramento do processo de flotação para separação de pirita com o uso de xantana.

Dobby e Finch (1986) reportam que as dimensões das colunas industriais de flotação usadas para recuperação de

minerais tem dimensões acima de 13 m de altura e diâmetro entre 0,3 e 1,8 m. O coeficiente de dispersão das partículas suspensas e do fluido é o mesmo e obtêm-se melhores remoções das partículas suspensas (minerais) com velocidades superficiais do gás de 2,0 ± 0,5 cm/seg. sendo que o coeficiente de dispersão depende linearmente do diâmetro da coluna da seguinte forma:

$$D = 0,63 d_c \left[\frac{v_g}{1,6} \right]^{0,2} \quad (\text{cm}^2/\text{seg}) \quad (1.13)$$

onde:

D = coeficiente de dispersão (do líquido ou do gás).

A = área transversal da coluna.

d_c = diâmetro equivalente da coluna $(4 A/\pi)^{1/2}$.

v_g = velocidade superficial do gás (cm/s).

Dobby e Finch (1986) reportaram também que a remoção de material suspenso por flotação segue uma cinética de primeira ordem. Observaram que os reatores de laboratório têm um comportamento mais perto do fluxo pistão (FP) e que a nível industrial o comportamento dos reatores está entre o FP e de mistura (CSTR). Para as condições de trabalho no processo de flotação (velocidades baixas de ar e bolhas pequenas) o modelo de dispersão para escoamento tubular disperso descrito por Levenspil (1974) pode ser aplicado. A equação de transferência de massa que descreve a variação da concentração de um traçador C , para

qualquer distância axial x ao longo do reator de comprimento L no tempo t é a seguinte :

$$D \frac{d^2 C}{dx^2} - u \frac{d C}{dx} - \frac{d C}{dt} = 0 \quad (1.14)$$

onde

D = coeficiente de dispersão.

Os mesmos autores, Dobby e Finch (1986), reportaram que o melhor desempenho do processo de flotação foi obtido ao trabalhar com reatores de baixa dispersão, isto é , quando o comportamento estava mais perto do reator de fluxo pistão ideal (PF).

1.7.- Características e Tratamentos Convencionais dos Efluentes de Refinarias

McKinney (1962) mostra os resultados da caracterização de 12 efluentes de refinarias de petróleo, Tabela 1.5.

Tabela 1.5 .- Características dos efluentes típicos de doze refinarias de petróleo.

PARÂMETRO	MÍNIMO	MÁXIMO	MÉDIA
VAZÃO (gpm)	720	1.820	1.100
TEMPERATURA (°C)	20	38	30
SÓLIDOS SUSPENSOS (ppm)	80	450	350
SULFETOS (ppm)	1,2	38	8,8
FENOL (ppm)	7,6	61	28
DBO ₅ (ppm)	97	280	160
DQO (ppm)	140	640	320
pH	7,1	9,5	8,4
ÓLEO (ppm)	23	130	57
N AMONIACAL (ppm)	56	120	87
FOSFATO (ppm)	20	97	49
Cr (ppm)	0,2	0,7	0,5
CLORETOS (ppm)	200	960	310

Fonte: McKenny (1962)

Pela tabela acima pode-se observar que além dos poluentes tais como fenol, fosfatos, óleos etc., também se encontram os sulfetos que algumas vezes representam um problema sério para esta e outros tipos de indústrias.

O'Brien e Birkner (1977), Butler e Nandan (1981) e

Cadena e Peters (1988), reportaram que além da indústria petroleira, outras indústrias tais como a têxtil, curtume e mineira jogam sulfetos nos seus efluentes. Comentaram que estas substâncias nos meios aquosos provocam efeitos tóxicos para os microrganismos dos tratamentos biológicos de efluentes, além de que competem com os mesmos pelo oxigênio dissolvido, causam problemas de corrosão, aumentam a demanda de cloro e mau cheiro. As velocidades de oxidação com oxigênio são lentas e devem ser feitas em reatores pressurizados "stripping", que é o processo mais usado na indústria petroleira. Os sulfetos dos efluentes desta indústria encontram-se na forma de Na_2S e NaHS principalmente, sendo que depois do processo de oxidação o efluente ainda tem uma média de 30 ppm de sulfetos e as vezes até mais, como é o caso de duas refinarias que tiveram valores médios de sulfetos, após "stripping", de 250 ppm (McKenny, 1962).

Grutsch e Mallat (1976b e 1976c) relatam que o tratamento de efluentes na indústria petroleira é constituído das etapas que seguem:

- Pré-tratamento: o objetivo deste é reduzir a carga de poluentes tais como fenol, sulfetos, amônia, lodos, fluoreto e ajuste de pH. Usam-se unidades de separação, tanques de neutralização, torres de oxidação, etc.

- Tratamento primário: neste tratamento faz-se a separação de óleos e matéria suspensa. Usam-se separadores API, de placas, etc. É importante dizer que estes separadores baseiam-se na separação por gravidade, chamados por isso Separadores de

Gravidade Diferencial óleo-agua, separam apenas o óleo livre, ou seja, não são projetados para separar óleo emulsificado, fazendo-se necessário quebrar as emulsões antes de passar o efluente por este equipamento.

- Tratamento intermediário: com este tratamento procuram-se remover as partículas emulsificadas e coloidais, as quais podem interferir com o tratamento secundário, uma vez que impedem a transferência de oxigênio. Também servem para amortecer as mudanças rápidas na composição do efluente (altos ou baixos pH, cargas excessivas de matéria orgânica, etc). Usam-se tanques de floculação e coagulação, de equalização, etc. É necessária a adição de reagentes químicos como flocculantes, coagulantes ácido ou base, etc.

- Tratamento secundário: o objetivo deste tratamento é remover a matéria orgânica dissolvida (reduzir a DBO e DQO) usando microrganismos. Usam-se lodos ativados, lagoas aeradas (estas são as mais usadas), lagoas de oxidação e filtros de percolação. Geralmente são necessárias áreas grandes e grandes quantidades de oxigênio já que são sistemas aeróbicos. Nos dois primeiros se requerem aeradores de grande potência. É necessária a adição de nutrientes (fontes de fósforo e de nitrogênio) para se obter bons rendimentos de remoção.

- Tratamento terciário: o objetivo é depurar o efluente para reusa-lo. Geralmente não é aplicado já que o volume de efluente

é muito grande e o tratamento é caro. Usam-se Tanques de floculação, de coagulação, carvão ativado e cloradores. É importante ressaltar que todos estes processos geram quantidades grandes de lodos.

A Tabela 1.6 mostra esquematicamente as diferentes opções para o tratamento dos efluentes de refinaria de petróleo.

Tabela 1.6.- Sequência de opções para o tratamento de efluentes de refinaria de petróleo.

PRETRATAMENTO	PRIMARIO	INTERMEDIARIO	SECUNDARIO	TERCIARIO
OBJETIVOS:				
REMOÇÃO DE FENÓIS, S ²⁻ , NH ₃ , F ⁻ , LODOIS ÁCIDOS, ÓLEO E AJUSTE PH.	REMOÇÃO DE MATERIA SUSPensa E OLEOS.	REMOÇÃO DE MATERIA COLOIDAL SUSPensa, ÓLEO EMULSIFICADO.	REMOÇÃO DE MATERIA ORGÂNICA DISSOLVIDA.	REUSO.
PROCESSOS:				
SEPARADORES	SEPARADORES API	COAGULAÇÃO QUIM. E FLOTAÇÃO	LAGOAS AERADAS	COAGULAÇÃO QUIM. E FLOTAÇÃO
INJECAO DE VAPOR "STRIPPING"	SEPARADORES DE PLACAS (CPI).	COAGULAÇÃO QUIM. E FILTRAÇÃO	LODOS ATIVADOS	COAGULAÇÃO QUIM. E FILTRAÇÃO.
OXIDAÇÃO COM AR		LAGOAS DE EQUALIZAÇÃO	FILTROS PERCOLADORES	CARUÃO ATIVADO
NEUTRALIZAÇÃO			LAGOAS DE OXIDAÇÃO	
SEPARADORES DE LODOS	↓	↓	↓	↓
	LODOS	LODOS	LODOS	LODOS

Fonte: GRUTSCH E MALLATT, 1976).

2.- MATERIAIS E MÉTODOS.

2.1.-EQUIPAMENTOS.

- Fonte de corrente contínua, marca Tectrol, modelo TC 10-08.
- Balança analítica, marca Sartorius, modelo 2842.
- Bomba peristáltica, marca SigmaMotor, modelo TM-35.
- Bomba para recirculação, marca APV do Brasil, modelo UNI, de 1 HP.
- Potenciometro Digital, marca DIGIMED, modelo pH T-902.
- Estufa, marca Fanen, modelo 209.
- Multímetro digital, modelo Mic 2200 A.
- Balança semianalítica, marca Mettler, modelo P210N.
- Espectrofotometro, marca Micronal, modelo B382.
- Balança para determinação de umidade, marca Mettler, modelo PIGON.
- Reatores para eletrólise:
 - a) Batelada: o reator era de acrílico com uma capacidade de

1,2 litros.

b) Contínuo: reatores de vidro com uma capacidade de 8,0 litros de dimensões:

Reator 1 { - Comprimento de 20 cm.
- Largura de 20 cm.
- Altura do líquido de 20 cm.

Reator 2 { - Comprimento de 9 cm.
- Largura de 9 cm.
- Altura 1,20 m.

- Eletrodos: usaram-se chapas de ferro (espessura de 2mm) e alumínio (espessura de 3mm) como material para os eletrodos. O Ânodo foi furado; furos de 0,7 cm de diâmetro distribuídos homogeneamente para permitir a passagem livre das bolhas de gás. O cátodo foi furado no centro para permitir a saída de efluente tratado.

a) Batelada: o cátodo tinha uma área de $78,53 \text{ cm}^2$ e o ânodo com uma área de $66,5 \text{ cm}^2$.

b) Contínuo: o cátodo com uma área de 361 cm^2 e o ânodo com $306,7 \text{ cm}^2$, ambas de chapa de ferro.

- Recipientes de 200 litros para armazenamento do efluente.

- Termostato de aquário para controle da temperatura do reator de eletrólise.
- Chapa de aquecimento com agitador magnético, marca Fisatom.

2.2- REAGENTES.

- Demanda Química de Oxigênio (DQO): ácido sulfúrico concentrado, $K_2Cr_2O_7$, Ag_2SO_4 , $HOOC C_6H_4 COOK$ (ftalato de hidrogênio e potasio) e $HgSO_4$.
- Óleos e graxas: HCl, eter de petróleo e papel Whatman No. 40.
- Sulfetos: NaOH, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$ (acetato de zinco), HCl, KI, $Na_2S_2O_3$, amido e iodo.
- Fenol: fenol, 4-aminoantipirina, K_2HPO_4 , KH_2PO_4 , $K_3Fe(CN)_6$ e NH_4OH .
- Ferro residual (preservação): HNO_3 concentrado.

2.3.- TÉCNICAS DE ANÁLISES.

Os parâmetros foram medidos com base nas técnicas especificadas no STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. 16 ED. APHA. WASHINGTON de 1985 e são:

2.3.1.-Demanda Química de Oxigênio: a técnica consiste em oxidar a materia organica com um oxidante forte que é o dicromato de potasio em presença de um catalisador (Ag_2SO_4) em meio acido (H_2SO_4 conc) na qual eliminam-se as interferências, causadas pelo os cloretos, com o HgSO_4 ; faz-se uma digestão durante duas horas a uma temperatura de 150°C . Este é um método fotocolorimétrico no qual prepara-se uma curva padrão com um composto de D.Q.O. conhecida, ftalato hidrogênio e potássio ($\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$), este composto tem uma DQO teórica $1,176 \text{ mg Oz/mg}$, mede-se a absorbância em longitude de onda de 600nm . Nas amostras se faz o mesmo processo, lê-se a absorbancia e interpola-se o valor de DQO na curva padrão (Apendice).

2.3.2.- óleos e graxas: faz-se uma extração destes compostos em meio ácido com eter de petróleo, filtra-se o óleo extraído com eter através dum papel filtro (Whatman No. 40), elimina-se o solvente e quantificam-se os óleos por método gravimétrico.

2.3.3.- Sulfetos: usa-se um método iodométrico no qual se faz um pretratamento da amostra com um coagulante ($AlCl_3$) em meio alcalino ($pH= 6-9$), para clarificar e eliminar interferências. Após este pretratamento precipita-se o sulfeto com acetato de zinco obtendo-se o sulfeto precipitado como ZnS ; descarta-se o sobrenadante e ao precipitado adiciona-se em excesso uma solução de iodo de normalidade conhecida e titula-se o iodo residual com uma solução de tiosulfato de sódio de normalidade conhecida em meio ácido, para liberar o sulfeto. Uma solução de 0,0250N de iodo reage com 0,4 mg de S^{2-} .

2.3.4.- Fenol: este é um método fotocolorimétrico no qual desenvolve-se cor com aminoantipirina em presença de ferricianeto de potássio. Prepara-se uma curva padrão com concentrações conhecidas de fenol da solução contra absorbância e lê-se no espectrofotometro a 500 nm. A concentração de fenol da amostra obtém-se por interpolação da absorbância na curva padrão (Apendice).

2.3.5.- Ferro: as análises de ferro foram feitas pelo Laboratório da Refinaria de Paulínia (REPLAN) da Petrobras por meio de absorção atômica.

As determinações de fenol e DQO foram feitas em triplicatas; as de Sulfetos e óleos foram feitas em duplicatas.

2.4.- CARACTERISAÇÃO DO REATOR CONTÍNUO DE 8 L.

2.4.1 Distribuição do tempo de Residência (DTR).

Usou-se a técnica de medição especificada por Levenspiel (1983); calculou-se o número de dispersão tomando o reator como um recipiente fechado . O procedimento consistiu em operar o reator com água de torneira que teve sua condutividade ajustada com NaOH e H₂SO₄ de forma que a intensidade de corrente foi de 2,76 A e densidade de corrente de 90 A/m². Os eletrodos de ferro estiveram ligados durante toda a experiência. Operou-se o sistema durante três tempos de residência (vazão/volume útil do reator), com o objetivo de atingir o estado estacionário. A equação abaixo mostra a variação da concentração no estado transiente para o sistema (ver solução no Apêndice).

$$\frac{C(t)}{C_0} = 1 - \frac{k * Tr}{1+k*Tr} \{1 - e^{-(1 + k* Tr) t/Tr} \} \quad (2.1)$$

onde:

- C(t) = concentração em qualquer tempo.
- C₀ = concentração no tempo zero.
- k = constante de velocidade de reação.
- t = tempo
- Tr = tempo de residência

Observa-se da equação que com três tempos de residência, $t = 3 \cdot Tr$, atinge-se uma concentração de 95% da concentração do estado de equilíbrio.

Depois de deixar três tempos de residência injetou-se o traçador, que neste caso foi uma solução de glicose, e tiraram-se amostras a cada cinco minutos. Determinou-se a concentração do traçador medindo-a como DQO.

A distribuição de idades de saída E em função do tempo t e a curva $C_e = \bar{t} \cdot E$ (onde \bar{t} = tempo médio de residência) em função do tempo adimensional $e = t/\bar{t}$, são mostradas nos gráficos A e B respectivamente. Ve-se que o reator tem um Número de Dispersão (Nd) de 0,29.

O número de dispersão foi obtido achando a raiz, com o método de Newton, da seguinte equação para recipientes fechados:

$$\sigma_e^2 = 2 \left(\frac{D}{uL} \right) - 2 \left(\frac{D}{uL} \right)^2 \left(1 - e^{-(uL/D)} \right) \quad (2.2)$$

onde:

$$\sigma_e^2 = \frac{\sigma^2}{t^2} \text{ (adimensional)}. \quad (2.3)$$

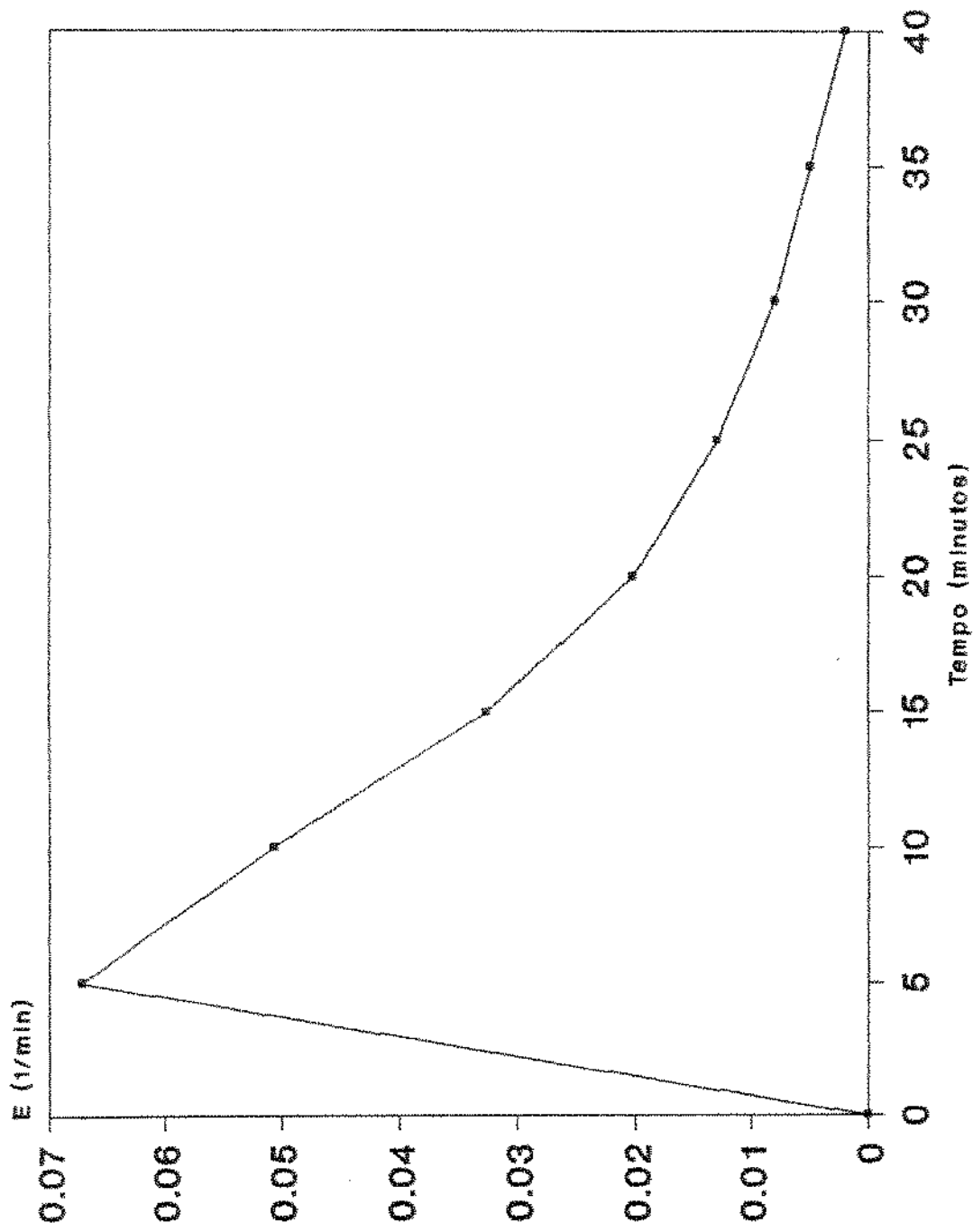


Grafico A. Distribuicao de Idades.
 Volume de Operacao 8.0 L.
 Tempo de Residencia 13 min.

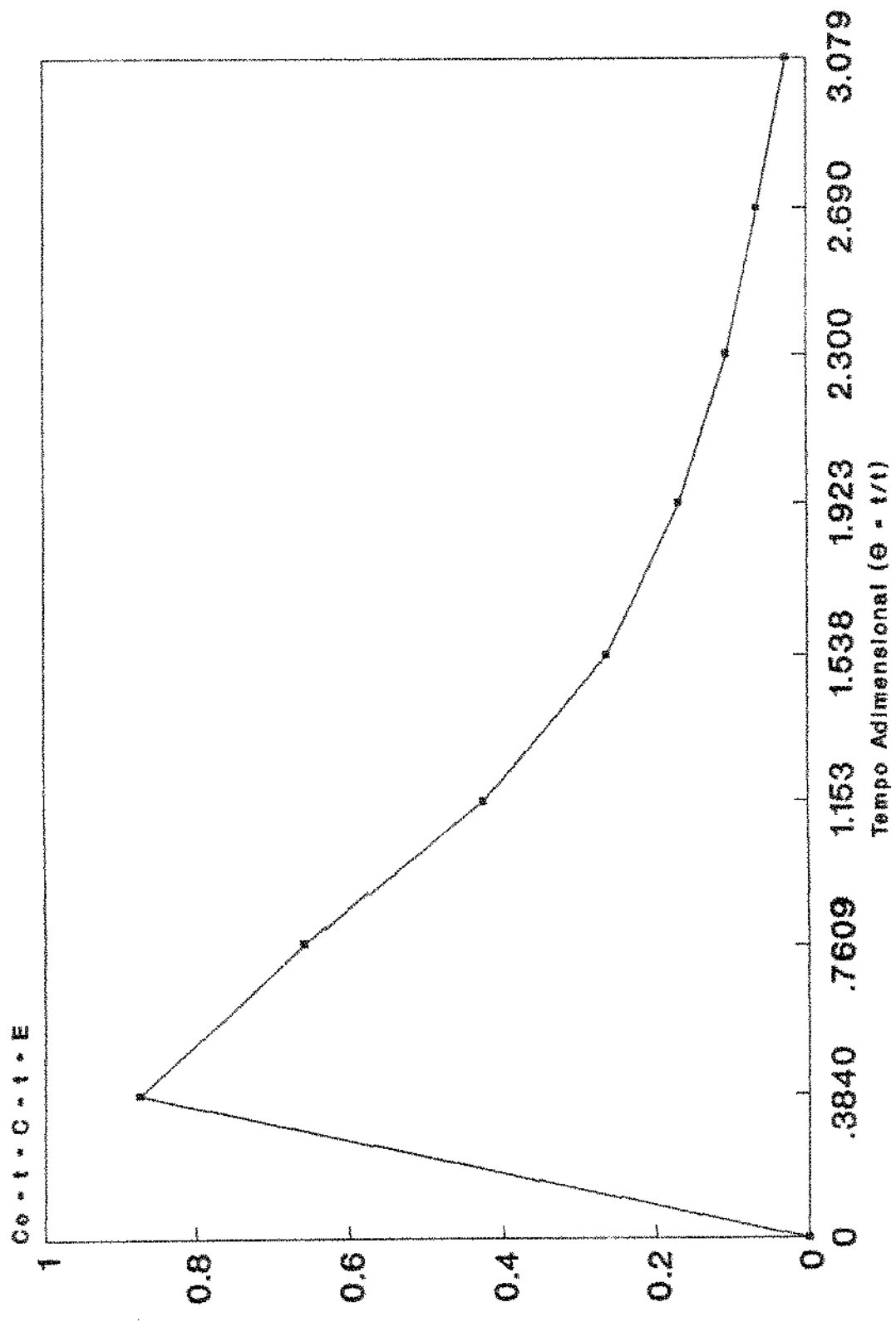


Grafico 3. Distribuição Ce adimensional
 Volume de Operação 8.0 L
 Número de Dispersão (D/uL)-0.29

$$N_d = \frac{D}{u L} = \text{Número de Dispersão (adimensional)}. \quad (2.4)$$

D = coeficiente axial de dispersão (cm^2/s).

u = velocidade do fluido (cm/s).

L = comprimento do reator (cm).

σ^2 = variância (tempo^2).

2.5.- CALCULO DA INFLUÊNCIA DO NÚMERO DE DISPERSÃO NA REMOCÃO DA D.Q.O.

Para o cálculo da influência do número de dispersão na remoção da DQO, usou-se o modelo dado por Levenspiel (1983), para reações de qualquer ordem que é:

$$\frac{D}{u L} * \frac{d^2 C}{dz^2} - \frac{d C}{dz} - k * Tr * C^n = 0 \quad (2.5)$$

onde:

$Tr = \bar{t}$ = Volume operação / vazão .

C = concentração de poluente.

n = ordem da reação.

z = l/L (comprimento adimensional).

l = comprimento.

Uma vez que a reação de remoção da DQO é de 1^o ordem usouse a solução da equação anterior para estes tipos de reações feita por Wehner e Wilhelm (1956) que é:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{4 * a * \exp (u L / 2 D)}{(1+a)^2 * \exp(a u L / 2 D) - (1-a)^2 * \exp(-a u L / 2 D)} \quad (2.6)$$

onde:

$$a = [1 + 4 * k * Tr * (D / u L)]^{1/2} \quad (2.7)$$

2.6.- AMOSTRAGEM DO EFLUENTE DA REFINARIA

As amostras de efluente utilizadas nesta pesquisa foram coletadas junto a refinaria de petróleo de Paulínia, Replan; coletadas na junção de todas as correntes de efluentes da refinária, antes da planta de tratamento. Para os experimentos de remoção de sulfetos e fenol, adicionaram-se estes compostos nas amostras para efeito de estudo, uma vez que as amostras apresentaram baixas concentrações dos mesmos.

Durante os testes de tratamento eletrolítico não se adicionou nenhum reagente químico e nem se ajustou o pH das amostras com a finalidade de facilitar ou melhorar o tratamento.

2.7.- SISTEMAS DE TRATAMENTO

2.7.1.- Batelada.

Os experimentos em batelada foram feitos no reator de 1,2 litros, com os eletrodos colocados horizontalmente no fundo do reator e espaçados de um centímetro; o ânodo na parte superior e o cátodo na parte inferior. A tomada de amostras para análises encontrava-se na altura média do reator. Antes de se fazer o tratamento, cada amostra era agitada vigorosamente para homogeneizá-la. Durante os experimentos não se agitou o líquido no reator, sendo a agitação promovida apenas pelo movimento de ascensão das bolhas de gás produzidas pela eletrólise. As amostras a serem analisadas ficaram em repouso por 20 a 30 minutos e, após a sedimentação das mesmas, o sobrenadante foi separado para se fazerem as análises. Entre um experimento e outro, o reator e os eletrodos foram lavados.

2.7.2.- Contínuo.

A Figura A mostra um esquema da montagem que foi utilizada para se fazer os experimentos de forma contínua. A bomba (1) recirculava o efluente no recipiente (2) para manter o líquido homogeneizado durante a alimentação do reator. A alimentação do reator (4) foi feita e controlada por uma bomba peristáltica (3); na extremidade do tubo de alimentação havia um distribuidor do líquido (5) para evitar a formação de curtos circuitos. Os

EQUIPAMENTO USADO :

- 1.- Bomba para agitação por recirculação.
- 2.- Reservatório de Efluente fresco.
- 3.- Bomba peristáltica de alimentação do reator.
- 4.- Reator Eletrolítico.
- 5.- Distribuidor de Alimentação.
- 6.- Eletrodos.
- 7.- Controle de nível.
- 8.- Fonte de Corrente Contínua.

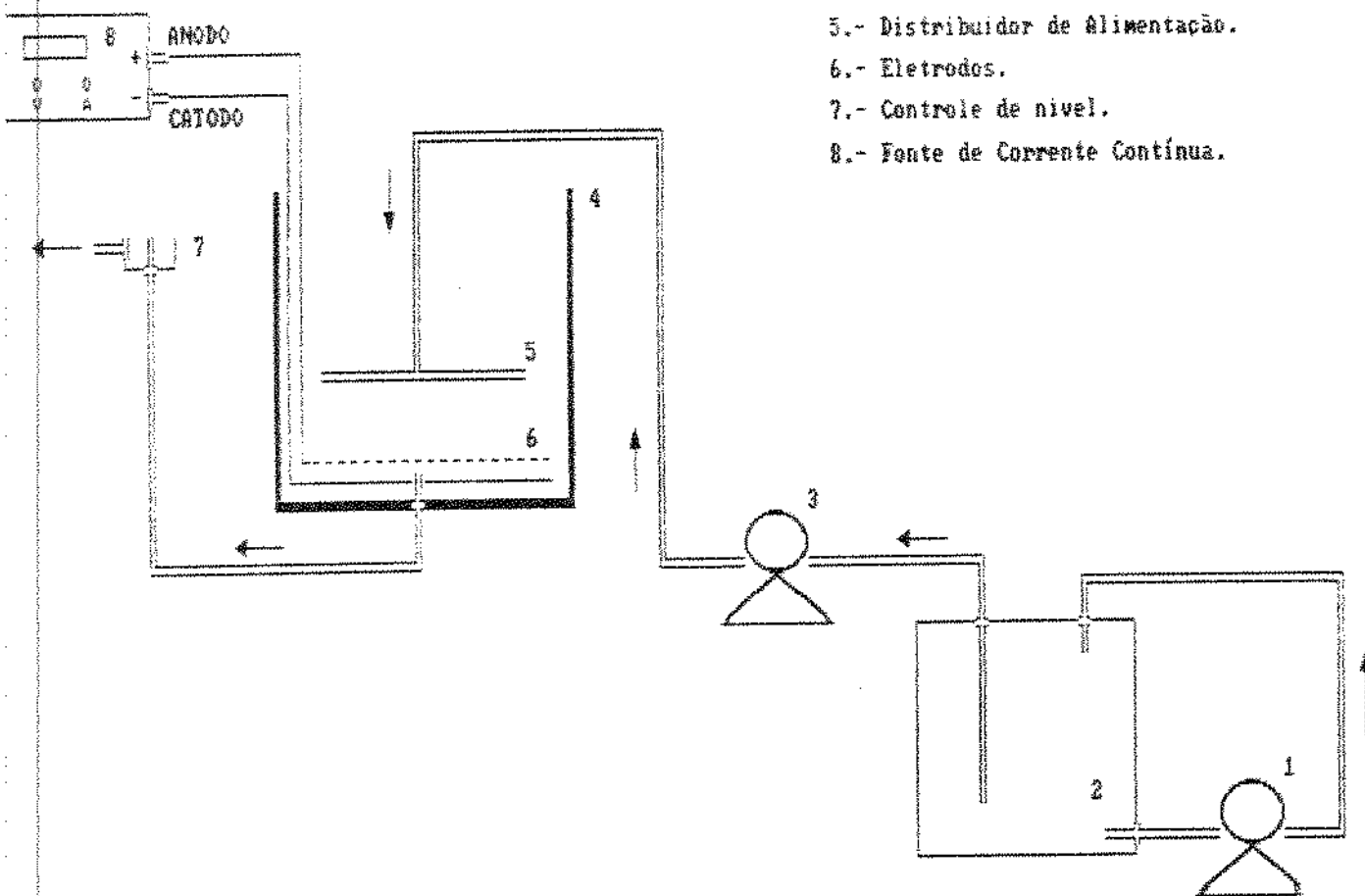


FIGURA A.- Sistema Contínuo de Tratamento Eletrolítico de Efluentes de Refinaria.

eletrodos (6), colocados horizontalmente no fundo do reator tinham espaçamento de um centímetro e ocupavam 76,5% da área transversal do reator. O nível do líquido no reator foi controlado pelo controlador de nível (7), onde foram coletadas as amostras para análises. Pela fonte de corrente (8) fazia-se o controle da intensidade de corrente e voltagem desejadas. Antes de coletar amostras para análises, para cada condição experimental, esperava-se que se passassem três tempos de residência, e só após este período as amostras eram coletadas.

2.7.3.- Variação da velocidade do fluido.

Para esta determinação utilizou-se um reator de dimensões 9x9x130 centímetros que substitui o reator (4) no esquema ilustrado na figura A. Os eletrodos tinham dimensões de 8x8 centímetros e a área do ânodo era de 49 cm². O tempo de residência foi fixado em 10 minutos e a densidade de corrente em 120 A/m² e variou-se o volume de líquido no reator (4,5,6,7 e 8 litros) com a finalidade de variar a velocidade do líquido.

3.- RESULTADOS E DISCUSSÃO.

3.1.- REATOR DESCONTÍNUO DE 1,2 LITROS.

3.1.1.- Remoção da DQO.

Os resultados obtidos durante os experimentos mostram que a temperatura tem um efeito importante na remoção da demanda química de oxigênio (DQO). O Gráfico 1 mostra os resultados de redução da DQO obtidos durante a eletrólise, onde se utilizaram eletrodos de alumínio e ferro, para diferentes temperaturas. Observa-se que com o aumento da temperatura a velocidade de remoção da DQO também aumenta, ve-se que a remoção máxima é alcançada aos 15 minutos de tratamento para uma temperatura de 40^oC ; aos 40 minutos para 30^oC e aos 50 minutos para 20^oC. Mostra também que, para as três temperaturas utilizadas, a remoção da DQO não chega até 100 % mesmo aumentando o tempo de tratamento; atingindo-se um patamar de DQO de aproximadamente 100 ppm. Isto se deve ao fato de que o efluente da refinaria contem compostos solúveis (por ex. fenóis) que não são removidos por eletrólise nestas condições de experimentais. Smith e Watkinson (1981), Ivanovna e col. (1976) publicaram dados de remoção de fenóis, mas é importante assinalar que a remoção destes compostos solúveis é feita por oxidação anódica quando estes compostos tem que estar em íntimo contato com o ânodo já que este processo é controlado por transferência de massa; razão pela qual os reatores eletrolíticos são desenhados para ter uma alta

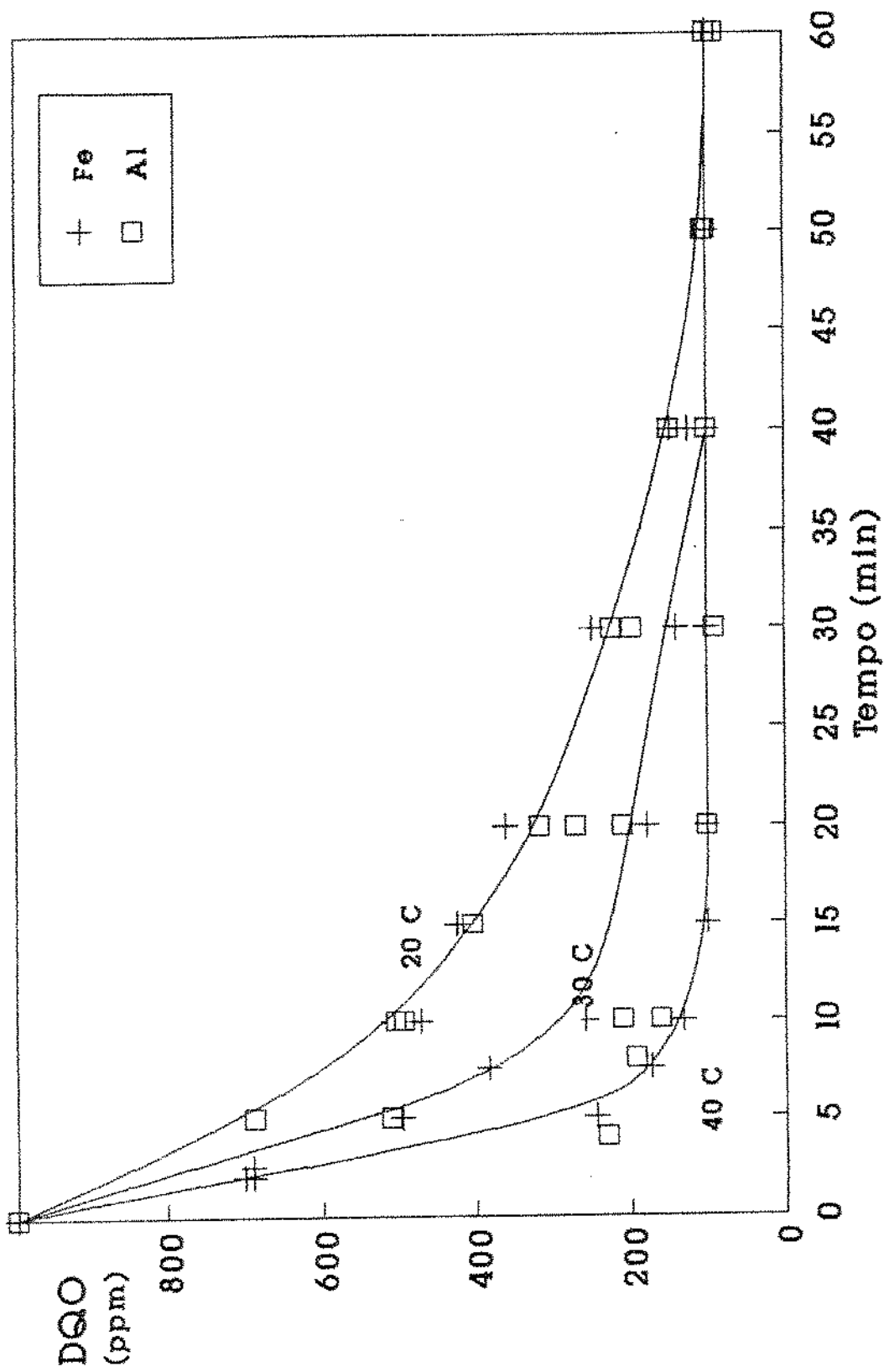


Gráfico 1.- Efeito da temperatura e do material do eletrodo na remoção da DQO para densidade de corrente de 90 A/m²

transferência de massa, como colunas empacotadas (Smith e Watkinson, 1981). No nosso caso, a remoção foi feita pelo arraste do material suspenso pelas bolhas de gás geradas na eletrólise (eletroflotação), onde os fenômenos de superfície (cargas superficiais das partículas suspensas e das bolhas de gás, forças de London, Van der Waals, tensão superficial, etc) têm um papel mais importante que a transferência de massa, razão pela qual que os reatores devem ser projetados para facilitar a flotação, já que o processo tem a finalidade de remover a matéria suspensa. No mesmo gráfico vê-se que o tipo de material do eletrodo usado, ferro ou alumínio, não tem efeito na cinética de remoção da DQO, isto é, obtem-se resultados muito próximos de remoção usando qualquer dos dois tipos de material.

No gráfico 2 mostra-se a linearização dos dados médios da remoção da DQO para as três temperaturas. Ve-se que a remoção segue uma cinética de 1ª ordem cuja equação é:

$$\frac{C}{C_0} = e^{-k t} \quad (3.1)$$

onde:

C = concentração da DQO

C₀ = concentração inicial da DQO

k = constante de velocidade de remoção
da DQO.

t = tempo

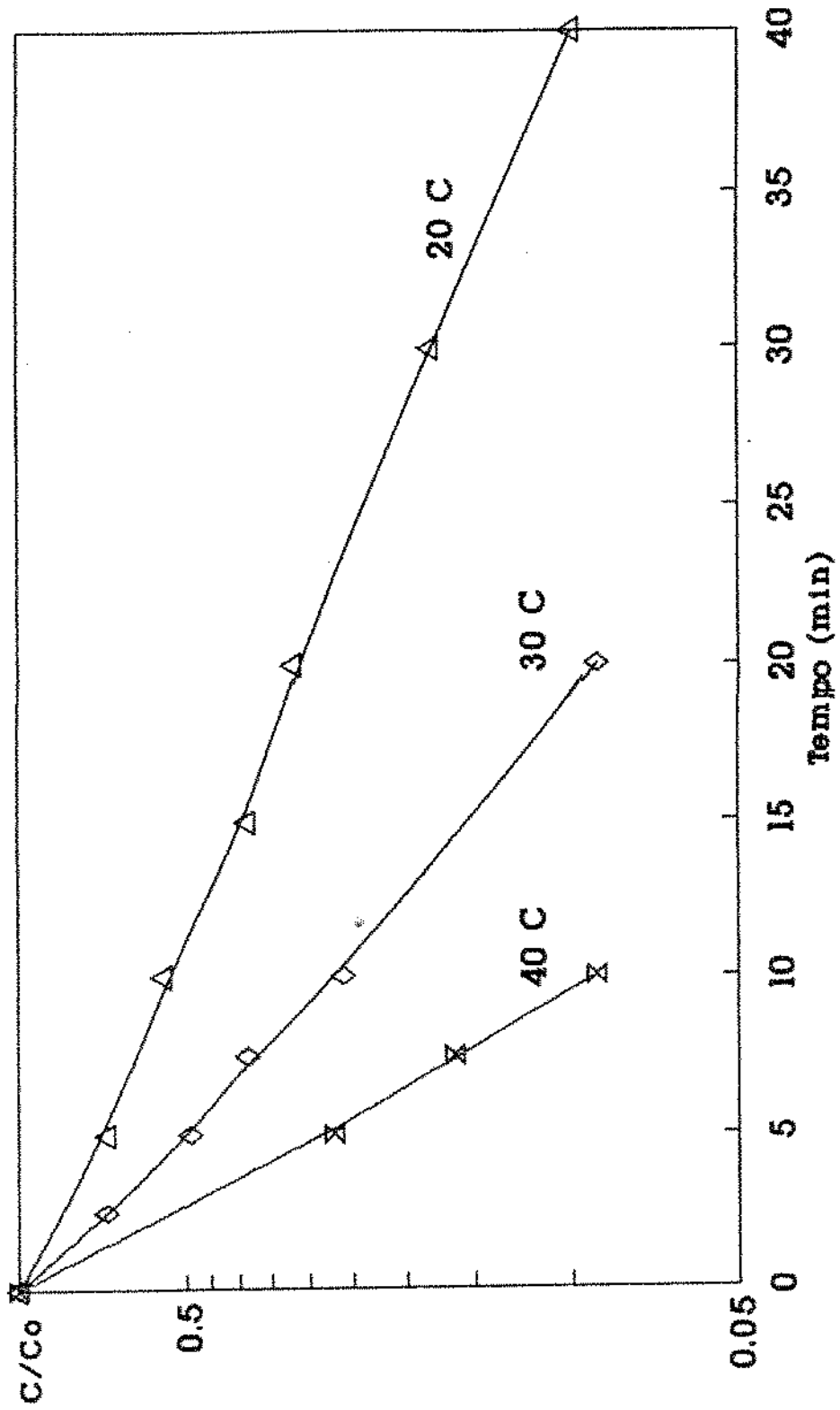


Gráfico 2.- Ordem de reação da remoção da D.Q.O. do efluente ref. petróleo com elet. de Al e Fe a 11. temp. e 90 A/m².

Este comportamento de remoção de 1ª ordem concorda com os resultados publicados por Backhurst e Matis (1981), Fukui e Yuu (1979) e Collins e Jameson (1977). A Tabela 1 mostra os valores das constantes de velocidade de remoção da DQO para cada temperatura.

Com os dados da Tabela 3.1 foi construído o Gráfico 3 para obter a energia de ativação com base na lei de Arrhenius ($k = k_0 e^{-E_a/RT}$). A energia de ativação E_a obtida foi de 13.102 cal/mol.

Tabela 3.1.- Constantes de velocidade de remoção da DQO por eletrólise em função da temperatura, para uma densidade de corrente de 90 A/m² e eletrodos de alumínio ou ferro.

Temperatura (°C)	Constante de Velocidade (min ⁻¹)
40	0,239
30	0,119
20	0,0565

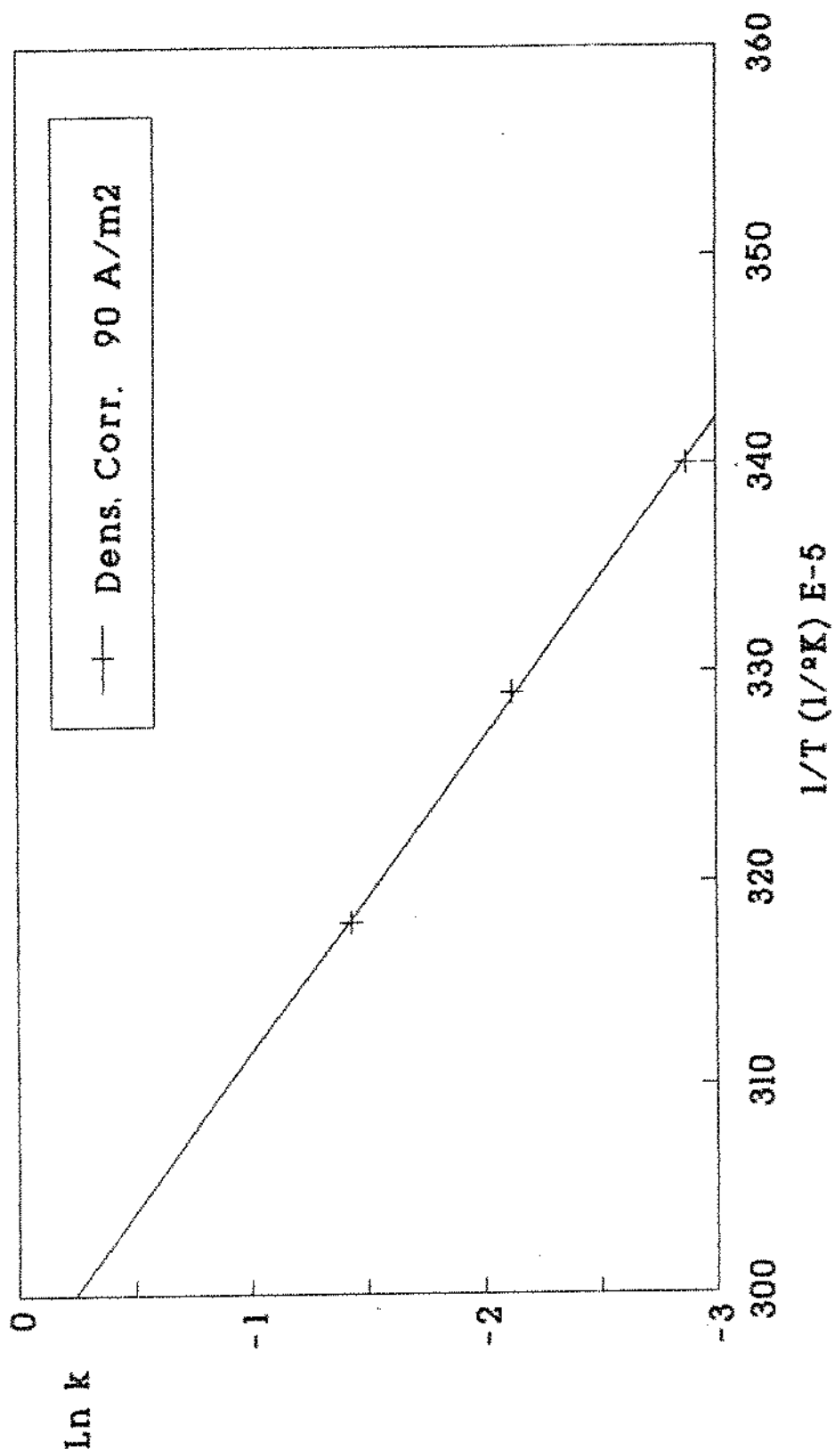


Gráfico 3.- Variação da constante de re- moção da DEO por eletrólise em função da temperatura

3.1.2.- Remoção de Sulfetos.

Devido ao fato de que os sulfetos estão entre os principais poluentes dos efluentes de refinaria de petróleo, avaliou-se a capacidade do tratamento eletrolítico para remove-los. O Gráfico 4 mostra os resultados obtidos na remoção de sulfetos em função do tempo e da densidade de corrente (A/m^2) para eletrodos de alumínio e ferro. Ve-se que com os eletrodos de alumínio a remoção destes compostos é muito pequena, por outro lado, os eletrodos de ferro foram eficientes na remoção de sulfetos, atingindo-se valores da ordem de 1 ppm depois de um tratamento de 10 minutos. O princípio da remoção dos sulfetos deve-se ao fato que durante a eletrólise são liberados ions Fe^{2+} do ânodo, estes ions reagem com ions sulfeto (S^{2-}) produzindo sulfeto de ferro (FeS) insolúvel que se adsorve na superfície das bolhas de gás e é removido do efluente por flotação. A cinética de remoção não se ajustou a um modelo de cinética de 1ª ordem, mas aproxima-se de um modelo de cinética de ordem variável, cuja equação é:

$$-r_s = - \frac{d C_s}{d t} = \frac{k_1 C_s}{1 + k_2 C_s} \quad (3.2)$$

onde:

r_s = velocidade de remoção de sulfetos

C_s = concentração de sulfetos

k_1 e k_2 = constantes

t = tempo

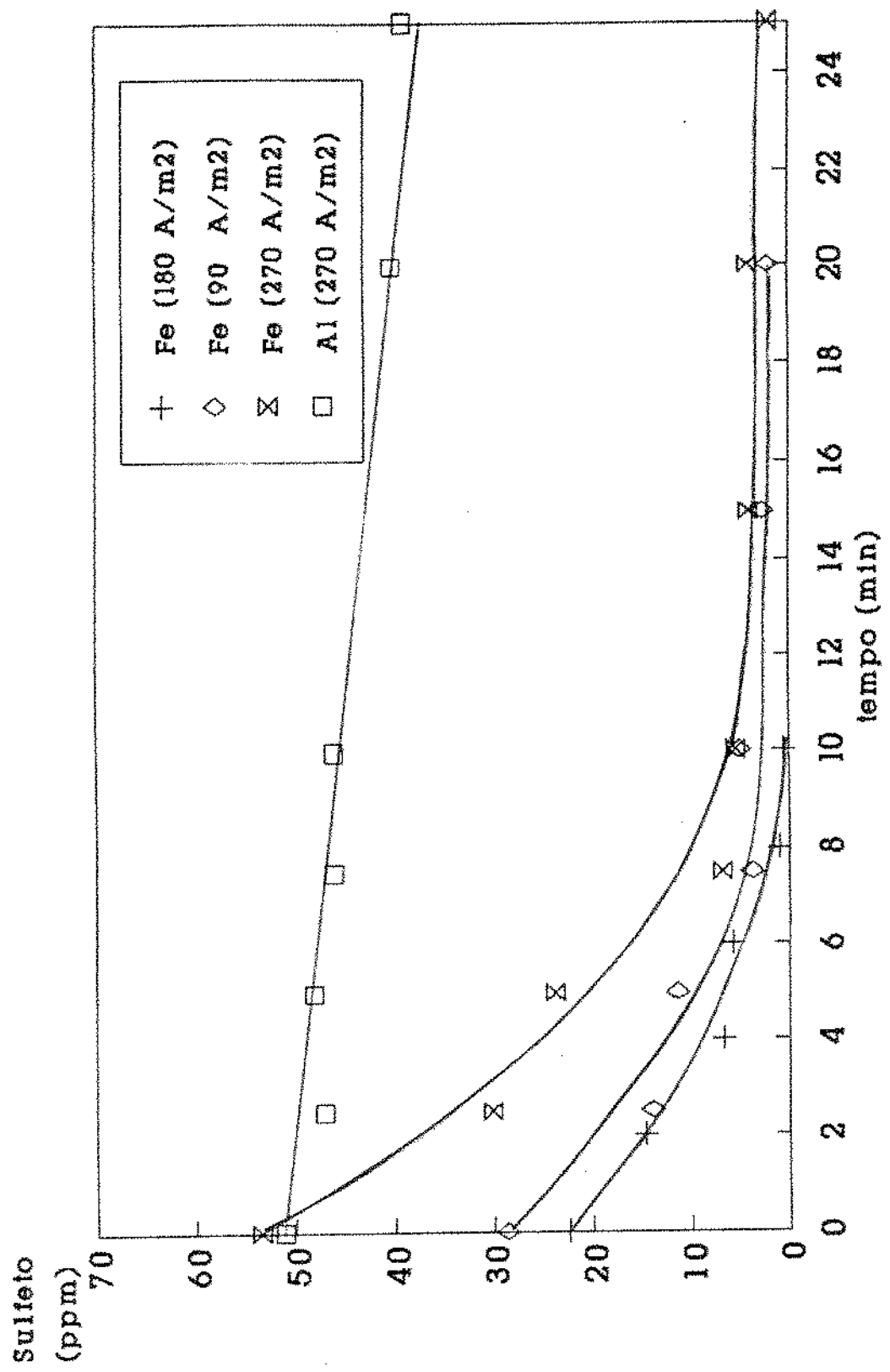


Gráfico 4.- Remoção de sulfato em função do material do eletrodo e do tempo de tratamento eletrolítico.

Esta equação mostra que, quando a concentração de sulfetos C_s é grande, isto é por tanto $(k_2 C_s) \gg 1$, $r_s = k_1/k_2$ o que seria uma cinética de ordem zero. A medida que aumenta o tempo de reação C_s se faz pequena, ou seja, $(k_2 C_s) \ll 1$ o que conduz a uma cinética de remoção de sulfetos de 1ª ordem. Rearrmando a equação 3.2 e tomando o seu inverso obtemos uma equação de reta :

$$\frac{1}{(-r_s)} = \frac{1}{k_1 C_s} + \frac{k_2}{k_1} \quad (3.3)$$

Com os dados obtidos para a densidade de corrente de 270 A/m^2 e eletrodos de ferro, obteve-se r_s a partir do coeficiente angular, para varias concentrações de sulfeto (C_s) ; com estes dados (equação 3.3) construiu-se o gráfico 5 de onde se obteve os valores das constantes; $k_1 (\text{min}^{-1}) = 0,88$ e $k_2 (\text{ppm}^{-1}) = 0,17$. Com estas constantes e integrandose a equação (3.2) obtem-se:

$$\frac{1}{k_1} \ln \frac{C_{s0}}{C_s} + \frac{k_2}{k_1} (C_{s0} - C_s) = t \quad (3.4)$$

onde:

C_{s0} = concentração inicial de sulfeto.

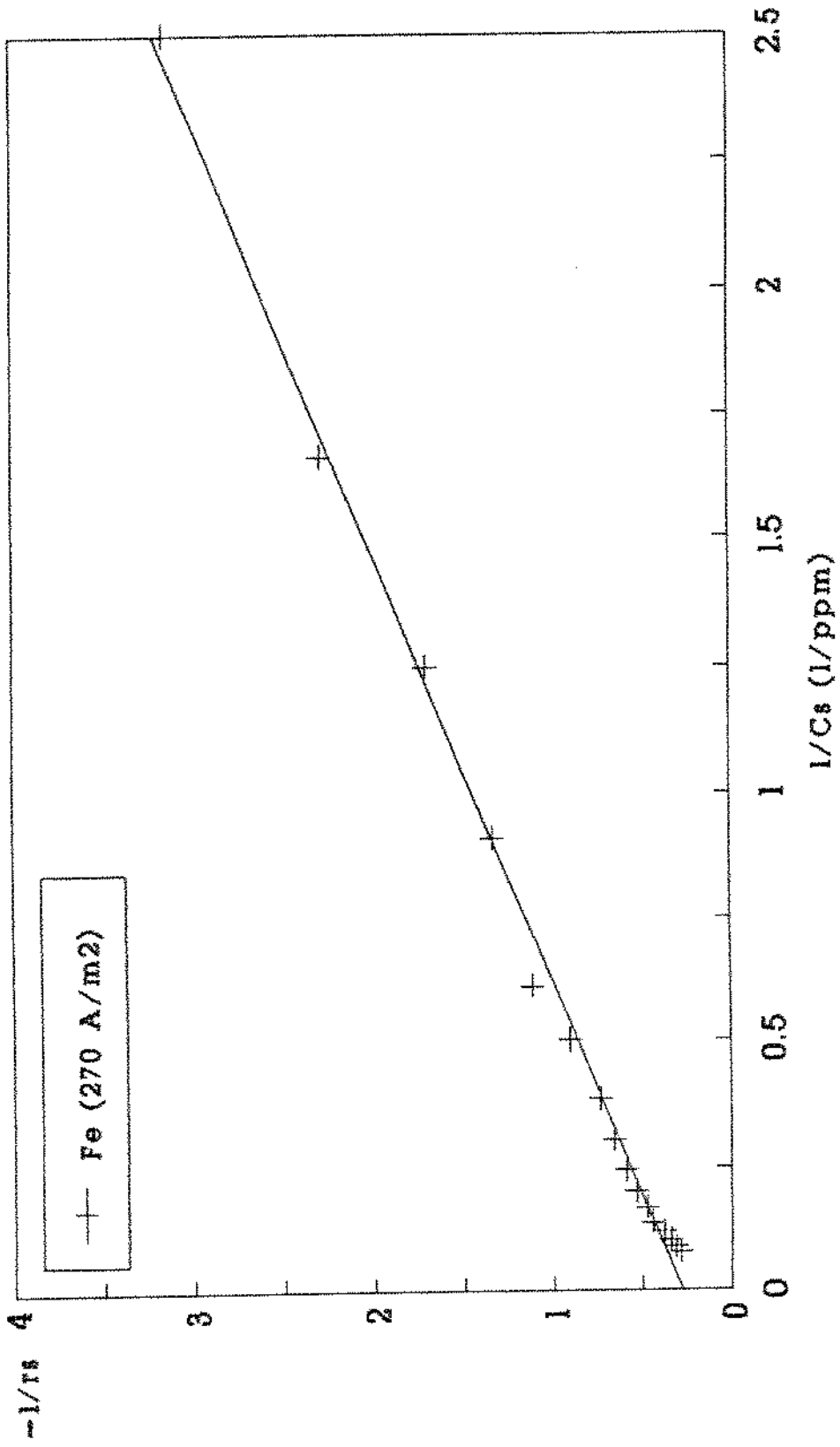


Gráfico 5.-Relação do Inverso da concentração de Sulfeto (1/Cs) e o Inverso da Velocidade de Remoção (1/rs).

Com a equação (3.4) calculou-se a curva de variação da concentração de sulfeto em função do tempo de tratamento pelo método de Newton, usando as constantes obtidas experimentalmente. O Gráfico 6 mostra essas curvas e os dados experimentais para as três diferentes densidades de corrente (90, 180 e 270 A/m^2). Ve-se que as curvas calculadas representam aproximadamente a tendência da remoção de sulfetos . Isto demonstra que a cinética de remoção dos sulfetos não é afetada pela densidade de corrente, mas pelos ions ferrosos liberados do ânodo que se encontravam em concentrações suficientes para precipitar os ions sulfeto, para as densidades de corrente utilizadas. Do Gráfico 6 ve-se que com 12 minutos de eletrólise a concentração de sulfetos se reduz de 53,6 ppm até 2,0 ppm (96%, para 270 A/m^2), diminuindo o tempo de tratamento para concentrações iniciais menores.

Com base nos dados anteriores foi descartado o uso de alumínio como material de eletrodo, tomando-se em conta que a remoção da DQO não depende do tipo de material, mas o alumínio não apresenta boa eficiência na remoção dos sulfetos (Gráfico 4), sendo que estes são poluentes importantes que devem que ser removidos dos efluentes das refinarias de petróleo.

3.1.3.- Remoção de Óleos.

O óleo é, evidentemente, outro dos maiores poluentes dos efluentes de refinaria de petróleo. O Gráfico 7 mostra os dados

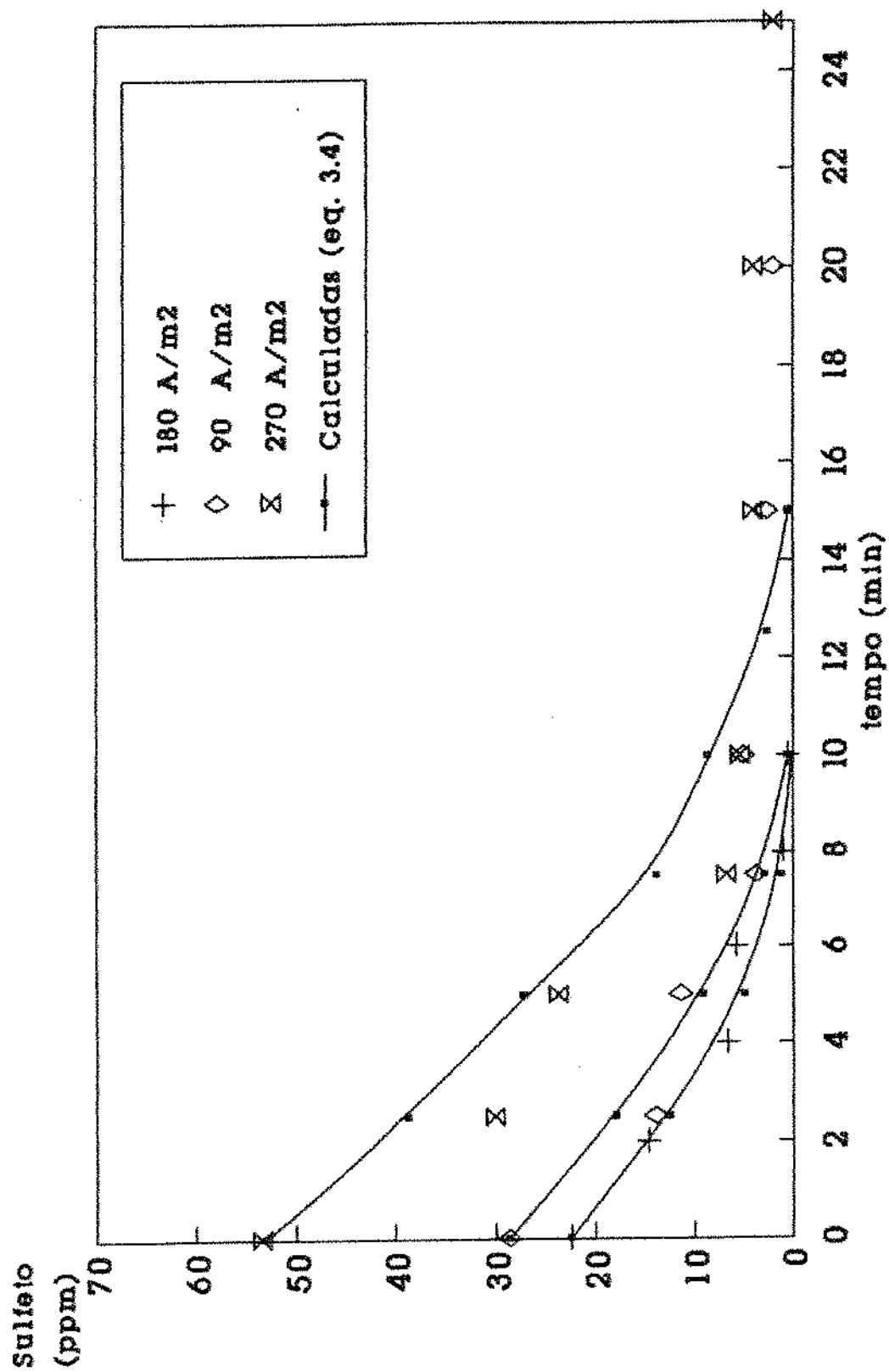


Gráfico 6.- Remoção de sulfeto em função do tempo para diferentes densidades de corrente. Dados exp. e curvas calculadas

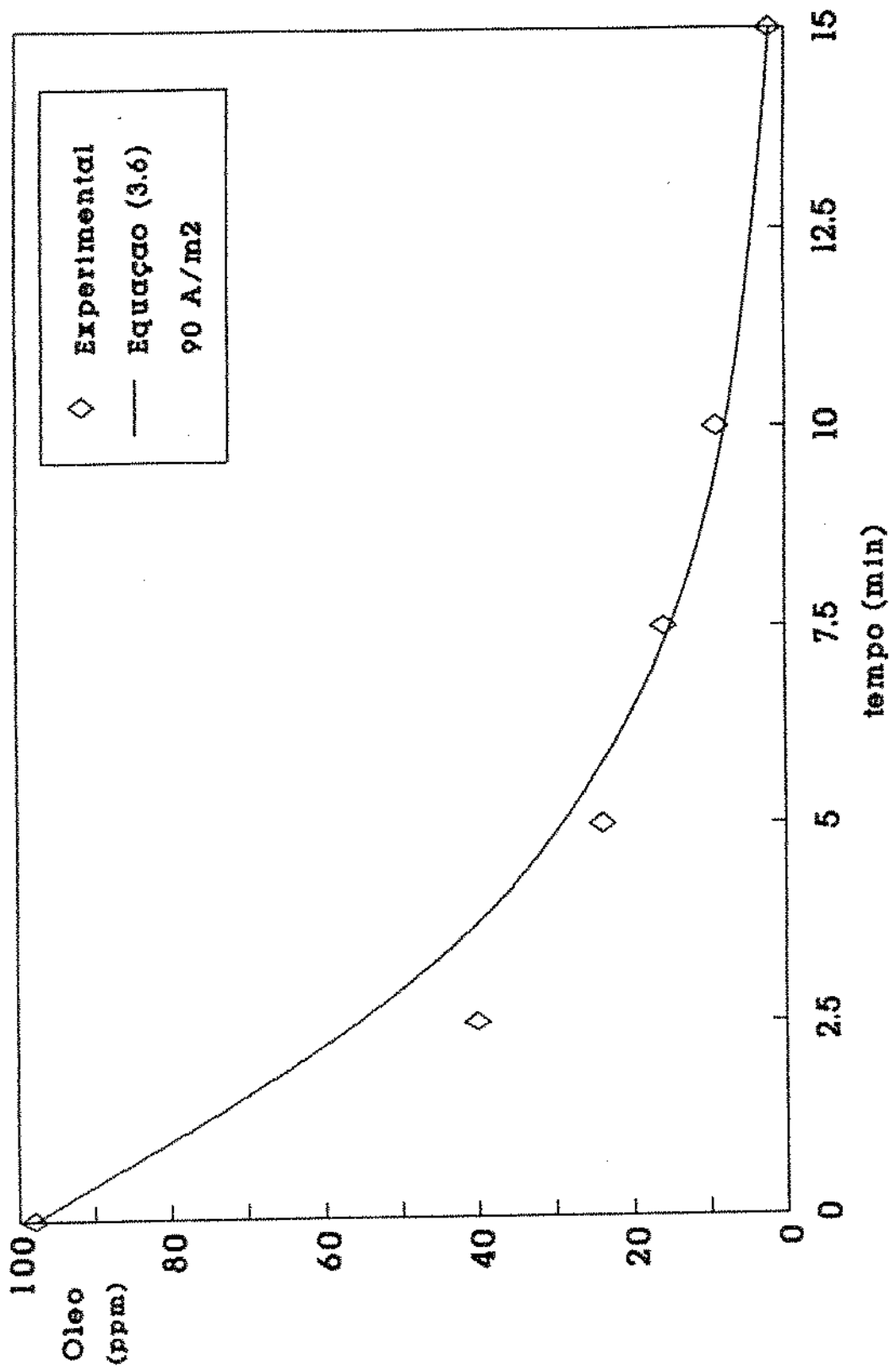


Gráfico 7.- Remoção de óleos emulsificados em função do tempo para efluente de ref. de petróleo com trat. eletrolítico.

experimentais de remoção de óleo emulsificado a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C), onde se ve que com um tratamento de 15 minutos sua concentração cai de 98 ppm a 2 ppm, isto é nesse período de tempo de eletrólise remove-se 98% dos óleos emulsificados. No mesmo gráfico mostra-se a curva calculada (linha solida) que foi obtida ao graficar os dados experimentais para uma cinética de 1ª ordem do tipo:

$$-\frac{d C_a}{d t} = k_a C_a \quad (3.5)$$

integrando de C_{ao} até C_a temos:

$$-\ln \frac{C_a}{C_{ao}} = k_a t \quad (3.6)$$

onde

C_a = concentração de óleo

C_{ao} = concentração inicial de óleo

k_a = constante de velocidade de remoção de
óleos

t = tempo

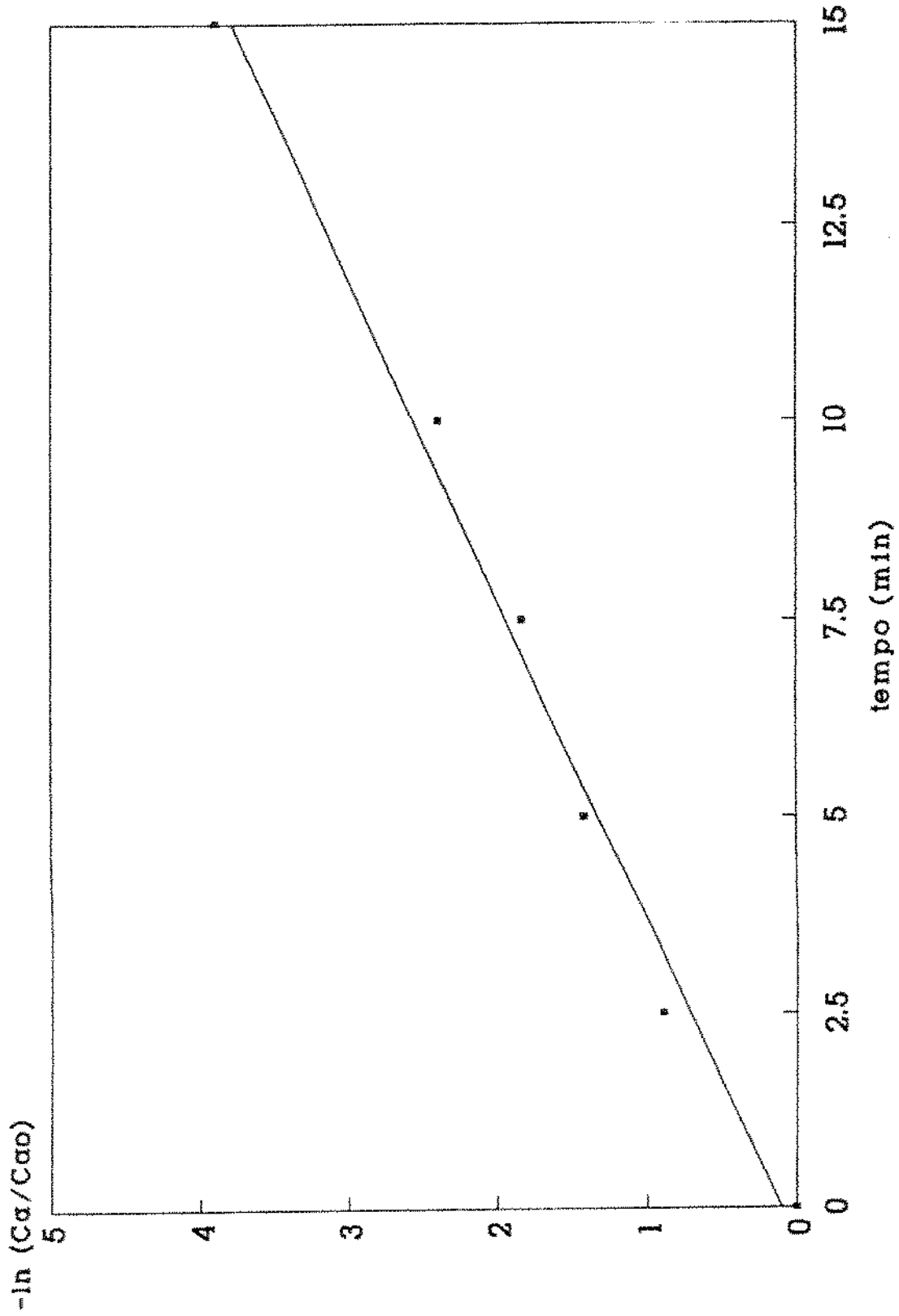


Gráfico 8.- Constante de vel. de remoção de óleos emulsificados de effluente de ref. de petróleo por eletrólise a 90A/m²

No Gráfico 8 comprova-se o modelo de cinética de 1ª ordem proposto, ou seja, pela equação (3.6) temos uma reta. O valor da constante de velocidade obtido para remoção de óleo com eletrodos de ferro foi: $k_a = 0,26 \text{ min}^{-1}$.

3.1.4.- Remoção de Fenol.

Os experimentos feitos para remoção dos fenóis demonstraram que estes não são removidos nem com eletrodos de ferro nem com eletrodos de alumínio para as condições testadas. Isto deve-se ao fato de que no reator não se tem eficiências altas de transferência de massa entre a solução e os eletrodos, como já explicado na seção 3.1.1 de Resultados e Discussão.

3.1.5.- Remoção da DQO como indicador da eficiência do tratamento.

As constantes de velocidade de remoção da DQO, óleos e sulfetos são expostas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 .- Comparação entre as diferentes constantes de velocidade de remoção de DQO, óleos e sulfetos a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C).

Poluente	Constantes de velocidade
DQO	0,0826 (min ⁻¹)
Sulfetos	k ₁ = 0,88 (min ⁻¹) k ₂ = 0,17 (ppm ⁻¹)
Óleos	0,26 (min ⁻¹)

Observa-se pela tabela 2 que o processo mais lento é a remoção da DQO, isto é, ao ser removida a DQO, os sulfetos e óleos já foram removidos. Por esta razão, nos experimentos seguintes mediu-se apenas a DQO, uma vez que este parâmetro permite monitorar o tratamento.

3.2.- EFEITO DA DENSIDADE DE CORRENTE NA REMOÇÃO DA DQO.

3.2.1.- Reator descontínuo de 8 litros.

O Gráfico 9 mostra os dados experimentais da variação da DQO obtidos com o reator de 8 litros em função do tempo, para diferentes densidade de corrente. Conforme já mostrado no item 3.1.1 de Resultados e Discussões, a remoção da DQO segue uma cinética de 1ª ordem. A tabela 3 mostra as constantes de velocidade de remoção da DQO obtidas para cada densidade de corrente testada.

Tabela 3.3.- Valores da constante de velocidade de remoção da DQO para diferentes densidades de corrente a temperatura ambiente.

Densidade de corrente (A/m ²)	Constante de velocidade (min ⁻¹)
30	0,036
40	0,058
60	0,060
90	0,081
120	0,090
450	0,217

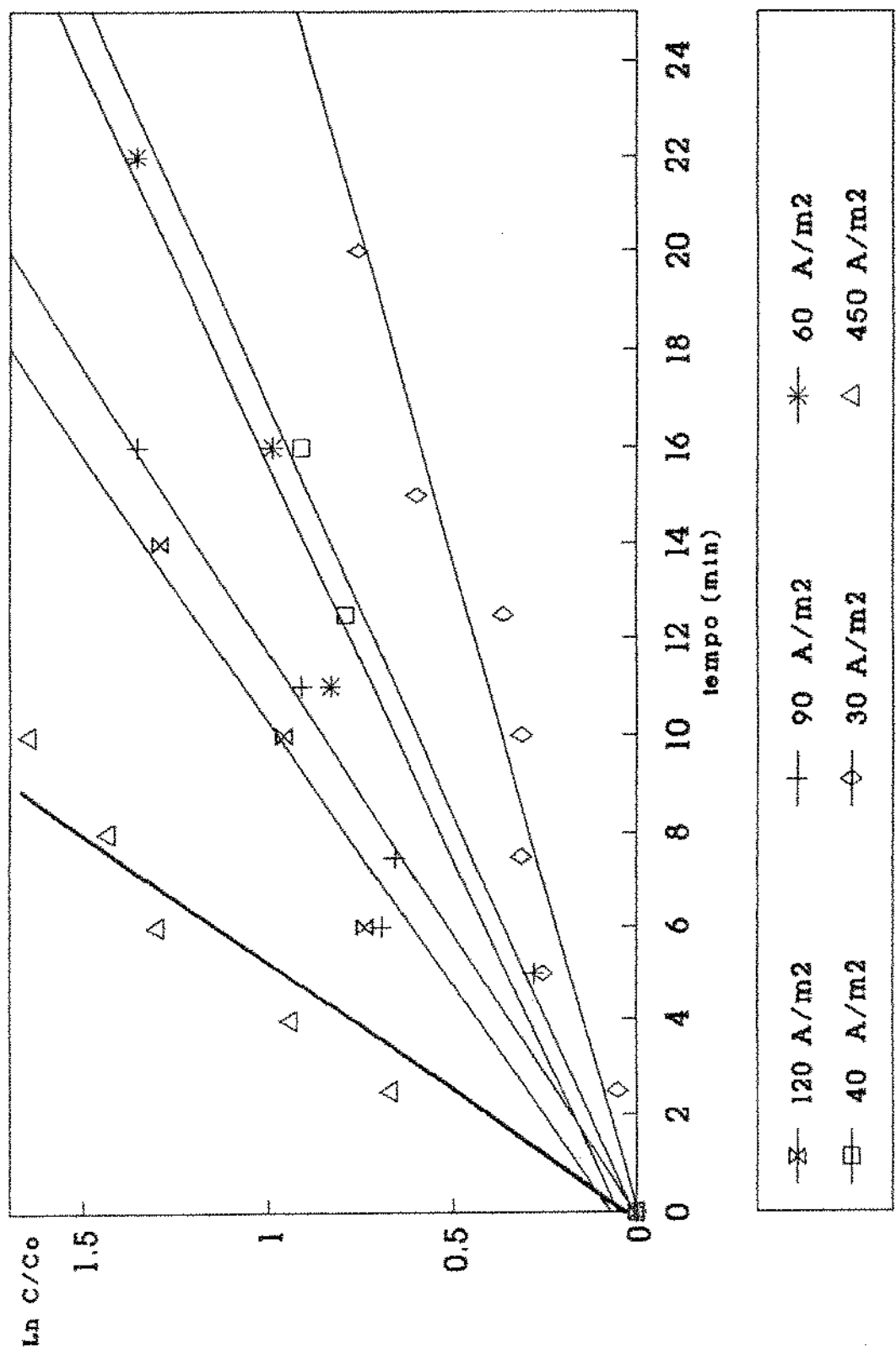


Gráfico 9.- Efeito da densidade de corr. na remoção da DQO em batelada (vol.=8 l)

Observa-se que ao aumentar a densidade de corrente, a constante de velocidade aumenta o que faz com que a remoção da DQO seja mais rápida. Isto se deve ao fato de que com o aumento da densidade de corrente, aumenta o número de bolhas de gás produzidas e a quantidade de ferro liberada, o que vai produzir um efeito melhor de remoção, uma vez que será arrastado um maior número de partículas suspensas; haverá também uma maior formação de flocos devido à ação do hidróxido de ferro, que neutraliza as cargas superficiais das partículas emulsificadas e suspensas.

As constantes de velocidades obtidas do gráfico 9 e expostas na Tabela 3.3 foram postas em gráficos em função da densidade de corrente. O Gráfico 10 mostra uma relação linear entre o logaritmo da constante de velocidade e o logaritmo da densidade de corrente (δ) cuja equação é:

$$k = 0,005 \delta^{0,41528} \quad (3.7)$$

onde:

k = constante de velocidade de remoção da
DQO (min^{-1})

δ = densidade de corrente (A/m^2)

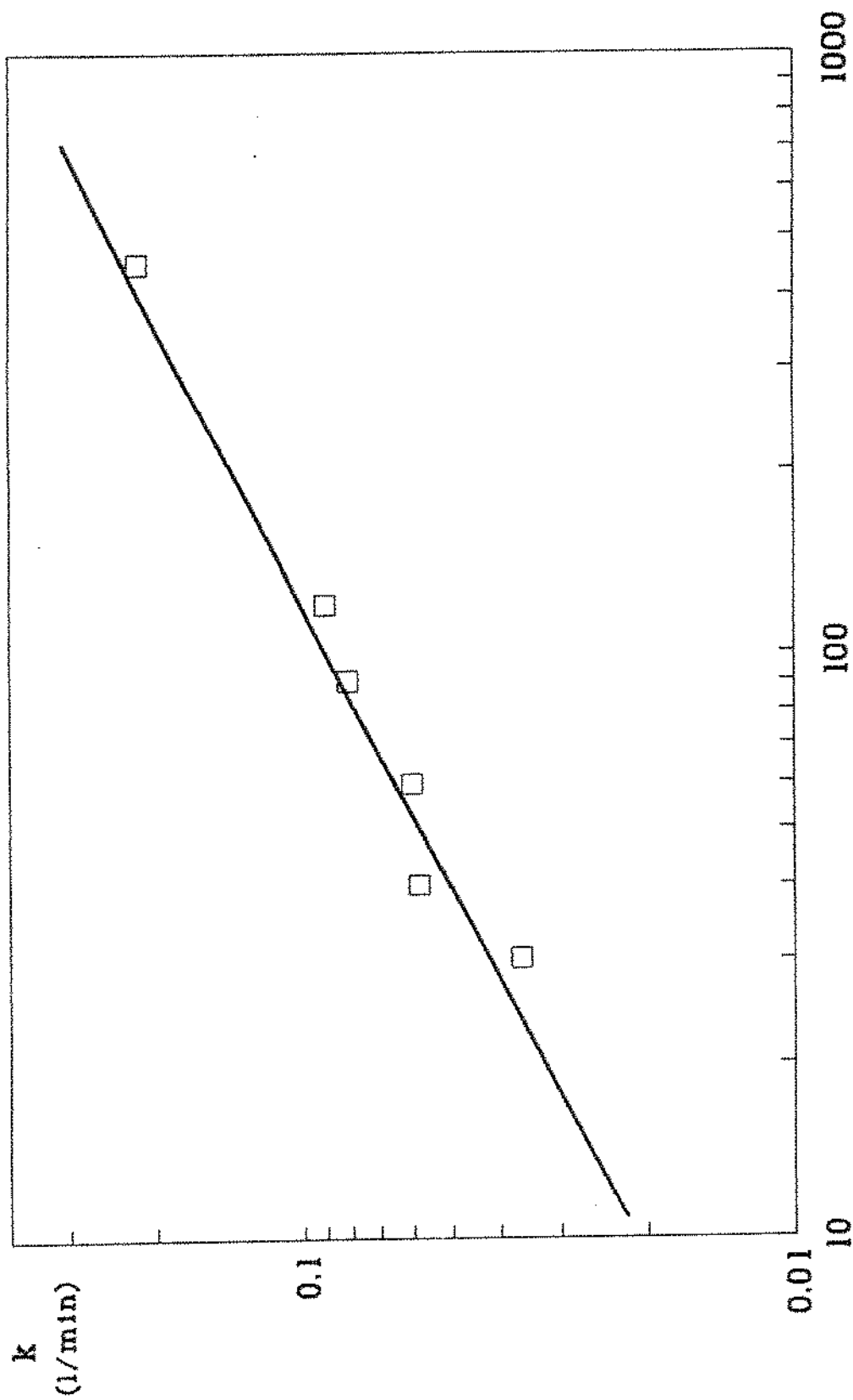


Gráfico 10.-Variação da constante de velocidade de remoção da DQO em função da densidade de corrente.

Com a equação calculou-se a variação da remoção da DQO (C/C_0) para as densidades usadas experimentalmente em função do tempo, substituindo os dados na equação (3.1); os resultados foram colocados em gráficos junto com os resultados obtidos experimentalmente, estes são expostos nos Gráficos 11 e 12. Observa-se dessa forma que a equação (3.1) representa, com boa aproximação, os resultados experimentais para diferentes densidades de corrente.

3.3.- CONTÍNUO.

A equação (3.1) foi testada com os dados obtidos experimentalmente no processo contínuo. O Gráfico 13 mostra a curva calculada com as equações (3.1) e (3.7), os dados do reator em batelada e os dados de reator contínuo para uma densidade de corrente 90 A/m^2 . Ve-se que a curva representa bem os dados experimentais para ambos, casos. Isto comprova que é possível prever o comportamento de um reator contínuo a partir de dados obtidos de reator descontínuo. No Gráfico 13 também observá-se novamente que para uma remoção da DQO ($C/C_0 = 0,2$) de 80% atinge-se um patamar que, como foi explicado anteriormente, na seção 3.1.1, deve-se a substâncias orgânicas dissolvidas no efluente que não podem ser removidas por eletroflotação. Por esta razão observa-se no Gráfico 13 que para tempos maiores que 20 minutos, o modelo proposto (equação 3.1 e 3.7), não representa o que ocorre na realidade, isto é, pelas equações se obtém valores

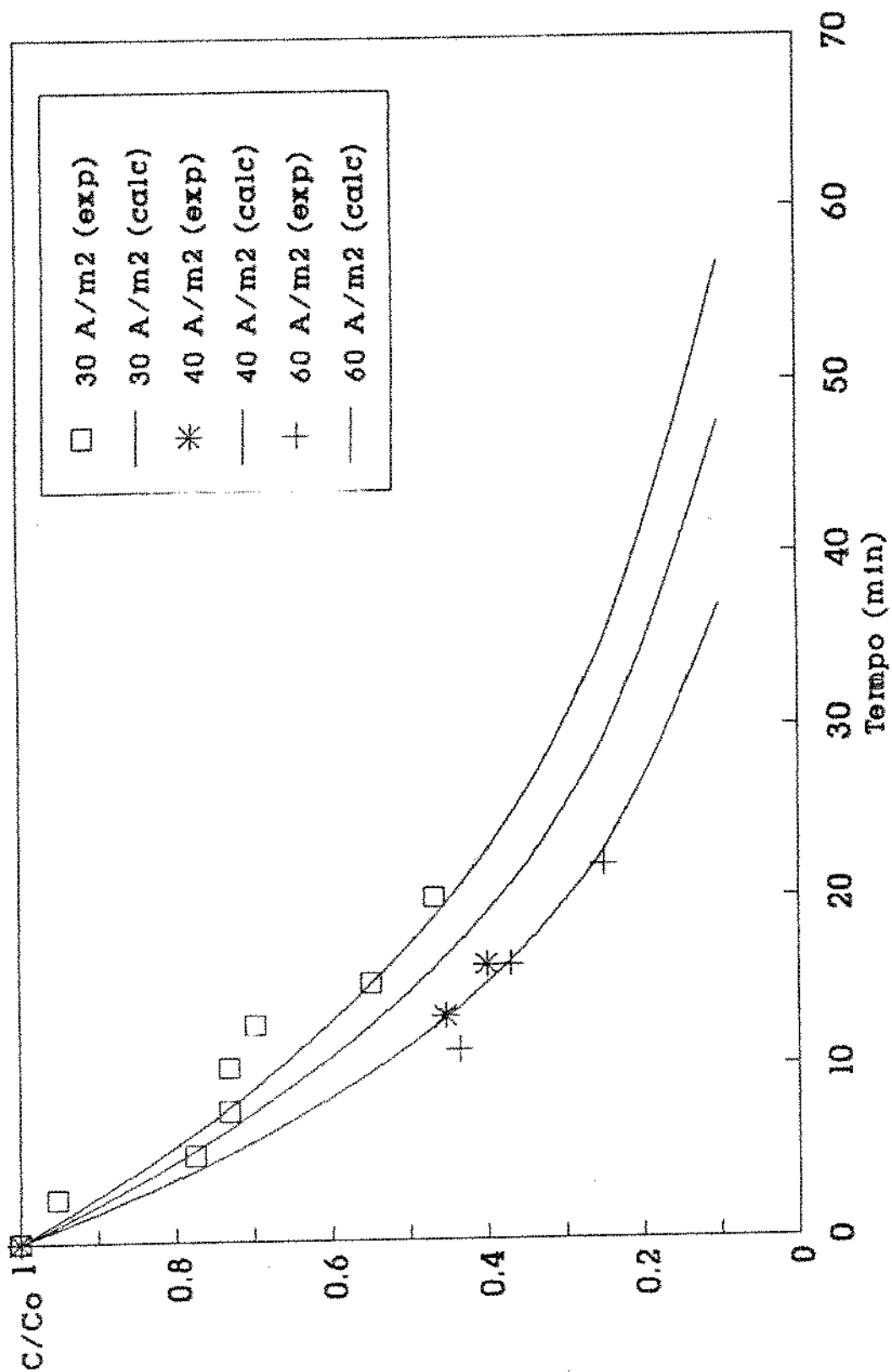


Gráfico II.- Curvas calculadas e dados experimentais. Efeito da densidade de corrente sobre a remoção da DQO.

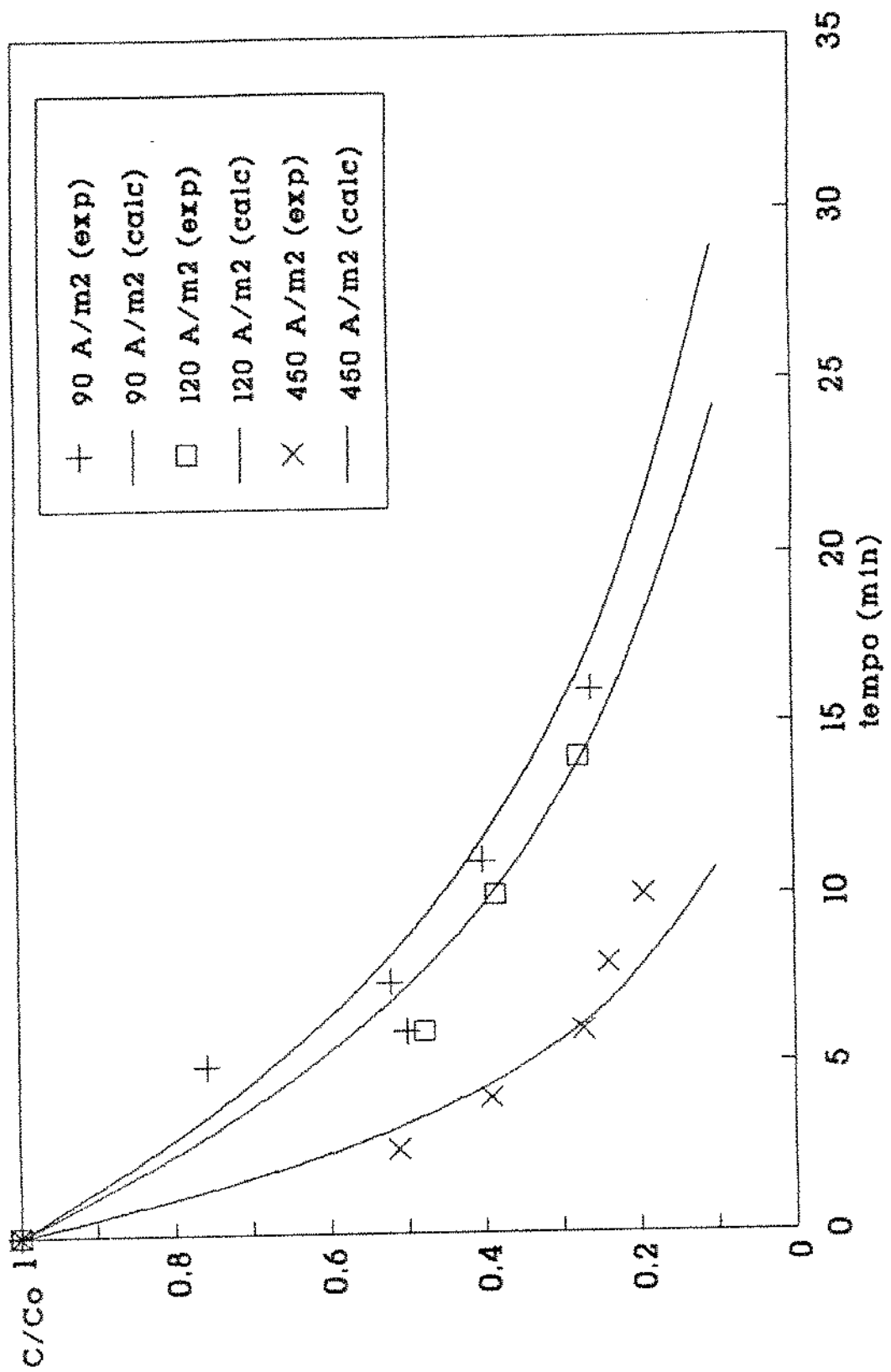


Gráfico 12.- Curvas calculadas e dados experimentais. Efeito da densidade de corrente na remoção da DQO.

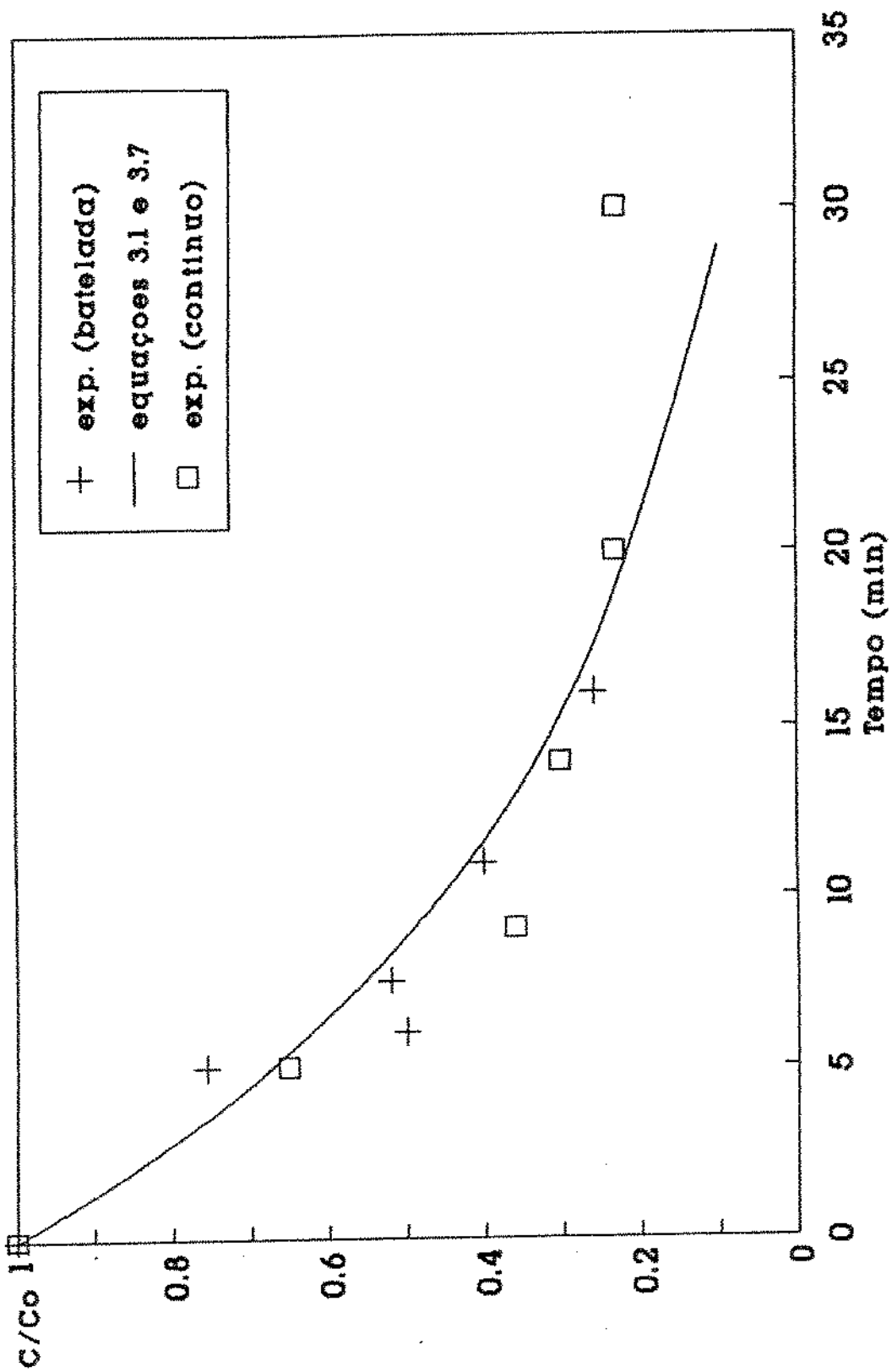


Gráfico 13.- Dados experimentais de rem. da DGO no reator batelada e contínuo com 90 A/m² (reator de 8 litros).

para DQO remanescente menores que os obtidos experimentalmente.

O Gráfico 14 mostra a razão C/C_0 (DQO remanescente por DQO inicial) calculadas com as equações (3.1) e (3.7), para um tempo de residência constante no reator contínuo em função da densidade de corrente. Os resultados experimentais mostram um ligeiro desvio em densidades de corrente acima de 100 A/m^2 . Isto pode ser devido ao fato de que em altas densidades de corrente ocorre uma pequena oxidação de matéria orgânica dissolvida, fato que deve ser melhor estudado.

No Gráfico 15 mostram-se os dados do efeito do número de dispersão (N_d) na remoção da DQO. Para se obter a curva para $N_d = 0,29$, para o reator de 8 litros, usou-se a solução feita por Wehner e Wilhem (1956) da equação (1.14) citada na Revisão Bibliográfica, para reações de 1ª ordem, apresentada como equação (2.6) na seção de Materiais e Métodos. Substituiu-se o valor da constante de remoção da equação (3.7) na equação (2.6) e calculou-se pelo o método numérico de biseção o tempo de residência para densidade de corrente de 90 A/m^2 (linha tracejada). Como pode ser observado, esta curva é semelhante à curva da equação (3.1) e (3.7) (linha cheia) que corresponde ao escoamento pistonado. Observa-se que há uma pequena diferença entre a curva do reator sem dispersão (escoamento pistonado) e o reator com um número de dispersão de 0,29; os dados experimentais ficam entre estas duas curvas. Pode-se dizer que a equação de dispersão representa, de forma conservadora, os dados experimentais para o reator contínuo de 8 litros.

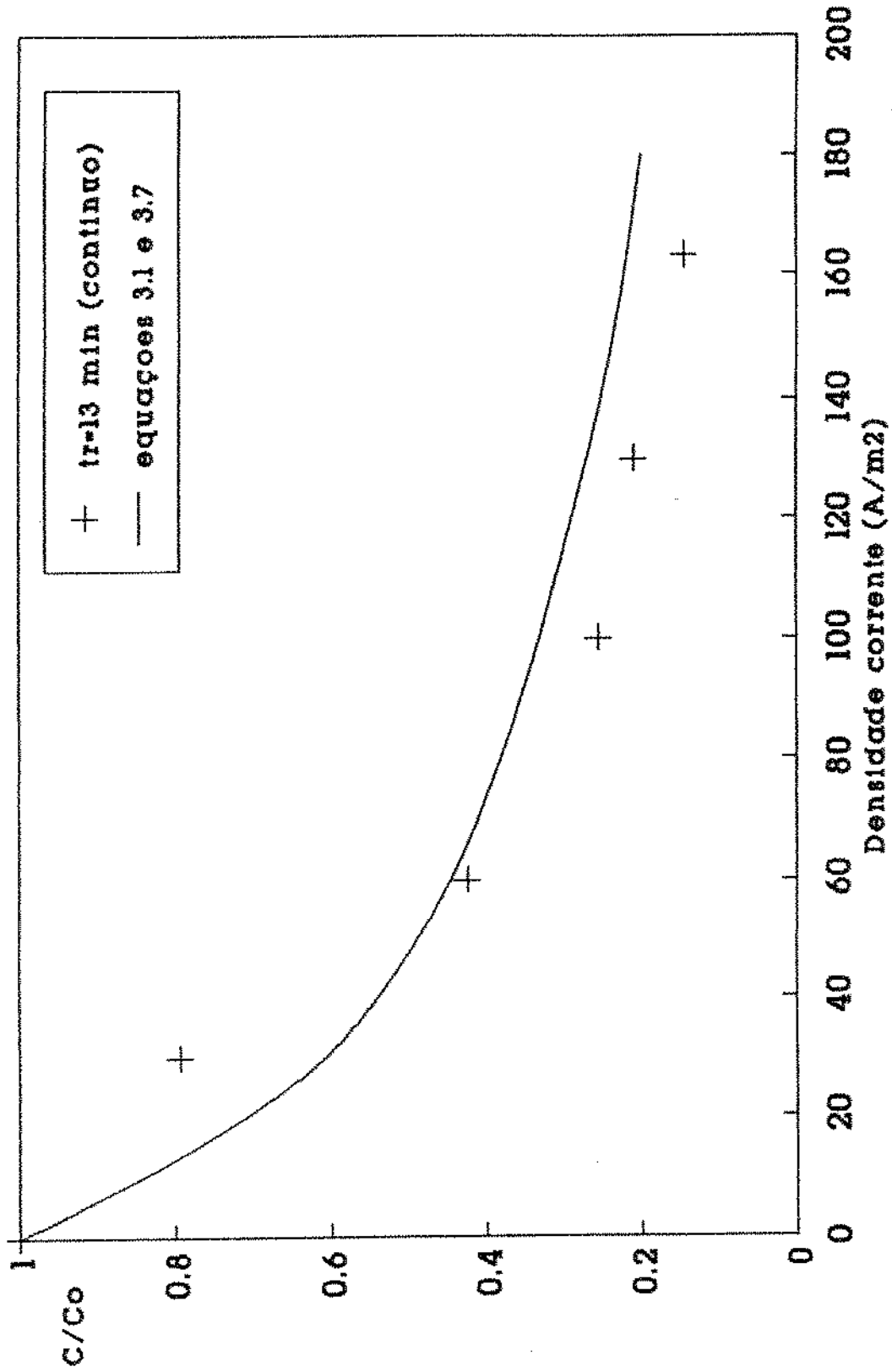


Gráfico 14.- Efeito da densidade de corrente na remoção da DQO no reator contínuo de 8 litros.

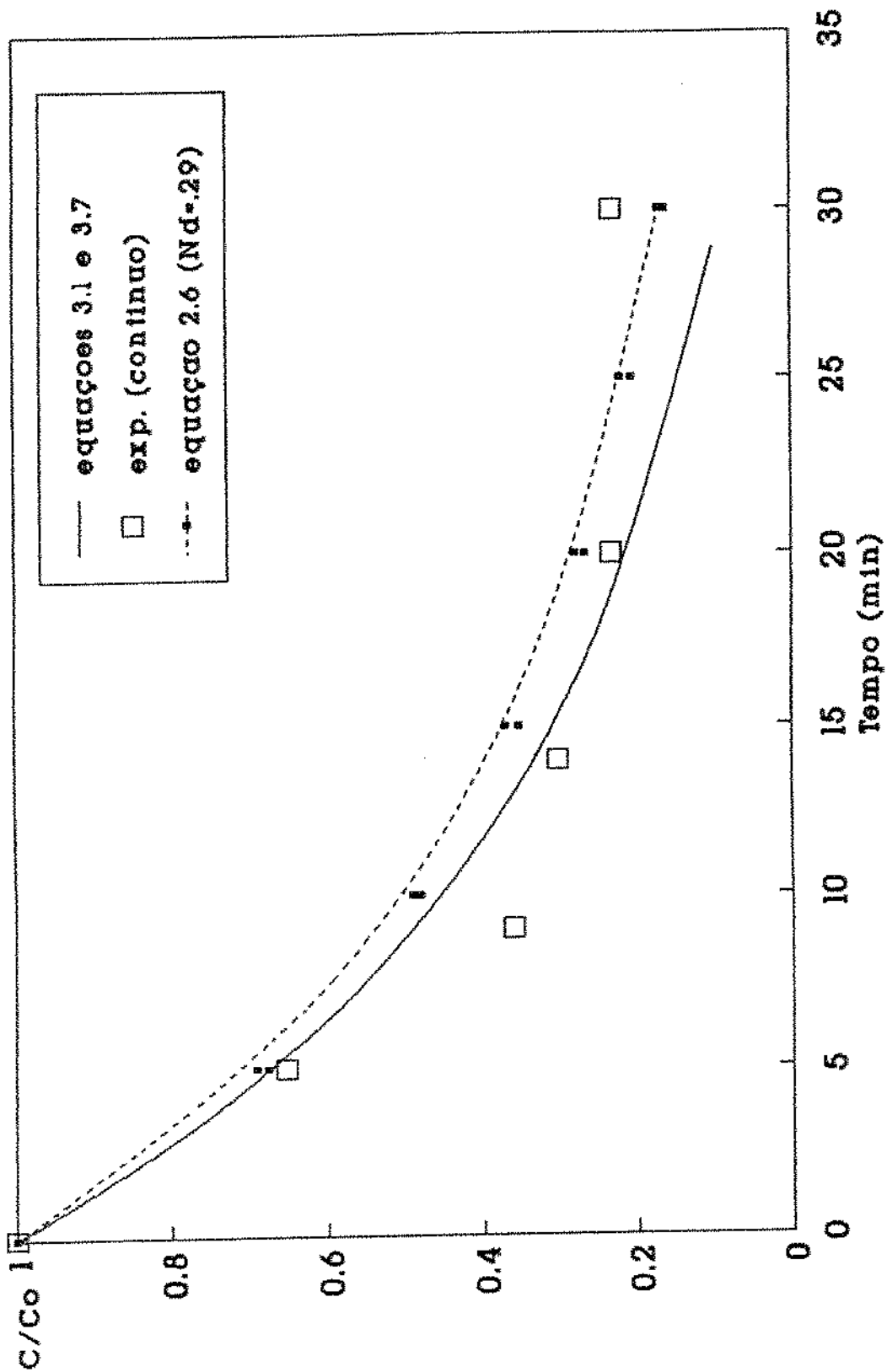


Gráfico 15.- Dados experimentais de rem. da DQO no reator contínuo e curvas calculadas. Densidade de corrente = 90 A/m²

O Gráfico 16 mostra a razão de concentrações de DQO (C/C_0) em função da densidade de corrente e o tempo de residência para o reator de 8 litros. Esta função foi calculada pela substituição da constante de velocidade de remoção da DQO (equação 3.7), na equação de dispersão (equação 2.6), para um número de dispersão igual a 0,29, a qual foi resolvida por métodos numéricos. Este gráfico mostra que para densidade de corrente e tempo igual a zero, não há remoção da DQO, por outro lado, para um tempo de residência fixo a remoção da DQO é função da densidade de corrente, e para uma densidade de corrente fixa a remoção da DQO é função do tempo de residência. Os dados experimentais que geraram esta função, foram obtidos a temperatura ambiente ($\approx 25^\circ\text{C}$); para temperaturas maiores que esta, a superfície seria deslocada para baixo e para temperaturas menores a superfície ficaria deslocada para cima. Para uma temperatura fixa e um reator de fluxo pistão ($N_d = 0,0$), a superfície estará deslocada para abaixo, isto é, teríamos valores mínimos de C/C_0 para qualquer densidade de corrente e tempo de residência. A medida que se aumenta a dispersão no reator ($N_d > 0$) a superfície se desloca para cima até atingir-se a máxima dispersão ($N_d = \infty$), que seria um reator CSTR, e a razão C/C_0 teria valores máximos. Desta forma vê-se que os parâmetros desta função são temperatura e número de dispersão.

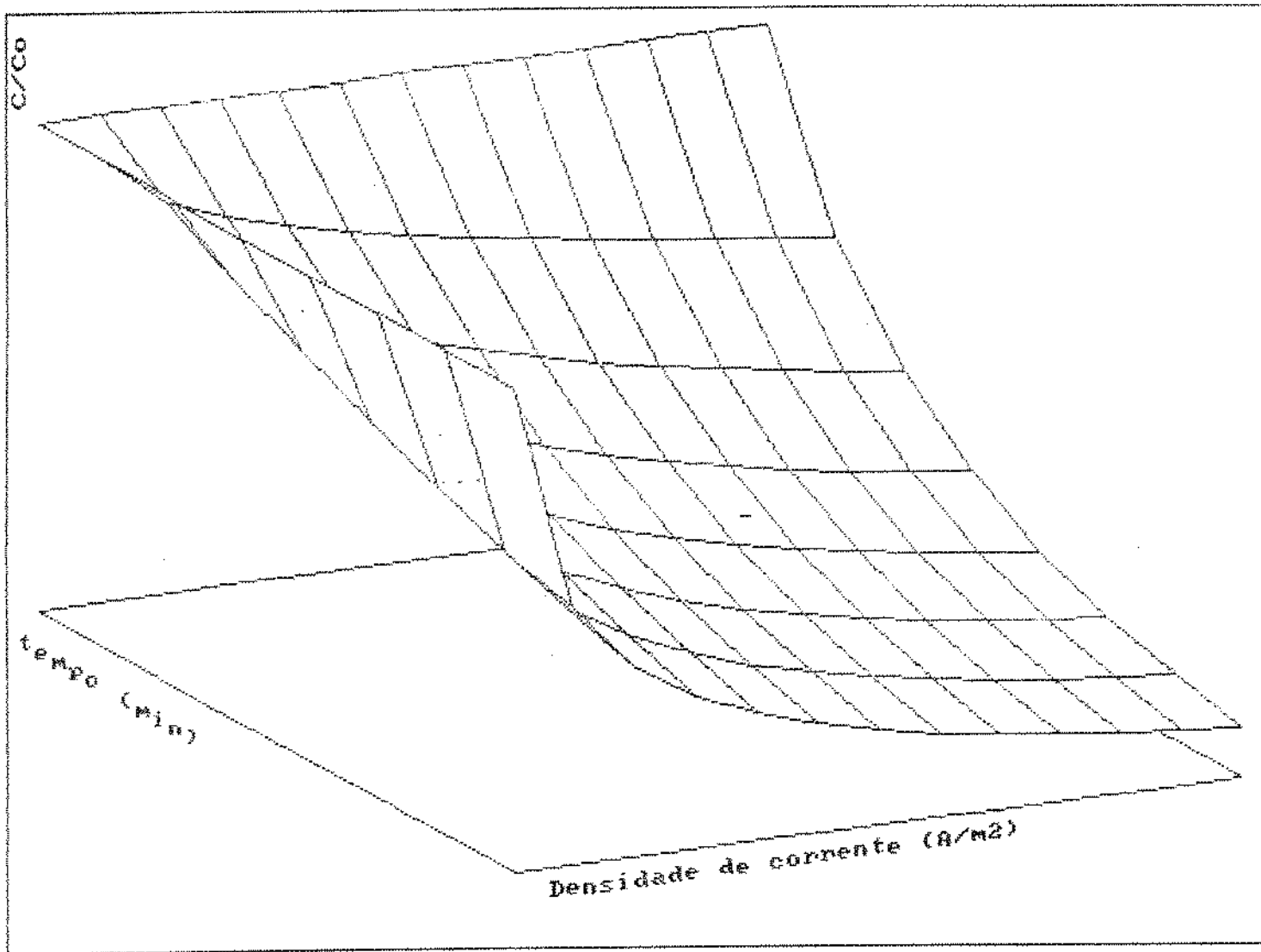


GRÁFICO16 .- SUPERFICIE QUE MOSTRA A REMOÇÃO DA DQO
EM FUNÇÃO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA E DA DENSIDADE DE
CORRENTE PARA UM REATOR COM $N_D = 0,29$.

3.3.1.- Amostras atípicas.

O Gráfico 17 mostra o resultado do tratamento de uma amostra atípica. A DQO inicial era de 1200 ppm e foi reduzida a 430-390 ppm em cerca de 10 minutos e 90 A/m². Como mostra o gráfico, esta amostra tinha um alto conteúdo de substâncias em suspensão que foram removidas, sendo a remoção (de 1200 a 430-390 ppm) bastante rápida. A amostra foi resultado de operações não comuns na refinaria de petróleo. Durante todo o tempo de desenvolvimento da parte experimental, coletaram-se mais duas amostras que apresentaram comportamento semelhante a esta.

3.4.- SIMULAÇÕES

3.4.1.- Efeito da densidade de corrente.

Com os dados e equações obtidas anteriormente foram feitas algumas simulações para o processo contínuo com a finalidade de obter as demandas de potência (HP), a relação entre volume de efluente tratado por potência (m³/th HP) e tempos de residência em função da densidade de corrente para diferentes remoções da DQO, diferentes números de dispersão e tipos de reatores (Fluxo pistão, CSTR e CSTR em série) de volume de 8 litros.

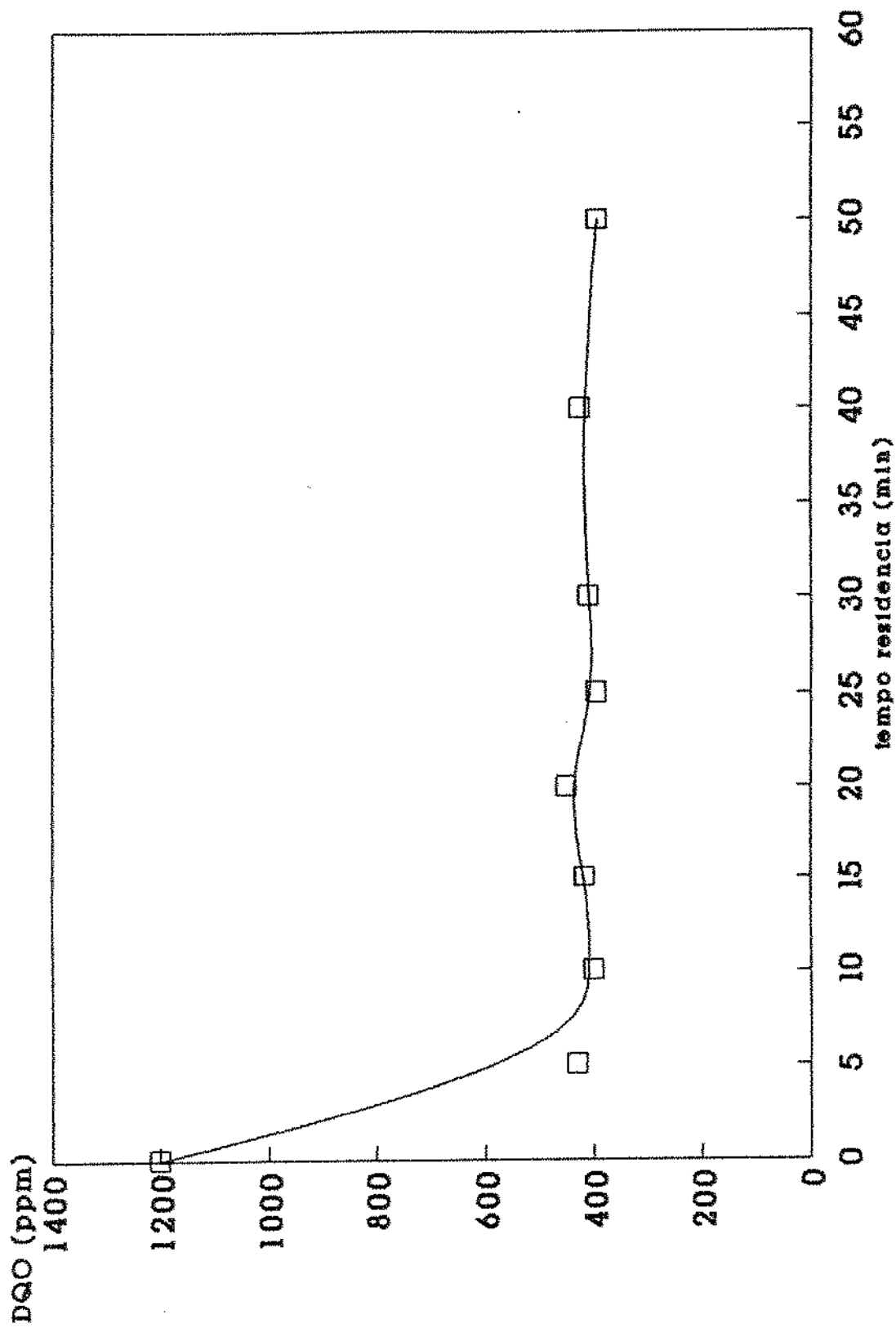


Gráfico 17.-Variação da DQO de uma amostra atípica em reator contínuo de 8L e densidade de corrente de 90 A/m².

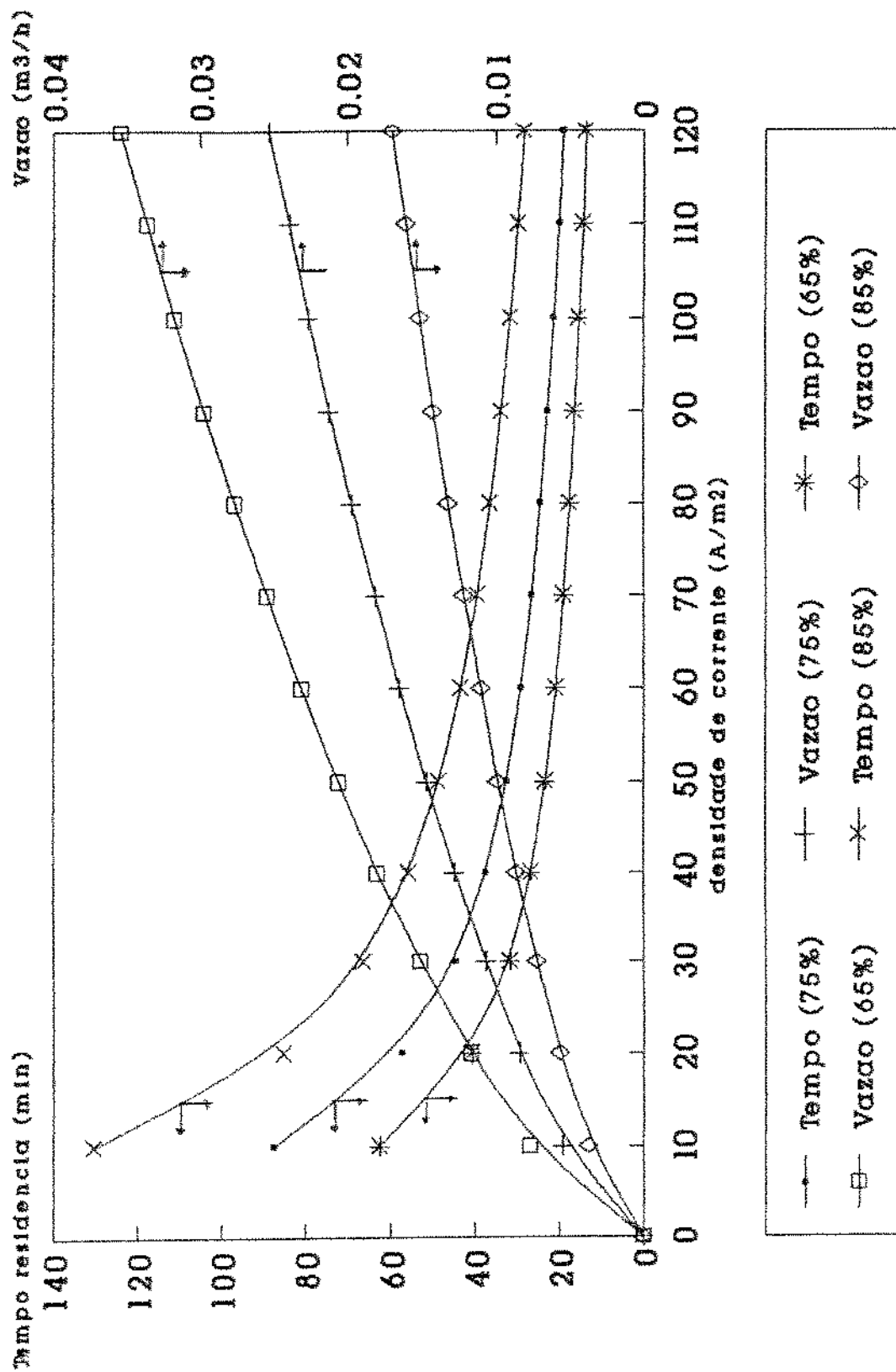


Gráfico 18.- Tempo de residência e vazão em função da densidade de corrente para diferentes remoções de DQO e $N_d = 0.29$.

O Gráfico 18 mostra a variação do tempo de residência e a variação da vazão do afluente a tratar em função da densidade de corrente para um reator de 8 litros com um número de dispersão de 0,29 e remoção da DQO de 65, 75 e 85% . Observa-se que para uma dada densidade de corrente o tempo de residência aumenta e a vazão do afluente a tratar diminui para um aumento na remoção da DQO. A Tabela 3.4 mostra um exemplo para densidade de corrente de 30 A/m^2 . No mesmo gráfico ve-se que ao incrementar a densidade de corrente é possível tratar uma vazão maior com menor tempo de residência; para densidades de corrente acima de 50 A/m^2 o tempo de residência diminui muito pouco, embora o aumento da vazão seja apreciável principalmente para baixas porcentagens de remoção.

As equações utilizadas nesta simulação foram a equação (2.6) da seção de Materiais e Métodos, as equações (3.1) e (3.7) desta seção. O programa de cálculo está exposto no Apêndice.

Tabela 3.4.- Tempos de residência requeridos e vazões de afluente a tratar para remover 65, 75 e 85% da DQO com 30 A/m^2 de densidade de corrente num reator de 8 litros com $Nd = 0,29$.

Remoção de DQO (%)	tempo residência (min)	Vazão $\times 10^{-2}$ (m^3/h)
65	31,76	1,51
75	44,50	1,07
85	66,31	0,72

O Gráfico 19 mostra a variação da potência consumida (HP) no tratamento e a variação da vazão de afluente que pode ser tratada por unidade de potência para remover 65, 75 e 85% da DQO no reator contínuo de 8 litros com $Nd = 0,29$. A relação vazão por potência (R_{vp}) pode ser expressa como segue :

$$R_{vp} = \frac{F}{P} = \frac{(\text{m}^3/\text{h})}{\text{HP}} \quad (3.8)$$

onde

F = vazão (m^3/h)

P = potência (HP)

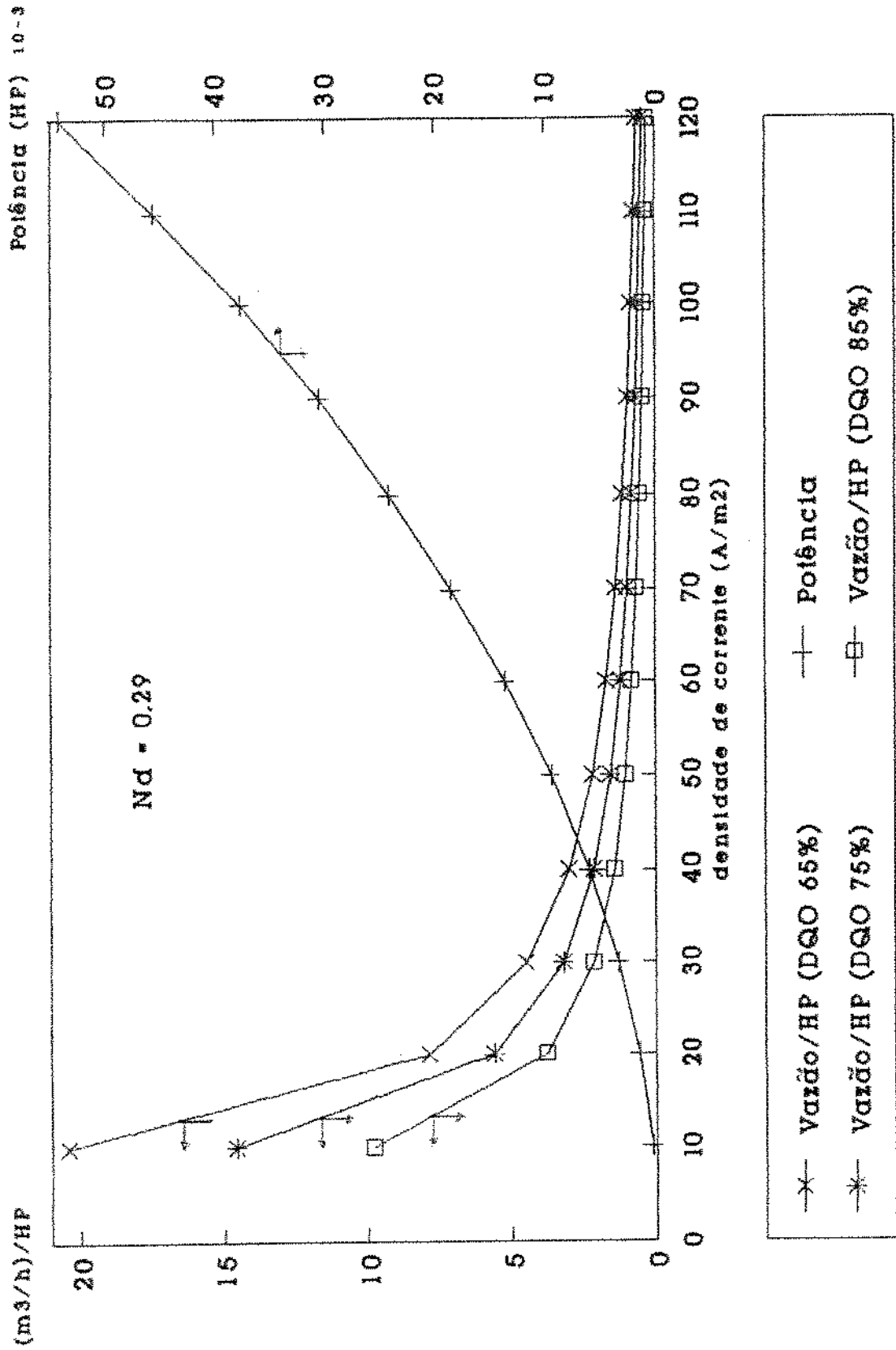


Gráfico 19.- Variação da relação vazão/potência (m³/h HP) e da pot. (HP) em função da den. corr. para dif. rem. DQO.

Vê-se que ao incrementar a densidade de corrente, diminui a R_{vp} , isto é, trata-se uma menor vazão por cada HP ; este efeito é mais acentuado quando se usam densidades de corrente menores que 30 A/m^2 , pois se tem uma queda mais rápida na R_{vp} . Nota-se também que acima de 50 A/m^2 a R_{vp} quase não varia. Este fato sugere o uso de baixas densidades de corrente para este tratamento. Este gráfico também mostra um aumento rápido de potência quando se aumenta a densidade de corrente.

As equações utilizadas nesta simulação foram as equações usadas na simulação anterior, a equação (3.8) e a equação abaixo:

$$P = \frac{V \delta A_e}{745.7} = (\text{HP}) \quad (3.9)$$

onde:

P = potência (HP)

V = voltagem (volt)

A_e = área eletrodo (m^2)

745.7 = fator para transformar W a HP

A Tabela 3.5 se mostra alguns dados para a remoção de 75% da DQO, onde se vê que para a variação de densidade de corrente de 10 a 40 A/m^2 , a variação da R_{vp} é de 12,43 unidades e, para a variação de densidade de corrente de 70 a 100 A/m^2 , a R_{vp} varia apenas 0,38 unidades.

Tabela 3.5.- Variação do Tempo de residência, da R_{vp} e da potência para diferentes densidades de corrente no reator contínuo de 8 litros com um $N_d = 0,29$ para uma remoção de 75% da DQO.

Densidade (A/m ²)	Tempo (min)	R_{vp} (m ³ /h HP)	Potência $\times 10^{-3}$ (HP)
10	87,48	14,56	0,376
40	37,28	2,13	6,027
70	26,42	0,98	18,45
100	21,21	0,60	37,67

O Programa de cálculo está no Apêndice.

3.4.2.- Efeito da Dispersão

3.4.2.1.- Variação da fração de poluentes (DQO, óleos e sulfetos) remanescentes no efluente (C/C_0) para um reator com $N_d = 0,29$.

Simulou-se o efeito do número de dispersão do reator experimental ($N_d = 0,29$) na remoção de DQO, óleo e sulfetos. Para a simulação usaram-se as constantes obtidas experimentalmente. No caso da DQO (ver Gráfico 15) e dos óleos usou-se a equação 2.6

para 1ª ordem, da seção de Materiais e Métodos: no caso dos sulfetos a simulação foi feita resolvendo-se numericamente por diferenças finitas (Apêndice), a equação (2.5) da seção de Materiais e Métodos e a equação de velocidade de remoção de sulfetos (equação (3.2) desta seção). A equação resolvida foi a seguinte:

$$N_d \frac{d^2 C_a}{d z^2} - \frac{d C_a}{d z} - Tr \frac{k_1 C_a}{1 + k_2 C_a} = 0 \quad (3.10)$$

O Gráfico 20 mostra resultados obtidos. Vê-se no gráfico que a redução da fração de DQO remanescente é a mais lenta, isto é, para um tempo de 10 minutos de tratamento a fração C/C_0 para os sulfetos é de 0,013 (remoção de 98.7%) e para os óleos de 0,16 (remoção de 84%), enquanto que para a DQO tem-se 0,5 (remoção de 50%). Isto confirma que, embora mude a dispersão, a remoção da DQO pode ser usada como indicador da remoção dos outros contaminantes.

3.4.2.2.- Efeito do número dispersão no tempo de residência e a R_{pv} .

Foram feitas simulações variando-se o numero de dispersão com o objetivo de ver seu efeito sobre o tempo de residência e a R_{pv} em função da densidade de corrente, para uma remoção de 75%

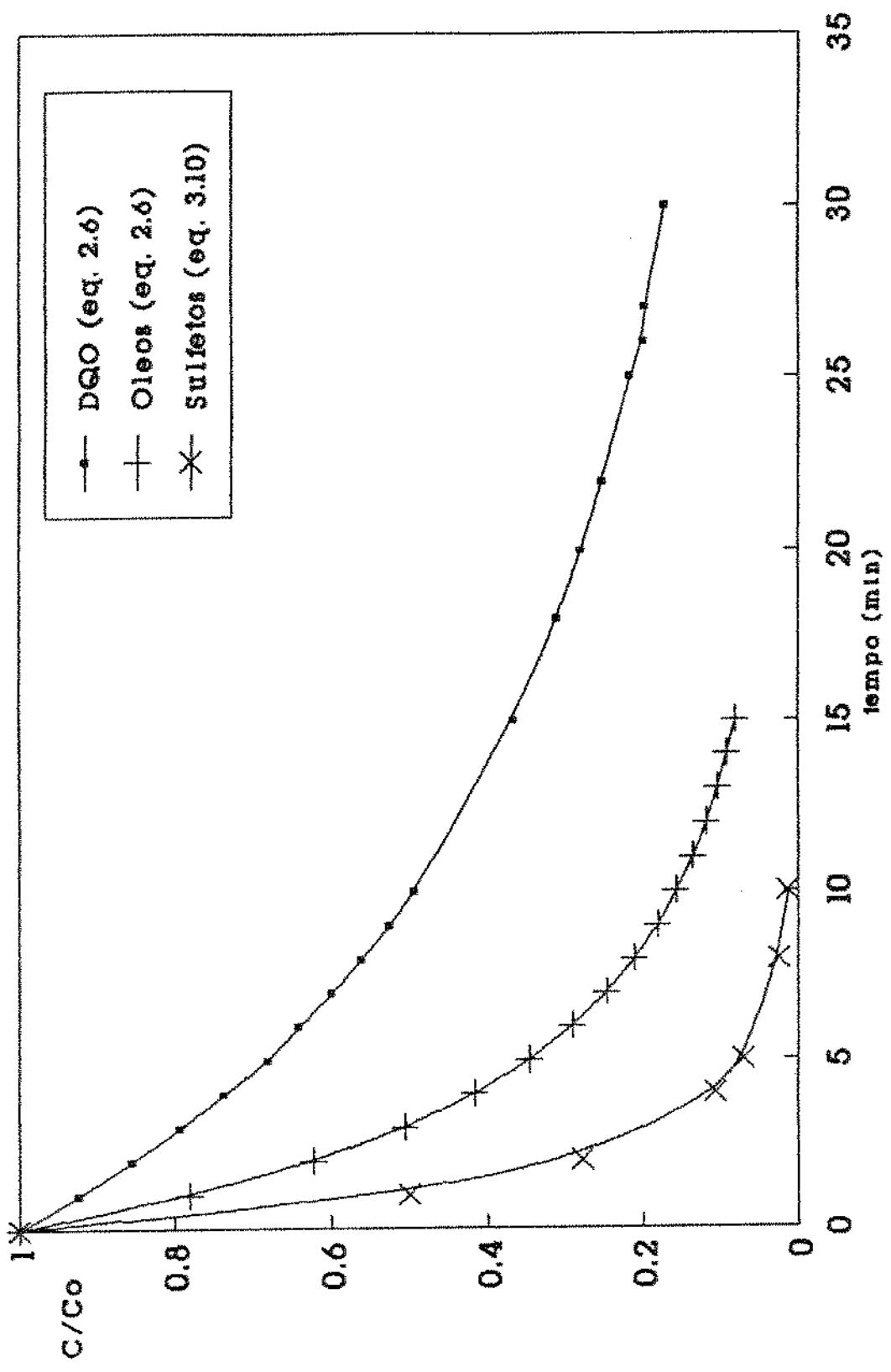


Gráfico 20.- Remoção de DQO, sulfetos e óleos de refinaria de petróleo para reator de Nd=0,29 e 90 A/m² de dens. corr.

da DQO no reator de 8 litros. Os números de dispersão usados foram; 0,0 (Fluxo Pistão), 0,29 (reator experimental), 1,0 (alta dispersão) e infinito (Mistura, CSTR). O Gráfico 21 mostra estes resultados. Vê-se que ao aumentar a dispersão o tempo de residência, também aumenta, sendo que os menores tempos de residência se obtêm para o reator de Fluxo pistão ($N_d = 0,0$) enquanto que os maiores tempos de residência são os do reator mistura ($N_d = \infty$); isto faz com que o volume do reator eletrolítico também aumente quando se aumenta a dispersão, o que pode vir a ser uma desvantagem devido ao custo do reator e da área ocupada. Observa-se por este gráfico que a razão R_{pv} ($\text{HP}/\text{m}^3/\text{h}$), dada pela equação (10), aumenta com o aumento da densidade de corrente, isto é, gasta-se mais potência por unidade de vazão a ser tratada.

$$R_{pv} = \frac{1}{R_{vp}} = \frac{P}{F} = \frac{\text{HP}}{(\text{m}^3/\text{h})} \quad (3.11)$$

Para um aumento da dispersão no reator tem-se também um aumento de potência por unidade de efluente a ser tratado, mostrando que no caso do reator de mistura as demandas de potência para tratar uma dada vazão são maiores. Estes resultados mostram que é melhor usar reatores com comportamento perto do comportamento pistão (Plug Flow) para ter menores tempos de residência, menores volumes e menores demandas de energia por unidade de vazão de efluente a ser tratado. A Tabela 3.6 mostra alguns dados para comparação de reatores com diferentes dispersões.

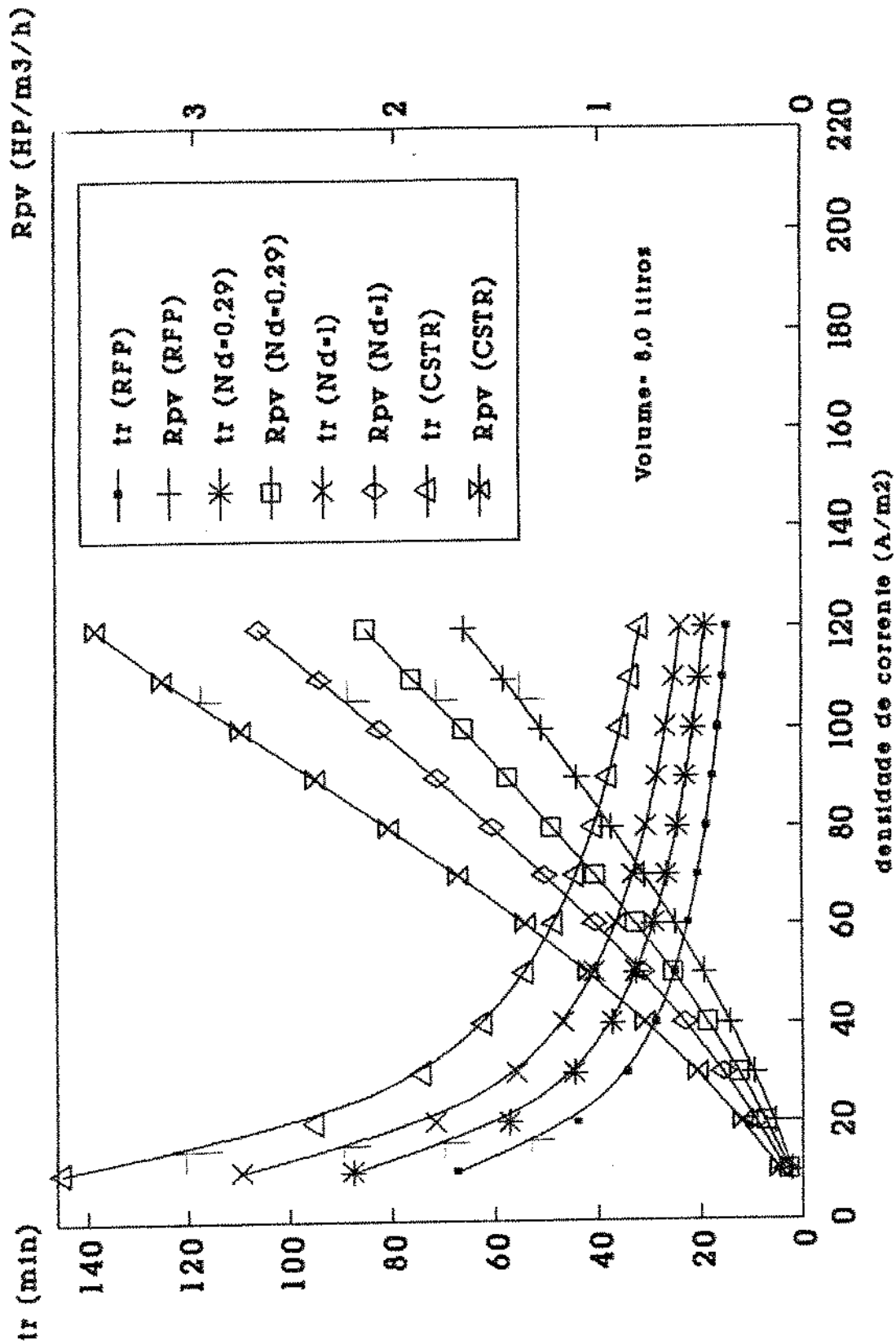


Gráfico 21.- Efeito do número dispersão sobre o tempo de residência (tr), razão potência/vazão para rem. de 75% da DQO.

Tabela 3.6.- Valores do tempo de residência, R_{pv} para diferentes números de dispersão (N_d), densidade de corrente de 40 A/m^2 e volume de operação de 8 litros.

Número Dispersão	Tempo Residência (min)	R_{pv} ($\text{HP}/[\text{m}^3/\text{h}]$)
0,00 (FP)	28,65	0,359
0,29	37,28	0,468
1,00	46,25	0,585
infinito (CSTR)	62,00	0,778

As equações utilizadas nesta simulação foram as equações usadas na simulação anterior, a equação (3.11) e a equação para reator mistura (Levenspiel).

O Programa de cálculo esta no Apêndice.

3.4.3.- Reatores de mistura em série.

Foi feita uma simulação para N reatores CSTR em série para observar a variação de R_{vp} e da potência em função de diferentes densidades de corrente, para uma remoção de 75% na DQO em reatores de 8 litros de volume. Os resultados são mostrados nos Gráficos 22 e 23. O Gráfico 22 mostra a variação de R_{vp} em função do número de reatores CSTR em série de igual volume (8 litros), para diferentes densidades de corrente e uma remoção de 75%. Observa-se que ao aumentar o número de reatores aumenta-se a R_{vp} , isto é, é possível aumentar a vazão do afluente por unidade de potência. Vê-se também que a R_{vp} aumenta ao diminuir a densidade de corrente. Outra característica importante é que acima de 3 reatores a R_{vp} aumenta muito pouco, o que sugere usar no máximo 3 ou 4 reatores. O gráfico 23 mostra que a potência gasta é menor ao usar densidades de corrente baixas, sendo a variação de potência pequena para estas condições. No caso de se usar densidades de corrente altas a potência aumenta fortemente o que faz aumentar os custos de operação.

As equações utilizadas nesta simulação foram as equações usadas na simulação anterior e a equação para reatores mistura em serie (Levenspiel).

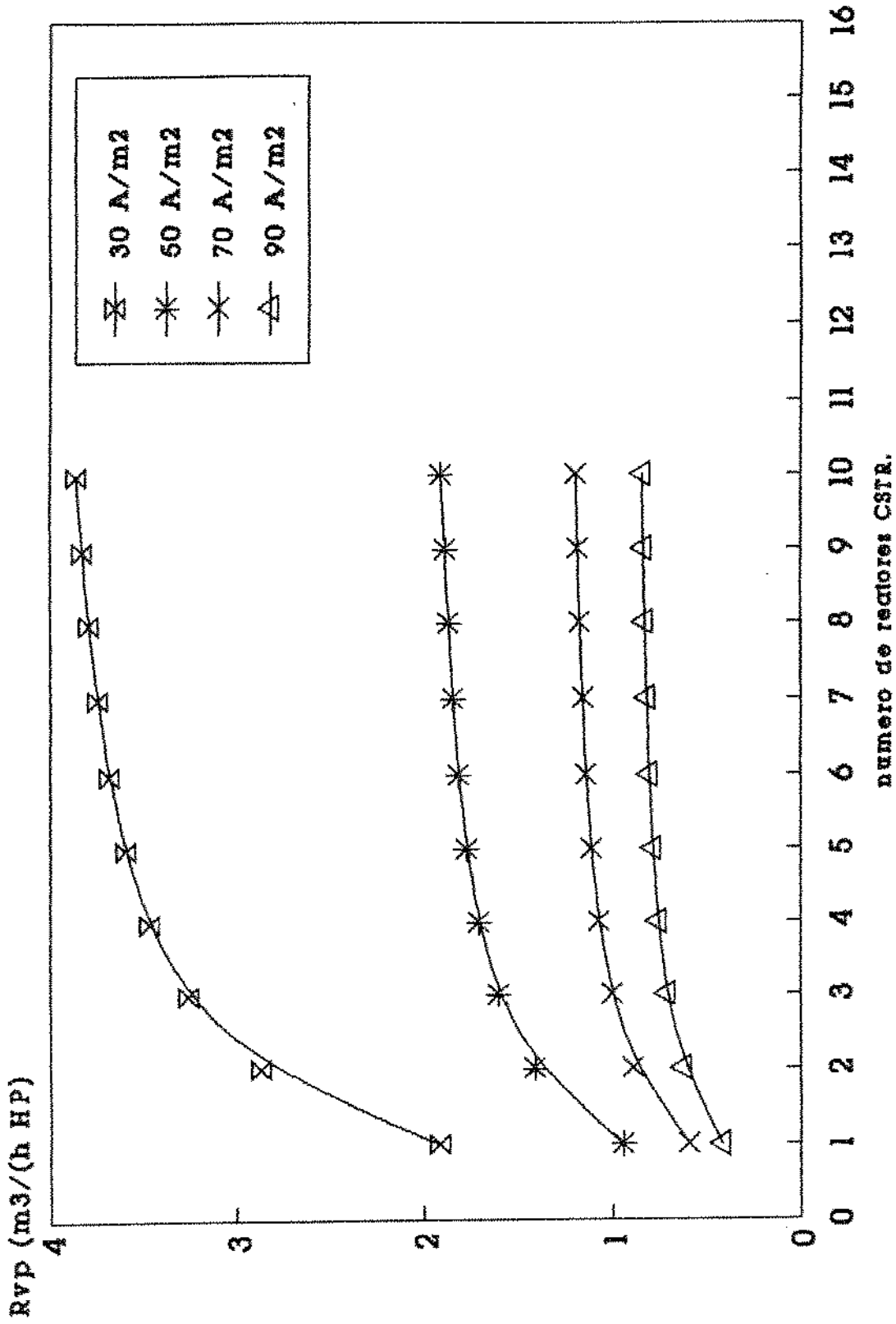


Gráfico 22.- Variação da relação vazão/potência (Rvp) em função de N reatores CSTR em série.

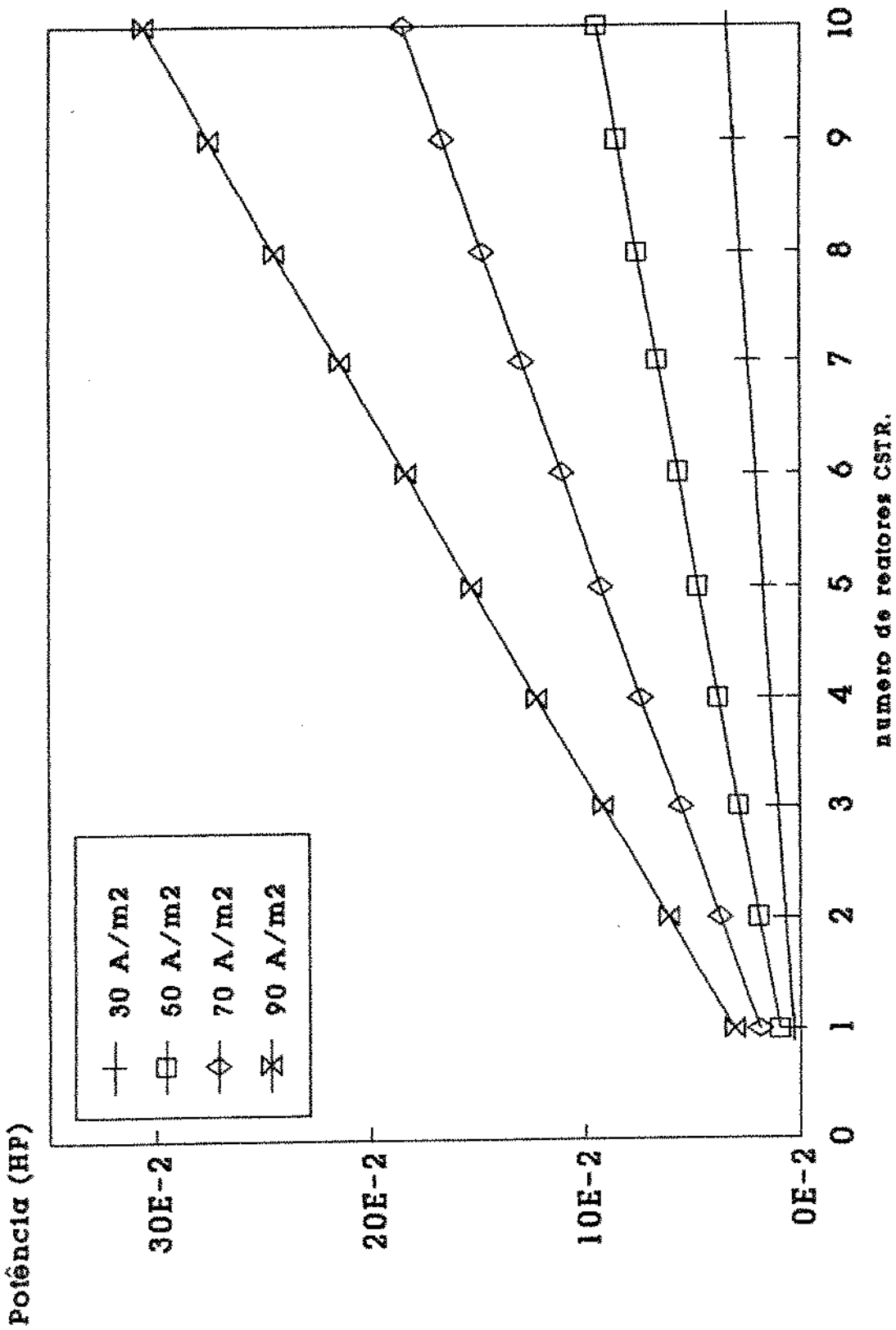


Gráfico 23.- Variação da potência (HP) em função de N reatores CSTR em série para remoção de 75% da DQO.

3.4.4.- Eficiência de coleta e raio da bolha de gás.

Com base no modelo de Fukui e Yuu (1979), calculou-se a razão eficiência de coleta/ raio da bolha (η/r_b) usando a equação (1.9) da Revisão Bibliográfica. Igualaram-se as constantes de velocidade de remoção; a do modelo de Fukui e Yuu e constante de velocidade de remoção obtida experimentalmente neste trabalho, da equação (3.7) e calculou-se a relação η/r_b e a remoção da DQO em função da densidade de corrente e o tempo de tratamento (Apêndice). No Gráfico 24 mostram-se os resultados obtidos. Observa-se que a relação η/r_b diminui com o aumento da densidade de corrente, o que significa que o diâmetro da bolha aumenta, o que pode ser causado pelo aumento da densidade de corrente, uma vez que se aumenta a produção de gás, fazendo com que ocorra coalescência das bolhas, fenômeno observado visualmente durante os experimentos, e diminuindo a eficiência de coleta da bolha. Por outro lado vê-se que a remoção da DQO aumenta com o aumento da densidade de corrente. Isto se deve possivelmente ao fato de que, embora o diâmetro da bolha aumente e a eficiência de coleta da mesma diminua, tem-se maior quantidade de bolhas de gás, geradas pela eletrólise devido ao aumento da densidade de corrente, resultando numa maior eficiência de remoção global, compensando e superando a queda na relação η/r_b . Vê-se também no gráfico que ao aumentar o tempo de tratamento aumenta a remoção da DQO. Pode ser observado que acima de 50 A/m^2 a remoção da DQO aumenta muito pouco; os maiores aumentos na remoção se obtêm quando aumenta-se a densidade de corrente na faixa de 10 a 50 A/m^2 . Este fato mais os analisados nos itens da seção 3.4.1,

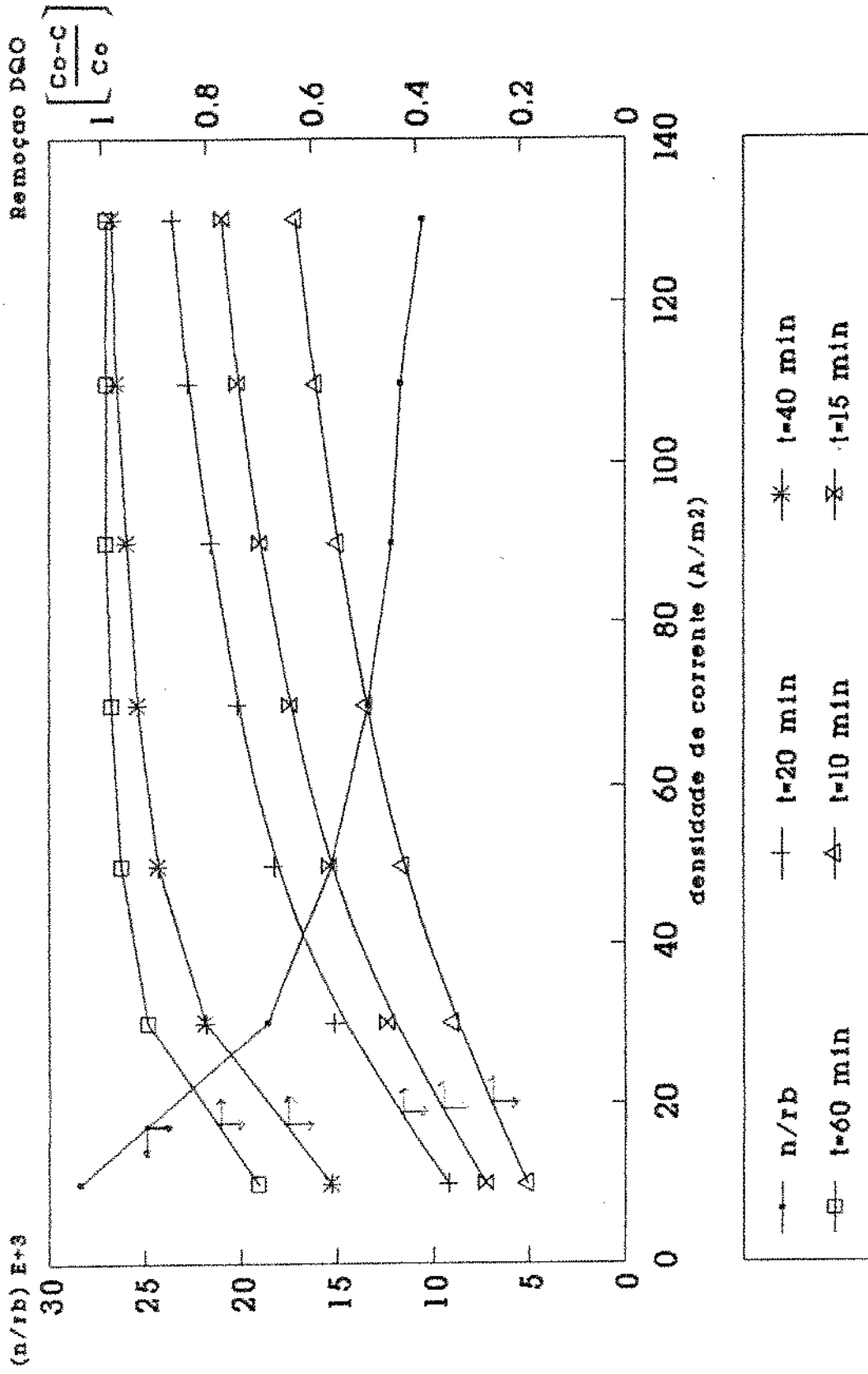


Gráfico 24.- Variação da relação eficiência de coleta da bolha/rato da bolha (n/rb) e remoção da DQO.

fazem com que nos processos de tratamento eletrolítico se usem baixas densidades de corrente para se obter baixo consumo de energia e volumes de operação, visando reduzir os custos variáveis e os custos de instalações (equipamento elétrico).

3.5.- GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO E LIBERAÇÃO DE FERRO.

3.5.1.- Cálculo teórico da geração de hidrogênio

Calculou-se o hidrogênio e ferro gerado durante a eletrólise para eficiência de 100% e para um eletrodo de 1 m^2 de área (Apêndice). Os resultados são mostrados no Gráfico 23. Observa-se que a liberação destes é diretamente proporcional à densidade de corrente.

3.5.2.- Ferro residual.

Um dos fatores importantes no tratamento é a concentração residual de ferro no efluente tratado. É importante assinalar que grande parte do ferro fica nos flocos de impurezas e estes retidos na espuma que se forma durante a eletrólise, de maneira que o efluente tem baixas concentrações de ferro. A Tabela 3.7 mostra os dados de ferro residual no efluente tratado e a concentração gerada para diferentes tempos de residência e densidades de corrente. Para este cálculo teórico considerou-se

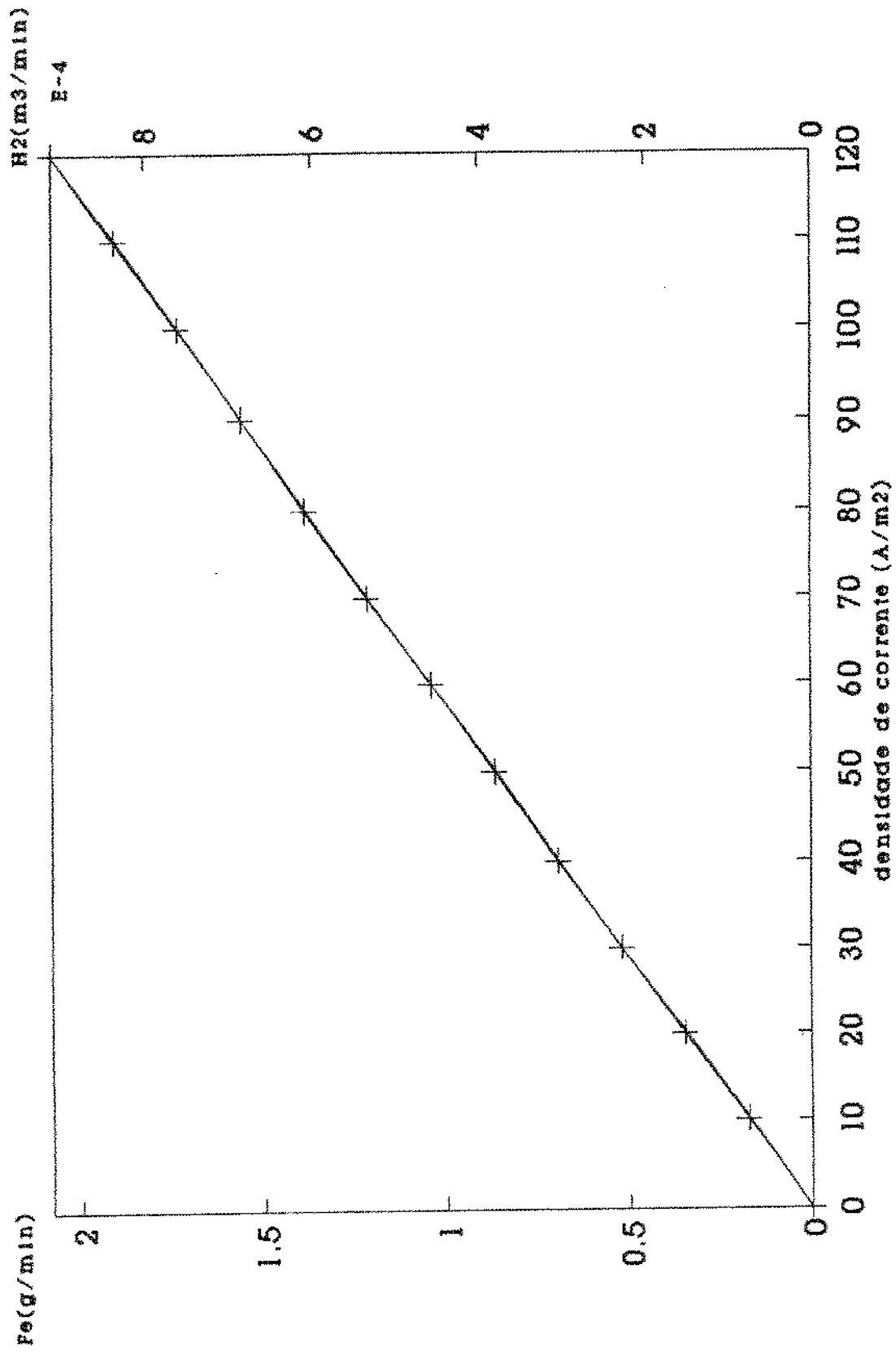


Gráfico 25.- Formação de ferro e hidrógeno na eletrólise em função da densidade de corrente para eletrodo de 1m² de área.

eficiência de eletrólise de 100% , área de eletrodo de $3,06 \times 10^{-2} \text{ m}^2$ e volume do reator de 8 litros (Apêndice).

Tabela 3.7 .- Concentrações de ferro residual no efluente tratado depois de sedimentação e ferro gerado durante a eletrólise para diferentes tempos de residência e densidades de corrente.

Densidade de corrente (A/m ²)	Tempo residência (min)	Fe gerado (ppm)	Fe residual (ppm)
120	10	81,11	0,35
120	14	113,56	0,24
120	22	178,45	0,26
180	16	199,63	0,07
180	30	365,00	2,50

Análises feitas pelo Laboratório Químico da Refinaria de Paulínia (REPLAN).

Como se observa, as concentrações de ferro residual são muito baixas, isto é, quase 99% do ferro produzido na eletrólise fica sedimentado, deixando o efluente tratado com baixas concentrações de Ferro.

3.6.- DIMENSIONAMENTO DE REATOR INDUSTRIAL.

Para o dimensionamento de reatores industriais fez-se uma análise dimensional com a finalidade de se achar um número que permitisse manter a similaridade do processo eletrolítico. Análise foi baseado no teorema de Buckingham (Perry et alii, 1984, Skoglund, 1967 e Palacios, 1956) (Apêndice). Derivou-se o seguinte número :

$$N_{el} = \frac{v \rho}{\delta / F_a} \quad (3.12)$$

onde

N_{el} = número eletrolítico (adimensional)

v = velocidade do líquido (m/s)

ρ = densidade do líquido (kg/m³)

δ = densidade de corrente (C/s m²)

F_a = constante de Faraday (C/kg)

Para efeito de cálculo considerou-se que os poluentes estão diluídos na solução a tratar e portanto a densidade do líquido se mantém constante durante o processo e com o valor da densidade da água. Desta forma, a equação (3.12) fica:

$$N_{el} = K' \frac{v}{\delta} \quad (3.13)$$

onde:

$$K' = \rho F_a$$

Multiplicando o numerador e denominador do segundo membro da equação (3.11) pela área do reator (A_r) temos:

$$N_{el} = K' \frac{v A_r}{\delta A_r} \quad (3.14)$$

sabendo que :

$$A_r = K'' A_e \quad (3.15)$$

onde A_e é a área do reator. Combinando as equações (3.14) e (3.15) temos:

$$N_{el} = K' \frac{v \ A_r}{\delta \ K'' \ A_e} \quad (3.16)$$

A equação (3.16) é equivalente a:

$$N_{el} = K^* \frac{F}{I} \quad (3.17)$$

onde:

F = vazão de líquido no reator (m^3/s)

$K^* = K'/K''$

I = intensidade de corrente (G/s)

Como pode ser visto, este número relaciona a quantidade de líquido a tratar e a quantidade de cargas a serem fornecidas (equação 3.17). De outra forma, deve-se manter uma relação constante entre a velocidade do fluido no reator e a densidade de corrente durante o processo, para atingir a remoção de poluente desejada, expressa como DQO. O Gráfico 26 mostra o efeito do aumento da velocidade do fluido na remoção da DQO, para um tempo de residência de 10 minutos e densidade de corrente de 120 A/m^2 para duas amostras diferentes. Observa-se que remoção permanece aproximadamente constante para velocidades menores ou igual $1,25 \times 10^{-3} \text{ m/s}$, no caso da amostra dois, e $1,45 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ no caso da amostra um. Após estes valores limites, observa-se uma queda rápida na remoção de DQO. Esta observação é justificada pelo fato de que, para uma dada remoção de DQO requerida, a velocidade

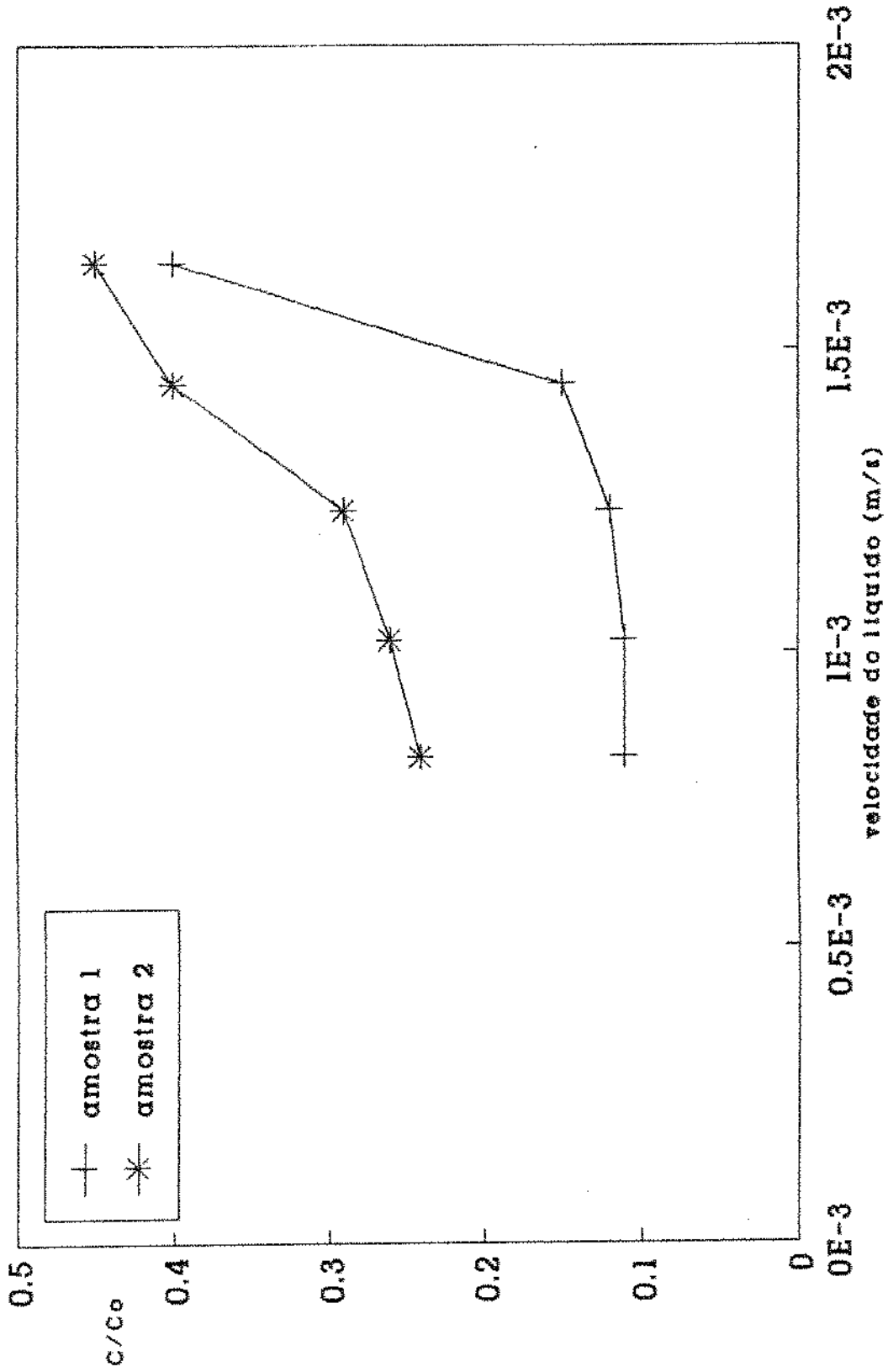


Gráfico 26.- Eleito da velocidade da velocidade do líquido na tração da DQO (C/Co) no reator contínuo (120 A/m² e tr = 10min).

com a que as cargas fornecidas é suficientes para promover a remoção, mas quando se ultrapassam estes limites de velocidade, a razão dada pelo adimensional N_e é alterada, de modo que a velocidade de fornecimento das cargas elétricas não é mais suficientes para promover a remoção de DQO desejada. Assim, para altas velocidades do fluido no reator serão necessárias altas velocidades de fornecimento de cargas elétricas, isto é, altas densidades de corrente elétrica. Deve-se observar que o movimento de ascensão das bolhas de gás é regido pelas forças que atuam sobre elas. Estas são: força de empuxo, força gravitacional e força de arraste. O Apêndice mostra um balanço destas forças sobre uma bolha, perfeitamente esférica e isolada, de onde se calcula a velocidade do líquido no reator para manter a bolha parada no seio do líquido. Esta velocidade, calculada pelo método iterativo utilizando o gráfico (Bird, 1960 e Sissom, 1972) de coeficiente de arrastre (C_d) em função do número de Reynolds (relativo ao diâmetro da bolha), propriedades da água (densidade e viscosidade) e a densidade do hidrogênio, é de 121×10^{-3} m/seg, que é bem maior que as velocidades apresentadas no Gráfico 26. Com base nestes fatos, fez-se um cálculo da ampliação de escala mantendo o adimensional N_e constante, com objetivo de manter as similaridade do processo. Do Gráfico 26 calculou-se o N_e para velocidade de $1,44 \times 10^{-3}$ m/s (amostra 1), que é a velocidade limite após a qual a eficiência de remoção da DQO cai rapidamente. Assim:

$$N_e \text{ limite} = K' \frac{v}{\delta} = K' \frac{1,44 \times 10^{-3}}{120}$$

$$Nel \text{ limite} = K' 1,2 \times 10^{-5}$$

Para os cálculos de ampliação de escala para uma vazão de $100 \text{ m}^3/\text{h}$, tomou-se como critério manter mesmo valor para Nel no reator piloto e industrial. Deve-se assinalar ainda que com este critério também permanece constante, em ambos os reatores, a relação entre a vazão a ser tratada pela potência consumida (R_{vp}). A Tabela 3.8 mostra as condições usadas nos cálculos de ampliação de escala para uma remoção de 75 e 85% da DQO. Nas Tabelas 3.9 e 3.10 apresentam-se os resultados obtidos para diferentes condições de dimensionamento. A Tabela 3.9 mostra que para uma mesma vazão ter-se-ão as mesmas dimensões de áreas de reator e eletrodo, sendo que a altura do líquido varia para manter Nel constante; permanecendo iguais, nos três casos apresentados nesta tabela, a potência gasta, a R_{vp} e a R_{pv} . A explicação para este fato é que tanto a potência quanto a R_{vp} e a R_{pv} são função da área do eletrodo, da voltagem, da densidade de corrente e da vazão, que permaneceram constantes para os três casos apresentados na tabela. A diferença que se observa no tempo de residência, é compensada pela variação da altura do líquido no reator (ou volume do reator). Para estes cálculos, utilizou-se a equação (3.11) (para a velocidade limite de $1,44 \times 10^{-2} \text{ m/s}$), obtendo-se o Nel para 120 A/m^2 . Desejando-se usar uma densidade de corrente de 70 A/m^2 , calculou-se nova velocidade para o mesmo Nel no reator industrial. Desta forma, para uma vazão definida de $100 \text{ m}^3/\text{h}$, calcula-se a área do reator industrial, área do

eletrodo, potência e as demais variáveis. O Apêndice mostra o programa utilizado para estes cálculos.

Tabela 3.8.- Condições para o dimensionamento de um reator eletrolítico para tratar um efluente de refinaria de petróleo para remoção de 75% da DQO.

Parâmetro	Valor
Temperatura	25 ^o C
pH	7-10
Separação entre os eletrodos	1,0 cm
Máterial dos eletrodos	Ferro
Área dos eletrodos	0,765 área do reator
Tipo de corrente elétrica	contínua
Densidade do afluente	1000 kg/m ³
Viscosidade do afluente	0,98 cp
Resistencia do afluente	3 ohms

Tabela 3.9 - Efeito da variação do número de dispersão e da remoção de DQO para $100 \text{ m}^3/\text{h}$ de efluente de refinaria de petróleo, densidade de corrente de 70 A/m^2 .

Parâmetro	Rem. DQO 75% Nd = 0,20	Rem. DQO 85% Nd = 0,20	Rem. DQO 75% Nd = 0,05
Tempo residência (min)	26,42	39,37	21,64
Altura do líquido (m)	1,33	1,98	1,09
Área do reator (m^2)	33,06	33,06	33,06
Área eletródo (m^2)	25,97	25,97	25,97
Velocidade líquido (m/s)	$8,4 \times 10^{-4}$	$8,4 \times 10^{-4}$	$8,4 \times 10^{-4}$
Potência (HP)	15,25	15,25	15,25
R_{vp} ($\text{m}^3/\text{h HP}$)	6,55	6,55	6,55
R_{pv} (HP/ m^3/h)	0,152	0,152	0,152
Kwh/ m^3	0,113	0,113	0,113
Kwh	5,00	7,46	4,10

A Tabela 3.10 mostra o dimensionamento em função da densidade de corrente para um número de dispersão = 0,29, uma remoção da DQO de 75% e uma vazão de afluente de $100 \text{ m}^3/\text{h}$ a ser tratada. Por esta tabela observa-se que quanto menor a densidade de corrente, menor a demanda de potência e energia, porém a área do reator aumenta. Para o caso de dimensionamento de uma planta industrial, tem-se que tomar em conta o custo da área da instalação, uma vez que este item pode representar de 30 a 40% do investimento total, sendo então necessário fazer uma otimização dos custos entre a potência gasta e a área da instalação. Deve ser lembrado aqui que uma das vantagens do tratamento eletrolítico sobre os processos convencionais de tratamento de águas residuárias, é a área de instalação, que é bem menor que a área dos processos convencionais.

Os cálculos da Tabela 3.10 foram feitos mantendo-se o mesmo N_{el} no reator piloto e industrial, porém variando-se a densidade de corrente e conseqüentemente variando a velocidade do líquido no reator.

Tabela 3.10 - Dimensionamento de um reator eletrolítico de número de dispersão de 0,29, remoção 75% da DQO e vazão de $100 \text{ m}^3/\text{h}$.

Parâmetro	Densidade de corrente (A/m^2)		
	30	70	110
tempo residência (min)	44,5	26,42	20,00
Altura do líquido (m)	0,96	1,33	1,58
Área do reator (m^2)	77,16	33,06	21,04
Área eletrodo (m^2)	59,02	25,97	16,09
Velocidade líquido (m/s)	$3,6 \times 10^{-4}$	$8,4 \times 10^{-4}$	$13,2 \times 10^{-4}$
Potência (HP)	6,53	15,25	23,97
R_{vP} ($\text{m}^3/\text{h HP}$)	15,29	6,55	4,17
R_{FV} (HP/(m^3/h))	0,065	0,152	0,239
Kwh/ m^3	0,048	0,113	0,179

Um dos fatores importante no tratamento eletrolítico é a condutividade elétrica do efluente a tratar (Oullete e King, 1978), já que ela afeta os gastos de potência. A Tabela 3.11 mostra a variação das necessidades de energia para diferentes condutividades (expressas como resistencia do líquido), para uma remoção da DQO de 75% de um efluente de refinaria num reator eletrolítico com um número de dispersão de 0,29 e 70 A/m² de densidade de corrente.

Tabela 3.11 .- Variação da potência requerida, R_{vp} e R_{pv} em função da resistência do efluente de refinaria de petróleo, vazão de 100 m³/h, densidade de corrente de 70A/m², reator eletrolítico com $N_d = 0,29$.

Parâmetro	Resistencia (ohm)		
	3,0	6,0	12,0
Potência (HP)	15,25	30,51	61,00
R_{vp} (m ³ /h HP)	6,53	3,27	1,63
R_{pv} (HP/m ³ /h)	0,15	0,30	0,61
Kwh/m ³	0,113	0,226	0,452

Como se vê na Tabela 3.11 o consumo de potência e energia aumentam proporcionalmente com o aumento da resistência elétrica do afluente, isto é, com a diminuição da condutividade. Os dados de energia obtidos estão próximos aos reportados por Kaliniichuk (1976) para o tratamento eletrolítico de efluentes de uma refinaria da Ucrânia. Este pesquisador reporta um valor de $0,48 \text{ kWh/m}^3$ que equivale a uma resistência de aproximadamente 12 ohms com se ve na Tabela 3.11. McKenna et alii (1973) reportam um consumo de energia de $0,317 \text{ kWh/m}^3$ para o tratamento eletrolítico de um efluente oleoso com uma tensão de 7.0 volts; comparando com o dimensionamento proposto, o dado de energia de $0,317 \text{ kWh/m}^3$, se obteria para uma tensão de 8,4 volts. Estes dados são muito importantes já que mostram que o dimensionamento simulado está próximo do obtido industrialmente.

A Tabela 3.12 mostra uma comparação entre dados médios publicados no Water Treatment Handbook (1979), para o tratamento de efluentes por flotação com aeração mecânica e ar dissolvido e os obtidos com o dimensionamento proposto.

Como se vê na Tabela 3.12 os dados obtidos ao serem comparados com os outros processos de flotação mais usados, mostram que o processo eletrolítico se encontra como um caso intermediário destes quanto a energia gasta por volume de afluente tratado por tempo. Comparando as remoções de óleo e da DQO (ver Tabela 1.4 da Revisão Bibliográfica) dos processos observa-se que o tratamento eletrolítico remove mais de 30% de óleo e tem a capacidade de remover o dobro da DQO do afluente, o

que é uma grande vantagem do tratamento eletrolítico sobre os outros processos. Outras vantagens do eletrolítico sobre estes dois processos é que não é necessária adição de reagentes químicos (polieletrólitos), além de que não requerer ajustes de pH do afluyente porque durante o tratamento a formação de hidróxidos faz que o pH atinja valores básicos que favorecem a eletrofloculação e eletroflotação.

Tabela 3.12 .- Comparação dos dados médios de tratamento de flotação com aeração mecânica e ar dissolvido (DAF) com os dados obtidos no dimensionamento do tratamento eletrolítico de efluentes.

Processo	Watts <hr/> (m ³ /h)	Tempo residência (min)
Eletrolítico ¹	80,90	32,00
Aeração mecânica ²	150,00	8,00
DAF ² com recirculação	55,00	25,00

1. - Dados obtidos do dimensionamento para uma densidade de corrente entre 30-110 A/m²

2. - Water Treatment Handbook (1979)

CONCLUSÕES

- A eletrólise pode ser usada para tratamento de efluentes de refinarias de petróleo com a finalidade de remover a DQO, óleos e graxas emulsificadas e sulfetos, sem adição de reagentes químicos e/ou ajuste de pH.
- Nas condições usadas não foi possível remover fenóis e outras substâncias solúveis.
- A cinética de remoção de DQO e óleos e graxas emulsificadas é de 1ª ordem; a remoção de sulfetos é de ordem variável (entre zero e um, inclusive).
- A remoção da DQO é função da densidade de corrente, temperatura e tempo de tratamento, isto é, ao aumentar a densidade de corrente e/ou a temperatura, a velocidade de remoção da DQO aumenta e aumentando o tempo de tratamento a remoção aumenta.
- Quanto maior a dispersão no reator contínuo menor a velocidade de remoção da DQO.
- Para simulações de reatores CSTR em série, é possível aumentar a R_{vp} até o máximo de 3 ou 4 reatores.
- Quanto menor a densidade de corrente menor consumo de energia e menor coalescência das bolhas de gás.

- Por análise dimensional derivou-se um número adimensional (Ne_i = número eletrolítico) ; o Ne_i é um critério para ampliação a escala.
- Para o caso de correntes líquidas intermitentes, a eletrólise pode ser desligada, uma vez que o processo não necessita de manter um lodo ativado.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- AZIZ, K. AND SETTARI A., 1979. Petroleum Reservoir Simulation. Elsevier Applied Science Publisher.
- 2.- BACKHURST R.J. AND MATIS R.A. ,1981. Electrolytic Flotation in Effluent Treatment". J. Chem. Tech. Biotechnol. 31, 431-434.
- 3.- BALMER, L. M. AND FOULDS, A. W., 1986. Separating Oil from Oil-in-Water Emulsions by Electroflocculation / Electroflotation. Filtration & Separation, Nov./Dec. 366-370.
- 4.- BAUMAN E. R. AND OULMAN C. S., 1979. Direct Filtration: Polymer-Filter Media Characterization. Water, A.I.C.H.E Symposium Series, 99.
- 5.- BECK, E. C. AND RAMIREZ E. R., 1974. Electrocoagulation Clarifies Food Waste-Water. Food Technology, 18, FEB.
- 6.- BECK, T. R., 1982. Formation of Salt Film During Passivation of Iron. J. Electrochem. Soc. 129: 2412-2418.
- 7.- BUTLER, L. AND NANDAN, S., 1981. Destructive Oxidation of Phenolics and Sulfides Using Hydrogen Peroxide. AIChE Symposium Series, No. 209, 77: 108-111.

- 8.- BIRD, B., STEWART W, E LIGHTFOOT E., 1960. Transport Phenomena. Ed. John Wiley & Sons.
- 9.- CADENA, F. AND PETERS, R. W., 1988. Evaluation of Chemical Oxidizers for Hydrogen Sulfide Control. WPCF, 60: 1259-1263.
- 10.- COLLINS, G. L. AND JAMESON, G. J., 1977. Double-Layer Effects in the Flotation of Fine Particles. Chemical Engineering Sciences, 32: 239-246.
- 11.- DEMMIN, T. R. AND UHRICH, K. D., 1988. Improving Carpet Wastewater Treatment. American Dyestuff Reporter. June, 13-18.
- 12.- DANLY, D. E., 1969, Electrolysis makes Petrochemicals. Hydrocarb. Process., June, 159-164 .
- 13.- DOBBY, G. S. AND FINCH, J. A., 1985. Mixing Characteristics of Industrial Flotation Columns. Chemical Engineering Science, 40: 1061-1068.
- 14.- DOBBY, G. S. AND FINCH, J. A., 1986. Flotation Column Scale-up and Modeling. CIM Bulletin, May, 89-96.
- 15.- FARKAS, J. AND MITCHELL, G. D., 1985. An Electrochemical Treatment Process for Heavy Metal Recovery from Wastewaters. A.L.C.H.E. Symposium Series, 57-66.

- 16.- FOYN E., 1959. Chemical and Biological Aspects of Sewage Disposal in Inner Oslojord. Proc. First INT. Conference on Waste Disposal in The Marine Enviroment, July, 279-284.
- 17.- FUKUI, Y. AND YUU, S., 1980. Collection of Submicron Particles in Electro-Flotation. Chemical Engineering Science, 35: 1097-1105.
- 18.- GARY, F., 1988. The Removal of Oil form Wastewater by Air Flotation: A Review. CRC Critical Reviews in Enviromental Control, 18: 189-253.
- 19.- GROTERAUD, O. AND SMO CZYNSKI, L., 1986. Phosphorus Removal From Water by Means of Electrolysis. Wat. Res. 20: 667-669.
- 20.- GROTERAUD, O. AND SMO CZYNSKI, L., 1986. Removal of Phosphorus and Residual Aluminium by Recirculating Electrolysis of Wastewater. Vatten 42: 293-296.
- 21.- GRUTSCH, J. F. AND MALLAT, R. C., 1976a. Part 2: Intermediate Treatment . Hydrocarbon Processing, April, 213-218.
- 22.- GRUTSCH, J. F. AND MALLAT, R. C., 1976b. Part 3: Electrochemistry of Destabilization . Hydrocarbon Processing, May, 221-230.
- 23.- GRUTSCH, J. F. AND MALLAT, R. C., 1976c. Part 4: Approach To Chemical Treatment . Hydrocarbon Processing, June, 115-123.

- 24.- GRUTSCH, J. F., 1978. Wastewater Treatment: The Electrical Connection. Environmental Science & Technology, 12, 1022-1027.
- 25.- HILL, C. G., 1977. An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design. Ed. John Wiley & Sons.
- 26.- HILLS, M.R., 1970. Electrolytic Treatment of Effluents. Effluent and Water Treatment J. Jan. 1970.
- 27.- IVANOVNA, L.G., SODORENKO, V. D., UDOVENKO, I.A. AND KUCHMII, L., 1976. Purification of Petroleum-and Phenol-Containing Waters by an Electrical Treatment Process. Zh. Prikl. Khim. (Leningrad), 49: 424-30.
- 28.- IBL, N. AND LANDOLT, D., 1968. On The Mechanics of Anodic Chlorate Formation in Dilute NaCl Solutions. J. Electrochemical Soc., 115: 713-720.
- 29.- JIAQIAN, J., 1988. An Anodic Passivation of Electrocoagulator in the Process of Water Treatment. Water Treatment, 3: 344-352.
- 30.- KALINICHUK, E. M., VASILENKO, I. I. , 1976. Treating Refinery Wastewaters to Remove Emulsified Oils by Electrocoagulation and Electroflotation. International Chemical Engineering, 16: 424-425.

- 31.- KEATING, K. B. AND WILLIAMS, J. M., 1983. Extended-Surface Electrolysis. Chemical Engineering, 61-67.
- 32.- KIM, B. M. AND WEININGER J. L. 1982. Electrolytic Removal of Heavy Metals from Wastewaters. Environmental Progress, 1: 121-128.
- 33.- KUHN A. T., 1972. The Electrochemical Treatment of Aqueous Effluent Streams. Electrochemistry of Cleaner Environments, Bockris, J.O.M. Ed., Plenum Press, New York, Chap. 4 . 98 pp.
- 34.- KHUN A. T., 1975. The Role of Electrochemistry in Environmental Control. Modern Aspects of Electrochemistry. No. 8, 273-339.
- 35.- LORNE, C. AND SMITH, L. C., 1980. Recovers Fat & Oil Worth \$181.000/yr. Food Processing. 24 . SEPTEMBER .
- 36.- LEVENSPIEL, O., 1983. Engenharia das Reações Químicas. 1 e 2. Ed. Edgard Blucher LTDA.
- 37.- MAMAKOV, A. A. AND AVVAKUMOV, M.I., 1968. Flotation of Minerals by Electrochemical Reactions. Appl. Electr. Phenom., 5: 357-361.
- 38.- MAMAKOV, A. A., 1981. Electroflotation of Grape Liquor (Survey). Appl. Electr., 31: 226-233.

- 39.- MANUAL ON DISPOSAL OF REFINERY WASTES. Chap. 5 Oil-Water Separator Process Design. American Petroleum Institute, 1-18.
- 40.- MATIS, K. A., 1977. PhD Thesis. University of Newcastle upon Tyne.
- 41.- MCKENNA, Q. H., 1973. Electrochemical Flotation Concept for Removing Oil from Water. Lockheed Aircraft Service Company, Ontario, California 91761, 120pp.
- 42.- MCKINNEY, R. E., 1962. Biological Treatment of Petroleum Refinery Wastes. American Petroleum Institute, 71pp.
- 43.- NESSET, J. E., 1988. The Application of Residence Time Distributions to Flotation and Mixing Circuits. CIM Bulletin, NOV. 75-83.
- 44.- OBLINGER, F. G., WEINTRAUB, M. H., GEALER, R. L. AND BLAIS, E. J., 1984. In-Plant of Electrolytic Cell For Oily Wastewater Treatment Enviromental Progress, 1-5 .
- 45.- O'BRIEN, D. J. AND BIRKNER, F. B., 1977. Kinetics of Oxygenation of Reduced Sulfur Species in Aqueous Solution. Enviromental Science & Technology, 11: 1115-1120.
- 46.- OLOMAN C., 1983. Reactor Design in Electroorganic Synthesis. Tutorial Lectures in Electrochemical Engineering and Technology. A.I.C.H.E. Symposium, 68-78.

- 47.- OULLETE, R. P. AND KING J. A., 1978. Wastewater Treatment and Separation Methods. *Electrotechnology*, 1, 193-342 .
- 48.- PALACIOS, J., 1956. *Ánàlisis Dimensional* . Ed. Espasa Calpe, S.A. Madrid.
- 49.- PERRY,R.P., GREEN, D.W. E MALONEY, J.O., 1984. *Chemical Engineers' Handbook*, 6a.Ed. McGraw - Hill International Editions.
- 50.- PANDIT, R. K. AND MAYADEO, M. S., 1987. *Electrobiological Process for Treatment of Wastewater*. *J. Electrochem. Soc. India*. 36: 111-115.
- 51.- PETERS, R. W. AND KU, Y., 1985. *Evaluation of Recent Treatment Techniques for Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters*. *AIChE Symposium Series*, 81: 165-202.
- 52.- RAINE, J. C., 1966. *Water and Waste Treatment*, 11, p 633.
- 53.- RAMIREZ, E. R., 1979. *Comparative Physicochemical Study of Industrial Waste-Water Treatment by Electrolytic Dispersed Air and Dissolved Air Flotation Technologies*. *Proc. Purdue Ind. Waste Conf.*, 34: 699pp
- 54.- REDEY, L., KOVACS, I. AND ZORKOCZY, I., 1976. *The Electrochemical Treatment of Industrial Waste Solutions and Sewage*. *International Chemical Engineering*, 16: 30-37.

- 55.- SAVINELL, 1983. Some Aspects of Electrochemical Reactor Design. Tutorial Lectures in Electrochemical Engineering and Technology. II. A.I.C.H.E. Symposium Series, 13-24.
- 56.- SCOTT K., 1986. Electrolytic Reduction of Oxalic to Glyoxilic acid: a Problem of Electrode Deactivation. Chem. Eng. Res. DES., 64: 266-271.
- 57.- SHAH, Y. T., KELKAR, B. G. AND DECKWER, W. D., 1982. Design Parameters Estimations for Bubble Column Reactors. AIChE Journal 28: 353-379.
- 58.- SHAH, Y. T., STIEGEL, G. J. AND SHARMA, M. M., 1978. Backmixing in Gas-Liquid Reactors. AIChE Journal 24: 369-400.
- 59.- SISSOM, L E PITTS, D., 1972. Fenómenos de transporte. Ed. McGraw-Hill.
- 60.- SKOGLUND, V., 1967. Similitude. Theory and Applications. International Textbook Company.
- 61.- SUCRE, V. S. AND WATKINSON, A. P., 1981. Anodic Oxidation of Phenol for Waste Water Treatment. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 59: 52- 59.
- 62.- SRINIVASAN, V. AND SUBBAIYAN, M., 1989. Electroflotation Studies on Cu, Ni, Zn and Cd with Ammonium Dodecyl

- Dithiocarbamate. Separation Science and Technology, 24: 145-150.
- 63.- STEVENSON, D. G., 1986. Chap. 5: Flotation. Solid/Liquid Separation Equipment Scale-up. Ed. Purchas, D. B. and Wakeman, R.J., 223-252.
- 64.- STIEGEL, G. L. AND SHAH, Y. T., 1977. Axial Dispersion in a Rectangular Bubble Column. The Canadian Journal of Chemical Engineering, Feb, 55: 3-8.
- 65.- TISON, R. P., 1983. Packed Tumbled-Bed Electrochemical Reactors for Metal Recovery. Environmental Progress, feb, 70-74.
- 66.- VAN BERLYN, R., US PATENT No. 3767046. Electrolytic Wastewater Purification Method and Apparatus.
- 67.- VALEER L. E., 1981. Electrolytic Separation of Constituents from Wastes. The American Institute of Chemical Engineers, 171-177.
- 68.- WEHNER, J.F. E WILHELM, 1956. Boundary Conditions of Flow Reactor. Chem. Eng. Science, 6: 89-93 .
- 69.- WEINTRAUB, M.H., GEALERT, R.L., GOLOVOY, A. AND DZIECIUCH, M.A., 1983. Development of Electrolytic Treatment of Oily Wastewater. Environmental Progress, 32-37 .

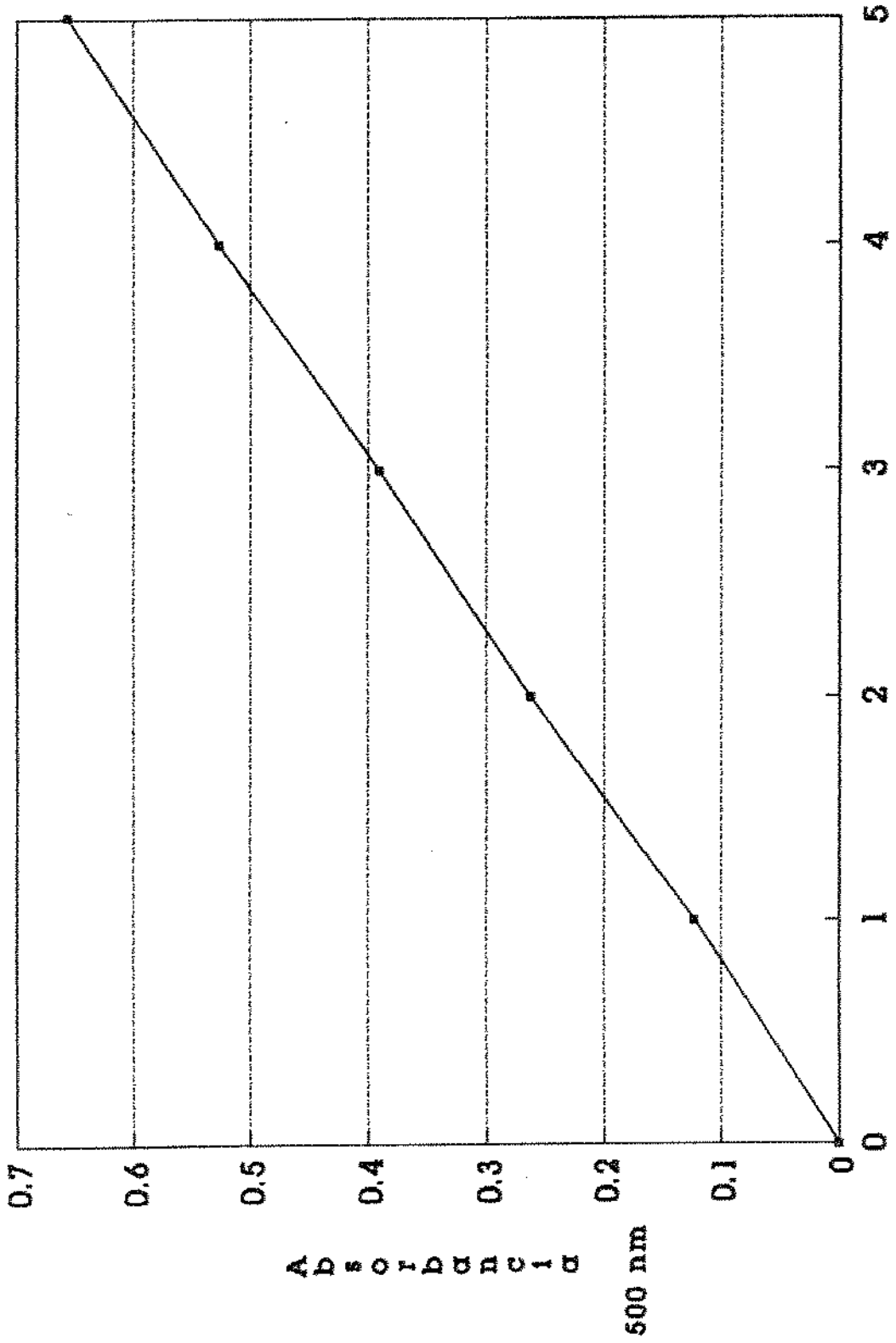
- 70.- WIENDL, W. G., 1985a. Processos Electrolíticos para Depuração De Esgotos. Uma Revisão Secular. Revista DAE, Março 45: 50-54.
- 71.- WIENDL, W. G., 1985b. O Processo Electrolítico. Revista DAE, Março 45: 247-340.
- 72.- WIENDL, W. G., 1986. Ainda o Processo Electrolítico. Agora os Resíduos Industriais. Revista DAE, Março 46: 20-21.
- 73.- WILMOT, P. D., CADEE, K., KATINIC, J.J. AND KAVANAGH, B. V., 1988. Kinetics of Sulfide Oxidation by Dissolved Oxygen. Journal WPCF, 60: 1265-1270.
- 74.- WPCF, AWWA, APHA., 1981. Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater. 15th Ed. APHA Washington.
- 75.- WRIGHT, F. C., 1988. US PATENT No. 4,732,661. Electrolytic Purification System.

APÊNDICE

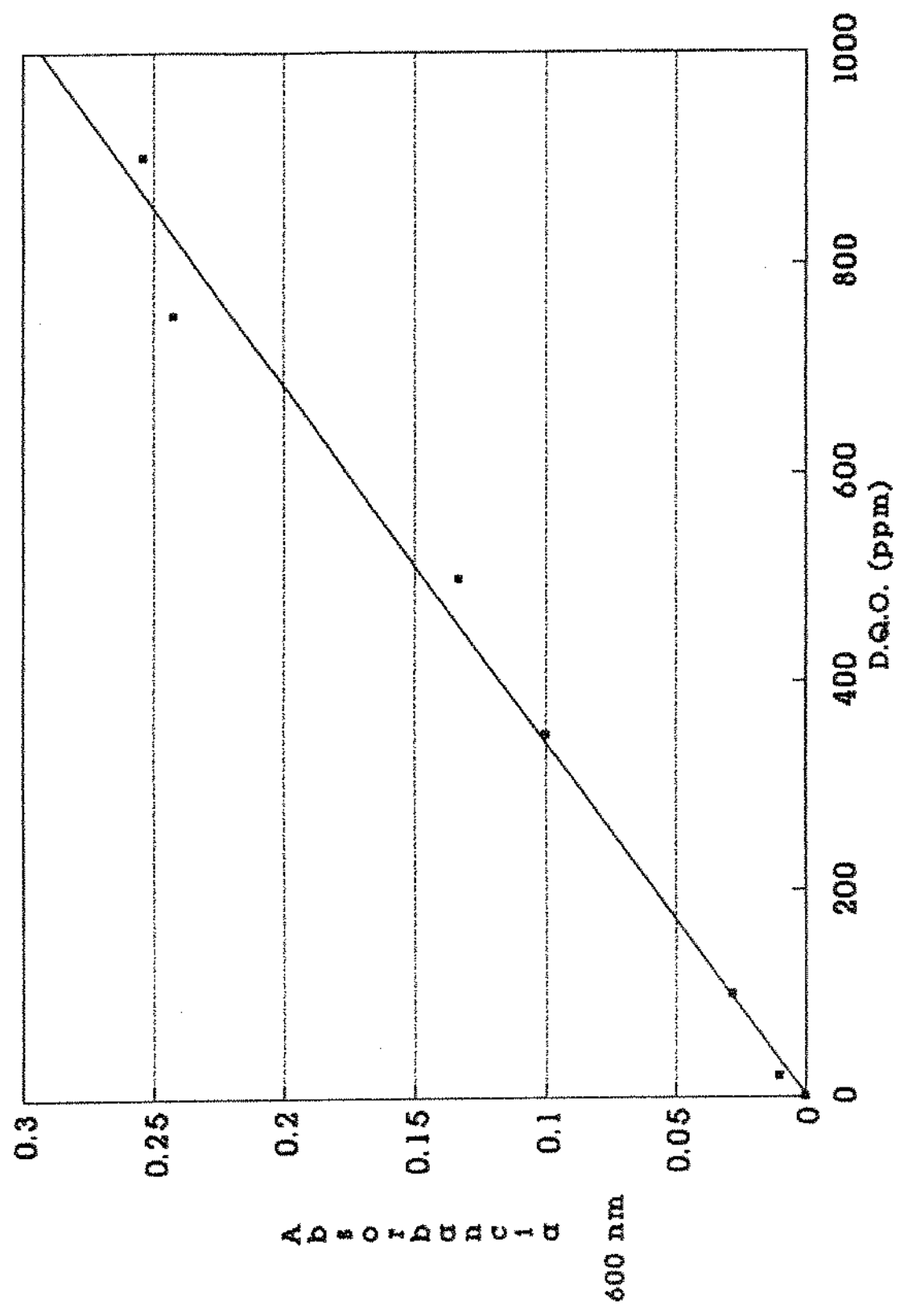
INDICE

	pág.
- Curvas padrão para determinação de fenol e DQO.....	138
- Balanço de massa para regime transiente no reator contínuo.....	141
- Programa e dados da superfície que mostra a remoção da DQO em função do tempo de residência (min) e densidade de corrente (A/m^2) para um reator com número de dispersão de 0,29.....	144
- Solução da equação (3.10) pelo método das diferenças finitas para obter a variação da fração remanescente de sulfetos no reator com $N_d = 0,29$	148
- Programas usados para o cálculo dos diferentes parâmetros dos reatores eletrolíticos de laboratório e ampliação de escala para o tratamento de efluentes de refinaria de petróleo.....	160
- Cálculo da relação eficiência de coleta e raio da bolha (η/r_b) e cálculo da quantidade de hidrogênio e ferro liberado na eletrolise.....	163
- Análise dimensional segundo Método Pi Buckingham para obtenção do N_{el}	166
- Balanço de forças sobre a bolha de gás (hidrogênio).....	170

CURVAS PADRÃO PARA DETERMINAÇÃO DE FENOL E DQO.



Curva Padrão para Determinação de Fenóis



Curva Padrão para Determinação da D.Q.O.

REATOR, POR TRANSFORMADAS DE LAPLACE.

$$\frac{d C_1}{d t} = \frac{1}{tr} (C_0 - C_1) - k C_1 \quad (A1)$$

condições contorno:

$$C_1 (0) = C_0$$

Transformada de Laplace:

$$S \bar{C}_1 - C_0 = \frac{1}{tr} \left(\frac{C_0}{S} - \bar{C}_1 \right) - k \bar{C}_1 \quad (A2)$$

arrumando os termos de (A2) temos:

$$\bar{C}_1 \left(S + \frac{1}{tr} + k \right) = C_0 \left(1 + \frac{1}{tr S} \right) \quad (A3)$$

portanto

$$\frac{\bar{C}_1}{C_0} = \frac{1 + \frac{1}{tr S}}{S + \frac{1}{tr} + k} = \frac{\left(S + \frac{1}{tr} \right)}{S \left(S + \frac{1}{tr} + k \right)} \quad (A4)$$

se:

$$a = \frac{1}{tr} \quad e \quad b = \frac{1}{tr} + k$$

substituindo em (A4) temos:

142

$$\begin{aligned} \frac{\bar{C}_1}{C_0} &= \frac{(S + a)}{S(S + b)} = \frac{1}{S} \left[1 + \frac{(a - b)}{(S + b)} \right] = \\ &= \frac{1}{S} + \frac{(a - b)}{S(S + b)} \end{aligned} \quad (A5)$$

aplicando a antitransformada de Laplace obtida de tabelas temos:

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{\bar{C}_1}{C_0} \right\} = \frac{C_1(t)}{C_0} = 1 + \frac{(a - b)}{b} \{ 1 - e^{-b t} \} \quad (A6)$$

substituindo a e b na equação (A6) tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{C_1(t)}{C_0} &= 1 - \frac{k}{\frac{1}{tr} + k} \left\{ 1 - e^{-\left(\frac{1}{tr} + k\right)t} \right\} = \\ &= 1 - \frac{k tr}{1 + k tr} \left\{ 1 - e^{-\left(1 + k tr\right)\frac{t}{tr}} \right\} \end{aligned} \quad (A7)$$

A equação (A7) descreve a variação da concentração C_i no regime transiente em função do tempo para um tempo de residência t_r e uma reação de primeira ordem com constante de velocidade k .

PROGRAMA E DADOS DA SUPERFICIE QUE MOSTRA A REMOÇÃO DA DQO EM
FUNÇÃO DO TEMPO RESIDÊNCIA (min) E DENSIDADE DE CORRENTE
(A/m²) PARA UM REATOR COM NÚMERO DE DISPERSÃO = 0,29.

```

10 K=2.061616E-02 para obter a superficie de Remocao da DQO de efluentes de refinaria em funcao do
20 tempo e da densidade de corrente (A/m2) com un numero de dispersao = 0,29
30 D:=K / 166
40 LPRINT "Dados de remoção da DQO de efluentes de refinaria em função do
50 LPRINT "tempo (min) e da densidade de corrente para um reator eletrolítico
60 LPRINT "com un numero de dispersao = 0,29"
70 LPRINT
80 LPRINT "-----"
90 LPRINT
100 FOR DEN=10 TO 120 STEP 10
110 K=.005*(DEN)^.61528
120 LPRINT "k=";K
130 LPRINT "tempo(min)", "Dens. corr.", "C/Co", "Remoção (%)"
140 FOR I=0 TO 35 STEP 5
150 D=.29
160 R=1/D
170 A=(1+4*K*I*D)^.5
180 X(I)= (4*A*EXP(B/2))/(((1+A)^2)*EXP(A*B/2)-((1-A)^2)*EXP(-(A*B/2)))
190 LPRINT I, DEN, X(I), (1-X(I))*100
200 NEXT I
210 NEXT DEN
220 LPRINT
230 LPRINT
240 END

```

Dados de remoção da DQO de efluentes de refinaria em função do tempo e da densidade de corrente para um reator eletrolítico com un número de dispersão = 0,29

```

k= 2.061616E-02
tempo(min)   Dens. corr.   C/Co   Remocao (%)
0            10            1      0
5            10            .9029722  9.602779
10           10            .8204113  17.95887
15           10            .7472329  25.27672
20           10            .6827795  31.72206
25           10            .6257186  37.42814
30           10            .5749666  42.50335
35           10            .5296346  47.03655

```

```

k= 3.158404E-02
tempo(min)   Dens. corr.   C/Co   Remocao (%)
0            20            1      0
5            20            .8581215  14.18765
10           20            .742882   25.71181
15           20            .6479799  35.20202
20           20            .5689056  43.10945
25           20            .5023508  49.76493
30           20            .4458389  55.41612
35           20            .3974816  60.25124

```

```

k= 4.053341E-02
tempo(min)   Dens. corr.   C/Co   Remocao (%)
0            30            1      0
5            30            .8230786  17.69214
10           30            .6869258  31.30745
15           30            .5798948  42.01052
20           30            .4942779  50.57222
25           30            .4247668  57.52132
30           30            .367683   63.2917

```

tempo(min)	Dens.corr.	C/Co	Remocao (%)
0	40	1	0
5	40	.7939651	20.60347
10	40	.6425103	35.74897
15	40	.5279341	47.2066
20	40	.4392579	56.07421
25	40	.3693386	63.06615
30	40	.3133483	68.66517
35	40	.26792	73.20801

k = 5.550245E-02

tempo(min)	Dens.corr.	C/Co	Remocao (%)
0	50	1	0
5	50	.7627779	23.12222
10	50	.6055439	39.44562
15	50	.4860804	51.39196
20	50	.3961773	60.38227
25	50	.3269946	67.30055
30	50	.2727743	72.72256
35	50	.2296255	77.03745

k = .0620913

tempo(min)	Dens.corr.	C/Co	Remocao (%)
0	60	1	0
5	60	.746446	25.35541
10	60	.5738675	42.61326
15	60	.4512163	54.87837
20	60	.3611497	63.88503
25	60	.2932882	70.67118
30	60	.2410817	75.89183
35	60	.2002208	79.97792

k = 6.826872E-02

tempo(min)	Dens.corr.	C/Co	Remocao (%)
0	70	1	0
5	70	.7263146	27.36854
10	70	.546174	45.3826
15	70	.421491	57.8509
20	70	.3319132	64.80868
25	70	.2656703	73.43298
30	70	.2155372	78.44629
35	70	.174869	82.3131

k = .0741145

tempo(min)	Dens.corr.	C/Co	Remocao (%)
0	80	1	0
5	80	.7079476	29.20525
10	80	.5216031	47.8397
15	80	.3957064	60.42936
20	80	.3070306	69.29694
25	80	.2425493	75.74507
30	80	.1944617	80.55383
35	80	.1578542	84.21458

k = 7.968491E-02

tempo(min)	Dens.corr.	C/Co	Remocao (%)
0	90	1	0
5	90	.6910353	30.89647
10	90	.4995535	50.04465
15	90	.37304	62.696
20	90	.2855309	71.44691
25	90	.2228668	77.71332
30	90	.1767551	82.3245
35	90	.1420665	85.79334

k = 8.502172E-02

tempo(min)	Dens.corr.	C/Co	Remocao (%)
0	100	1	0
5	100	.6753486	32.46514
10	100	.4795857	52.04144

15	100	.3528997	64.71003
20	100	.2667269	73.32732
25	100	.2058848	79.41153
30	100	.1616598	83.83401
35	100	.1287516	87.12483

k = 9.015671E-02

tempo(min)	Dens. corr.	C/Co	Remocao (%)
0	110	1	0
5	110	.6607124	33.92877
10	110	.4613678	53.86322
15	110	.3348458	66.51542
20	110	.2501152	74.98849
25	110	.1910698	80.89301
30	110	.1486357	85.13643
35	110	.1173769	88.26231

k = .0951149

tempo(min)	Dens. corr.	C/Co	Remocao (%)
0	120	1	0
5	120	.6469891	35.30109
10	120	.4446427	55.53573
15	120	.318542	68.14581
20	120	.2353166	76.46834
25	120	.1780246	82.19754
30	120	.1372843	86.27157
35	120	.1075539	89.24461

SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO (3.11) PELO MÉTODO DE DIF. FINITAS
PARA OBTER A VARIACÃO DA FRAÇÃO REMANESCENTE DE SULFETOS
NO REATOR COM ND = 0,29.

Para a solução da equação (3.11) usou-se o método das diferenças finitas já que a equação é não linear e tem uma solução analítica complexa. Usaram-se as condições contorno (Wehner e Wilhelm, 1956):

$$C_s(0) - Nd \left. \frac{d C_s}{d z} \right|_{z=0} = 1 \quad (A8)$$

e

$$\left. \frac{d C_s}{d z} \right|_{z=1} = 0 \quad (A9)$$

onde:

C_s = concentração adimensional

Usando dif. finitas na equação (3.11) e condições contorno para 1 nodos temos:

para equação (3.11) e $i=2, \dots, I-1$, temos :

$$\frac{Nd}{\Delta z^2} \{ C_{s_{i+1}} - 2 C_{s_i} + C_{s_{i-1}} \} - \frac{C_{s_{i+1}} - C_{s_{i-1}}}{2 \Delta z} - \frac{Tr k_1 C_{s_i}}{1 + k_2 C_{s_i}} = 0 \quad (A10)$$

rearrumando e fazendo $K = Tr k_1$, temos:

$$\left\{ \frac{Nd}{\Delta z^2} + \frac{1}{2 \Delta z} \right\} C_{s_{i-1}} - \left\{ \frac{2 Nd}{\Delta z^2} + \frac{K}{1 + k_2 C_{s_i}} \right\} C_{s_i} + \left\{ \frac{Nd}{\Delta z^2} - \frac{1}{2 \Delta z} \right\} C_{s_{i+1}} \quad (A11)$$

onde:

$$\Delta z = \frac{1}{I - 1}$$

para as condições contorno temos:

$$C_{s_1} + \frac{Nd}{2 \Delta z} \{ C_{s_3} - 4C_{s_2} + 3C_{s_1} \} = 1 \quad (A12)$$

$i=1$

$$C_{s_{I-2}} - 4C_{s_{I-1}} + 3C_{s_I} = 0 \quad (A13)$$

$i=I$

para os nodos internos ($i=2, \dots, I-1$) da eq. (A11) podemos obter:

$$\beta C_{s_{i-1}} + \alpha (C_{s_i}) C_{s_i} + \gamma C_{s_{i+1}} = 0 \quad (A14)$$

onde:

$$\beta = \left\{ \frac{Nd}{\Delta z^2} + \frac{1}{2 \Delta z} \right\} \quad (A15)$$

$$\alpha (C_{s_i}) = \left\{ \frac{2 Nd}{\Delta z^2} + \frac{K}{1 + k_z C_{s_i}} \right\} \quad (A16)$$

$$\gamma = \left\{ \frac{Nd}{\Delta z^2} - \frac{1}{2 \Delta z} \right\} \quad (A17)$$

então para $i=2$ temos:

$$\beta C_{s_1} + \alpha (C_{s_2}) C_{s_2} + \gamma C_{s_3} = 0 \quad (A18)$$

e das condições contorno (eq. A12) podemos isolar C_{s_1} e obter:

$$C_{s_1} = \frac{-\frac{2\Delta z}{N_d} - C_{s_3} + 4 C_{s_2}}{\left[\frac{2 \Delta z}{N_d} + 3 \right]} \quad (A19)$$

ou

$$C_{s_1} = \theta + \varepsilon C_{s_3} + \mu C_{s_2} \quad (A20)$$

onde:

$$\theta = \frac{\frac{2\Delta z}{N_d}}{\left[\frac{2 \Delta z}{N_d} + 3 \right]} \quad (A21)$$

$$\varepsilon = -\frac{1}{\left[\frac{2 \Delta z}{N_d} + 3 \right]} \quad (A22)$$

$$\mu = \frac{4}{\left[\frac{2 \Delta z}{N_d} + 3 \right]} \quad (A23)$$

portanto, para $i=2$ temos:

$$\{ \alpha (C_{s_2} + \beta \mu) \} C_{s_2} + \{ \gamma + \beta \varepsilon \} C_{s_3} = -\beta \theta \quad (A24)$$

Para $i=I-1$ temos:

$$\beta C_{s_{I-2}} + \alpha (C_{s_{I-1}}) C_{s_{I-1}} + \gamma C_{s_I} = 0 \quad (A25)$$

das condições contorno (equação A13) obtemos:

$$C_{s_I} = \frac{4}{3} C_{s_{I-1}} - \frac{1}{3} C_{s_{I-2}} \quad (A26)$$

portanto substituindo em (A25) e rearrumando temos:

$$\left\{ \beta - \frac{\gamma}{3} \right\} C_{s_{I-2}} + \left\{ \alpha (C_{s_{I-1}}) + \frac{4}{3} \gamma \right\} C_{s_{I-1}} = 0 \quad (A27)$$

Desta forma obtem-se um sistema de equações não linear que pode ser resolvido pelo método de Newton-Raphson.

Em geral:

$$F_i(C_{s_{i-1}}, C_{s_i}, C_{s_{i+1}}) = \beta C_{s_{i-1}} + \alpha (C_{s_i}) C_{s_i} + \gamma C_{s_{i+1}} = 0 \quad (A28)$$

Aproximando com séries de Taylor, retendo os termos de menor ordem temos:

$$F_i^{(v+1)} = F_i^{(v)} + \frac{\partial F_i^{(v)}}{\partial C_{s_{i-1}}} \delta C_{s_{i-1}}^{(v+1)} + \frac{\partial F_i^{(v)}}{\partial C_{s_i}} \delta C_{s_i}^{(v+1)} + \frac{\partial F_i^{(v)}}{\partial C_{s_{i+1}}} \delta C_{s_{i+1}}^{(v+1)} = 0 \quad (A29)$$

onde:

$$\delta C_{s_i}^{(v+1)} = C_{s_i}^{(v+1)} - C_{s_i}^{(v)}$$

então agora o sistema de equações lineariza-se:

$$- F_i^{(v)} = \frac{\partial F_i^{(v)}}{\partial C_{s_{i-1}}} \delta C_{s_{i-1}}^{(v+1)} + \frac{\partial F_i^{(v)}}{\partial C_{s_i}} \delta C_{s_i}^{(v+1)} + \frac{\partial F_i^{(v)}}{\partial C_{s_{i+1}}} \delta C_{s_{i+1}}^{(v+1)} = 0 \quad (A30)$$

onde:

$$\frac{\partial F_i}{\partial C_{s_{i-1}}} = \beta$$

$$\frac{\partial F_i}{\partial C_{s_i}} = \alpha(C_{s_i}) + C_{s_i} \frac{\partial \alpha(C_{s_i})}{\partial C_{s_i}}$$

$$= \alpha (C_{s_i}) + C_{s_i} \frac{K k z}{(1 + k z C_{s_i})^2}$$

e

$$\frac{\partial F_i}{\partial C_{s_{i+1}}} = \gamma$$

Para $i=2$

$$F_z = F_z (C_{s_2}, C_{s_3}) = \{ \alpha (C_{s_2}) + \beta \mu \} C_{s_2} + \{ \gamma + \beta \varepsilon \} C_{s_3} + \beta \theta = 0 \quad (A31)$$

então

$$\frac{\partial F_z^{(v)}}{\partial C_{s_2}} \delta C_{s_2}^{(v+1)} + \frac{\partial F_i^{(v)}}{\partial C_{s_3}} \delta C_{s_3}^{(v+1)} = - F_z^{(v)} \quad (A32)$$

onde:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_z}{\partial C_{s_2}} &= \{ \alpha (C_{s_2}) + \beta \mu \} + C_{s_2} \frac{\partial \alpha (C_{s_2})}{\partial C_{s_2}} \\ &= \{ \alpha (C_{s_2}) + \beta \mu \} + C_{s_2} \frac{K k z}{(1 + k z C_{s_2})^2} \end{aligned}$$

e

$$\frac{\partial F_2}{\partial C_{s_3}} = \gamma + \beta \varepsilon$$

Para $i = I-1$ temos:

$$F_{I-1} = F(C_{s_{I-2}}, C_{s_{I-1}}) = \left\{ \beta - \frac{\gamma}{3} \right\} C_{s_{I-2}} + \\ + \left\{ \alpha(C_{s_{I-1}}) + \frac{4}{3} \gamma \right\} C_{s_{I-1}} = 0 \quad (A33)$$

então

$$\frac{\partial F_{I-2}^{(v)}}{\partial C_{s_{I-2}}} \delta C_{s_{I-2}}^{(v+1)} + \frac{\partial F_{I-1}^{(v)}}{\partial C_{s_{I-1}}} \delta C_{s_{I-1}}^{(v+1)} = - F_{I-1}^{(v)} \quad (A34)$$

onde:

$$\frac{\partial F_{I-1}}{\partial C_{s_{I-2}}} = \beta - \frac{\gamma}{3}$$

e

$$\frac{\partial F_{I-1}}{\partial C_{s_{I-1}}} = \left\{ \alpha(C_{s_{I-1}}) + \frac{4}{3} \gamma \right\} C_{s_{I-1}} + C_{s_{I-1}} \frac{K k_2}{(1 + k_2 C_{s_{I-1}})^2}$$

Com as equações anteriores também se gera uma matriz tridiagonal que é resolvida com o algoritmo de Thomas (Aziz e Settari, 1979). O programa usado encontra-se na parte final desta secção. Para

teste do programa se fez uma prova supondo que a reação de remoção de sulfetos era de 1ª ordem e a solução comparou-se com a solução analítica dada pela equação (2.6) de Materiais e Métodos. Encontrou-se uma boa aproximação entre os dados calculados pelo método numérico e a solução analítica com o que se comprovou a efetividade do programa. Da prova de sensibilidade encontrou-se que com 450 nodos se obtinham boas aproximações e portanto usou-se este número de nodos para todos os cálculos. É importante dizer que com a solução se obtem o perfil de concentrações adimensionais (C_{s_i} , para cada nodo) em função do comprimento adimensional (z), mas estes dados foram usados para a comparação entre a solução numérica e a analítica; os dados usados para a curva de sulfetos, do Gráfico 20 de Resultados e Discussão, foram os que se obtiveram na saída do reator (nodo D).

PROGRAMAS USADOS PARA O CALCULO DOS DIFERENTES PARÂMETROS DOS
REATORES ELETROLÍTICOS DE LABORATORIO E AMPLIAÇÃO DE ESCALA
PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES DE REFINARIA DE PETRÓLEO.


```

REM   CALCULO NUMERICO (DIF. FINITAS) E ANALITICO DO EFEITO DA
REM   DISPERSAO NA REMOCAO DE SOLUTEIS
      INPUT "No. de Nodos . . . . .",N
      INPUT "No. Peclet, K1, K2",PE,K1,K2
      DIM ALFA(N),BETA(N),GAMA(N),DELTA(N),DECA(N),D(N),Q(N)
      DIM CAS(N),CAA1(N),CAN1(N)

REM
PRINT "No. DE PELET = ";PE
      PRINT "K1 = ";K1
PRINT "K2 = ";K2
TOL = 0.000001
ITMAX = 15
DX = 1./(N-1)
DX2 =DX*DX
      A1 = 1 /PE/DX2
TETA = 2 *PE*DX
EPS = -1./(TETA + 3. )
MU = -4.*EPS
TETA0 = TETA/(TETA+3.)
REM
      FOR I=1 TO N-2
CAS(I) = 0.
      NEXT I
REM
      BET = A1 + 0.5/DX
      GAM = A1 - 0.5/DX
      DELT1 = -BET*TETA
      NIT = 0
100 NIT = NIT + 1
      IF NIT>ITMAX GOTO 200
      FOR I =1 TO N-2
ALFA(I) = -2 *A1 - K1/(1.+K2*CAS(I))
      BETA(I)= BET
      GAMA(I) = GAM
      NEXT I
      GAMA(1) = GAMA(1) + BET*EPS
      BETA(N-2) = BETA(N-2) - GAM/3.
REM
      ALFA(1) = ALFA(1) + BET*MU
      ALFA(N-2) = ALFA(N-2) + 4.*GAM/3.
REM
      FOR I=2 TO N-3
DELTA(I) = -BET*CAS(I-1) - ALFA(I)*CAS(I) - GAM*CAS(I+1)
      NEXT I
      DELTA(1) = - ALFA(1)*CAS(1) - GAMA(1)*CAS(2) - DELT1
      DELTA(N-2) = - DELTA(N-2)*CAS(N-3) - ALFA(N-2)*CAS(N-2)
      FOR I=1 TO N-2
ALFA(I) =ALFA(I) - CAS(I)*K1*K2 / (1.+K2*CAS(I))^2.
      NEXT I
REM
      GOSUB 10000
REM
      INDI1 = 0
      FOR I=1 TO N-2
CAS(I) = CAS(I) + DECA(I)
      IF ABS(DECA(I)) > TOL THEN INDI1 = 1
      NEXT I
      IF NIT < 1 GOTO 100
      CAN(1) = TETA + EPS*CAS(2) + MU*CAS(1)
      CAN(N) = 4.*CAS(N-2)/3. - CAS(N-3)/2
      FOR I=1 TO N-2
CAN(I+1) = CAS(I)

```

```

400     IF INDIC=1 GOTO 100
FOR I=N-E TO 1 STEP -1
    CAS(I+1) = CAS(I)
NEXT I
CAS(1) = TETA + EPS*CAS(2) + MU*CAS(1)
CAS(N) = 4.*CAS(N-2)/3. - CAS(N-3)/3
REM
AUX = SQRT(1 + 4.*K1/PE)
G0 = (1+AUX)^2.*EXP(AUX*PE/2.) - (1-AUX)^2.*EXP(-AUX*PE/2.)
G0 = 2./G0
XD = 0.
FOR I=1 TO N
    AUX1 = AUX*(1.-XD)*PE/E
    CAA1(I) = G0*EXP(PE*XD/2)*(.1+AUX)*EXP(AUX1) - (1-AUX)*EXP(-AUX1)
    XD = XI + DX
NEXT I

PRINT
PRINT
    FOR I=1 TO N
        PRINT USING "####"; I
        PRINT USING "###.#####"; CAS(I), CAN1(I), CAA1(I)
    NEXT I
    PRINT "CONC. NA CARA DE SAIDA"
    PRINT USING "###.#####"; CAS(N)
    GOTO 500
200 PRINT "D I V E R G E....."
500 PRINT "FINAL FELIZ!!!!!!!"

END
10000 REM ALGORITMO DE THOMAS PARA RESOLVER SISTEMAS TRIDIAGONALES ***
REM
WI = ALFA(1)
G(1) = DELTA(1)/WI
FOR I = 2 TO N-1
    Q(I-1) = GAMA(I-1)/WI
    WI = ALFA(I) - BETA(I)*Q(I-1)
    G(I) = (DELTA(I) - BETA(I)*G(I-1))/WI
NEXT I
DECA(N-2) = G(N-2)
FOR I = 2 TO N-2
    J = (N-2) - I + 1
    DECA(J) = G(J) - Q(J)*DECA(J+1)
NEXT I
RETURN

```

```

10 REM Metodo Biseccao
20 PRINT"Valores para N Reatores CSTR (Numero Dispercao= infinito)"
25 PRINT"Que Remocao (%):INPUT R
30 PRINT"Valores para uma remocao na DQO de";R"%"
40 PRINT"Que Densidade de corrente (A/m2)":INPUT DEN
50 PRINT"Densidade de corrente (A/m2)";DEN
60 PRINT"Que Volume em m3":INPUT VOP
70 PRINT"Volume (m3)=";VOP
75 C=(100-R)/100
80 PRINT"Tempo","Vop","Vazao(m3/h)"," m3/h HP"," Potência"
90 PRINT
100 FOR N=1 TO 10 STEP 1
110 DEF FN F(X)=C - (1/(1+(X*(.005*(DEN)^.61528))/N))^N
120 X1=.01
130 X2=200
140 GOTO 160
150 PRINT"valor muito alto ": GOTO 120
160 T= FNF(X1)*FNF(X2)
170 IF T<0 THEN 200
180 PRINT"mesmo signo"
190 GOTO 120
200 FOR J=1 TO 90
210 X3=(X1+X2)/2
220 IF ABS(FNF (X3))< .000001 THEN 280
230 IF FNF (X3)*FNF (X2)<0 THEN 260
240 X2=(X1+X2)/2
250 GOTO 270
260 X1=(X1+X2)/2
270 NEXT J
280 AR=N*VOP^(2/3)
290 AE=.765*AR
300 F=(N*VOP/X3)*60
310 RES=3
320 V=RES*DEN*AE/N
330 HP=(DEN*V/745.7)*AE
340 P=F/HP
350 PRINT X3,N*VOP,F,P,HP
360 PRINT V
370 NEXT N

```

```

10 REM Programa para ampliação a escala para qualquer remoção, número de
20 REM reator eletrolítico para tratamento de efluentes de refinaria de petróleo
30 REM dispersão e vazão industrial em base a densidade de corrente de um
40 PRINT "Metodo Desenho na base do NRS limite =1.2 E-05"
50 PRINT "Que Remoção (X)": INPUT R
60 C=(100-R)/100
70 PRINT "Valores para uma remoção na DQD de";R"%"
80 PRINT "Qual número de Dispersão=": INPUT D
90 PRINT "com um número de Dispersão=";D
100 PRINT "Que Vazão (m3/h)": INPUT FOP1
110 FIND=FOP1/3600
120 PRINT
130 PRINT "Vazão industrial(m3/h)=",FOP1
140 PRINT
150 FOR DEN=10 TO 120 STEP 10
160 VOP=8.000001E-03
170 B=1/D
180 DEF FN F(X)=C-EXP(-.0069*(DEN^.5916)*X)
190 DEF FN F(X)=C-(((4*((1+4*(.005*(DEN)^.61528)*X*D)^.5)*EXP(B/2))/(((1+(1+4*(.0
05*(DEN)^.61528)*X*D)^.5)^2)*(EXP(((1+4*(.005*(DEN)^.61528)*X*D)^.5)*B/2))-((1-(
1+4*(.005*(DEN)^.61528)*X*D)^.5)^2)*EXP(-((1+4*(.005*(DEN)^.61528)*X*D)^.5)*B/2)
))
200 X1=-.01
210 X2=150
220 GOTO 240
230 PRINT "valor muito alto ": GOTO 200
240 T= FNF(X1)*FNF(X2)
250 IF T<0 THEN 280
260 PRINT "mesmo signo"
270 GOTO 200
280 FOR J=1 TO 90
290 X3=(X1+X2)/2
300 IF ABS(FNF(X3))<.000001 THEN 370
310 IF FNF(X3)*FNF(X2)<0 THEN 340
320 X2=(X1+X2)/2
330 GOTO 350
340 X1=(X1+X2)/2
350 NEXT J
360 PRINT
370 AR=VOP^(2/3)
380 AE=.765*AR
390 RES=3
400 V=DEN*AE*RES
410 F=(VOP/X3)*60
420 F1=VOP/(X3*60)
430 HP=(DEN*V/745.7)*AE
440 HP1=DEN*V*AE
450 P=F/HP
460 P1=F1/HP1
470 VEL=F1/AR
480 NRS=VEL/DEN
490 FP=(1/P1)/(1000*(VEL^3))
500 NP=HP1/(1000*(VEL^3)*AE)
510 REM Calculo Industrial
520 NRSLIM=.00144/120
530 VELCAL= NRSLIM*DEN
540 ARCAL=FIND/VELCAL
550 VOPC= FOP1*X3/60
560 HAL=VOPC/ARCAL
570 PCAL=DEN*V*ARCAL*.765/745.7
580 RVP= FOP1/PCAL
590 RPU=1/RVP
600 PRINT "Tempo(min)", "Den. (A/m2)", "Potencia(HF)", "(m3/h HF)", "(HF/Cm3/h3)"
610 PRINT X3,DEN,PCAL,RVP,RPU
620 PRINT

```

```
630 PRINT "Vel.Liq.(m/s)","area reat","Area elet","altura(m)","Volts"  
640 PRINT VELCAL,ARCAL,ARCAL*.765,HAL,V  
650 PRINT  
660 PRINT  
670 NEXT DEN  
680 END
```

CÁLCULO DA RELAÇÃO EFICIÊNCIA DE COLETA E RAIOS DA BOLHA
(η / r_b) E CÁLCULO DA QUANTIDADE DE HIDROGÊNIO E FERRO
LIBERADO NA ELETRÓLISE .

a) Relação η / r_b :

Fez-se o cálculo baseado nas equações (1.9), da Revisão Bibliográfica e (3.7) da seção de Resultados e Discussão. Da equação (1.9) sabe-se que a constante de velocidade de remoção de DQO é:

$$k = \left[\frac{\eta \cdot 3 \cdot R_g \cdot T \cdot I}{r_b \cdot 8 \cdot F \cdot a \cdot A_e \cdot P} \right] \quad (A35)$$

e dos resultados sabemos a que a constante de velocidade k é dada pela equação (3.7) que é:

$$k = 0,005 \delta^{0,61528} \quad (3.7)$$

sabemos que

$$I = \delta A_e \quad (A36)$$

onde A_e é a área do eletrodo que é:

$$A_e = A_a 0,765 \quad (A37)$$

substituindo (A37) em (A36) temos:

$$I = \delta A_a 0,765 \quad (A38)$$

substituindo (A38) em (A35) e igualando com (3.7) obtemos:

$$\left[\frac{\eta 3 R_g T \delta A_a 0,765}{r_b 8 F_a A_a P} \right] = 0,005 \delta^{0,61528}$$

ou

$$\left[\frac{\eta 3 R_g T \delta 0,765}{r_b 8 F_a P} \right] = 0,005 \delta^{0,61528} \quad (A39)$$

rearrumando obtem-se a relação η / r_b :

$$\eta / r_b = 0,005 \delta^{-0,38472} \left[\frac{8 F_a P}{3 R_g T 0,765} \right] \quad (A40)$$

A equação (A40) foi substituída na equação (1.9) da Revisão Bibliográfica, para obter as diferentes remoções da DQO para diferentes densidades de corrente e tempo.

b) Cálculo do Ferro e do Hidrogênio liberado:

O ferro liberado foi calculado com a seguinte equação:

$$Fe = \frac{M \delta Ae}{n Fa} \quad (g/s) \quad (A41)$$

onde

M = peso molecular do ferro = 55,84

n = eletrons tranferidos = 2

O hidrogênio calculou-se com a seguinte equação:

$$V_H = \frac{\delta Ae Rg T}{n Fa P} \quad (m^3/s) \quad (A42)$$

onde

V_H = volume de hidrogênio liberado

n = número de eletrons tranferidos = 2

ANÁLISE DIMENSIONAL SEGUNDO O MÉTODO PI BUCKINGHAM PARA
OBTENÇÃO DO N^ol.

Considerou-se que a remoção da DQO (r_{DQO}) é função dos seguintes parâmetros:

- a) densidade de corrente = δ (C L⁻² T⁻¹)
- b) campo elétrico = E (M L T⁻² C⁻¹)
- c) densidade do líquido = ρ (M L⁻³)
- d) constante de Faraday = Fa (C M⁻¹)
- e) aceleração da gravidade = g (L T⁻²)
- f) velocidade do líquido = v (L T⁻¹)
- g) altura do líquido = hl (L)
- h) tensão superficial do líquido = σ (M T⁻²)
- i) viscosidade do líquido = μ (M L⁻¹ T⁻¹)

A relação entre estes parâmetros e a remoção da DQO, r_{DQO}, pode ser dada pela seguinte função:

$$r_{DQO} = \mathcal{F} (\delta, E, \rho, Fa, g, v, hl, \mu, \sigma) \quad (A43)$$

As dimensões primitivas são 4 :

M = massa

L = comprimento

T = tempo

C = Coulomb

as variáveis repetidas e suas dimensões são :

$$\delta \text{ hl } \rho \nu = (C L^{-2} T^{-1}) (L) (M L^{-3}) (L T^{-1}) \quad (A44)$$

o produto das dimensões destas variáveis é diferente de 1, o que é necessário para efetuar a análise dimensional.

Para obtenção do número de eletrólise N_{el} , foi substituída a constante de Faraday Fa ($C M^{-1}$) da seguinte forma:

$$N_{el} = (C L^{-2} T^{-1})^a (L)^b (M L^{-3})^c (L T^{-1})^d (C M^{-1}) \quad [A45]$$

pele método de análise dimensional temos :

$$N_{el} = (M^0 L^0 T^0 C^0) \quad (A46)$$

resolvendo as equações simultaneas para obter os valores dos coeficientes de (A45) e cumprir com a condição da equação (A46) obtemos:

$$N_{el} = \frac{\rho \nu Fa}{\delta} \quad (A47)$$

Nesta análise dimensional obtêm-se cinco números adimensionais, uma vez que:

$$\begin{aligned} N\pi &= \text{número de variáveis} - \text{número variáveis repetidas} \\ &= 9 - 4 = 5 \end{aligned}$$

onde

$N\pi$ = números adimensionais

Os outros quatro números obtidos pelo mesmo método são :

$$Re = \frac{hl \rho v}{\mu} \quad (A48)$$

$$We = \frac{hl \rho v^2}{\sigma} \quad (A49)$$

$$Fr = \frac{v^2}{hl g} \quad (A50)$$

$$Np = \frac{\delta E hl}{\rho v^3} \quad (A51)$$

onde; número de Reynolds (Re), de Webber (We), de Froude (Fr) e um número que foi denominado de N_p (número de potência para eletrólise).

BALANÇO DE FORÇAS SOBRE A BOLHA DE GÁS (HIDROGÊNIO).

Equação de balanço de forças:

Força de arraste + força de empuxo + força gravitacional = 0

(A52)

Substituindo o valor das forças na equação (A52) para uma partícula esférica, de diâmetro D_b , movendo-se em sentido contrário ao da gravidade temos:

$$-\frac{\pi D_b^2}{4} C_d \rho \frac{(v - v_g)^2}{2} + \frac{\pi D_b^3}{6} \varepsilon \rho - \frac{\pi D_b^3}{6} \varepsilon \rho_g$$

(A53)

onde:

D_b = diâmetro da bolha de gás

C_d = coeficiente de arraste

ρ = densidade do líquido (água)

ρ_g = densidade do gás (hidrogênio)

v = velocidade do líquido

v_g = velocidade do gás

g = aceleração da gravidade

rearrumando (A53) temos:

$$v - v_g = \left\{ \frac{4 \ g \ D_b (\rho_g - \rho)}{3 \ \rho \ C_d} \right\}^{1/2} \quad (A54)$$

onde:

$$v - v_g = \text{velocidade relativa.}$$

para $v_g = 0$, isto é, quando a bolha de gás está parada e isolando C_d de (A54) obtemos:

$$C_d = \frac{4 \ g \ D_b (\rho_b - \rho)}{3 \ \rho \ v^2} \quad (A55)$$

por outro lado sabe-se que o Reynolds para a bolha é :

$$Re_b = \frac{v \ D_b \ \rho}{\mu} \quad (A56)$$

onde

$$\mu = \text{viscosidade do líquido (água)}$$

Com as equações (A55) e (A56) calculou-se a v (velocidade do líquido) para manter a bolha de gás parada. Para este cálculo usou-se o gráfico de C_d contra Re_b (Bird, 1960 e Sissom, 1972), por método iterativo. Para os cálculos usaram-se as propriedades da água (densidade e viscosidade) como as propriedades do fluido. As propriedades do gás foram as do hidrogênio e o diâmetro da bolha (D_b) usado foi de $100\mu\text{m}$. A temperatura que se tomou para cálculos foi de $\approx 25^\circ\text{C}$. A velocidade do fluido (v), obtida para estas condições, foi de: $121 \times 10^{-3} \text{ m/s}$.