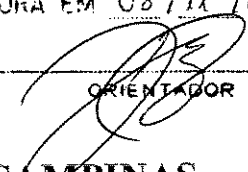


ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR Christiane de Arruda
Rodrigues Ragnini E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 08/11/2001.



ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

Desenvolvimento e Otimização de Reatores com Eletrodos Tridimensionais para Eletrogeração de H₂O₂

Autor: **Christiane de Arruda Rodrigues Ragnini**

Orientador: **Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli**

11/2001

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Desenvolvimento e Otimização de Reatores com Eletrodos Tridimensionais para Eletrogeração de H₂O₂

Autor: Christiane de Arruda Rodrigues Ragnini

Orientador: Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli

Curso: Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Materiais

Tese de doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2001

S.P. - Brasil

Nº CHAMADA T/UNICAMP
R127d

V. EX. 48934
TOMBO 16.837/02
C. D. 7
PREÇO R\$ 14,00
DATA 10/05/02
Nº CPD

CM00167288-4

B ID 239658

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

R127d

Ragnini, Christiane de Arruda Rodrigues

Desenvolvimento e otimização de reatores com
eletrodos tridimensionais para eletrogeração de H_2O_2 /
Christiane de Arruda Rodrigues Ragnini. -- Campinas, SP:
[s.n.], 2001.

Orientador: Rodnei Bertazzoli.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica:

1. Água oxigenada. 2. Água - Oxigênio dissolvido 3.
Células eletrolíticas. 4. Eletrólise. 5. Eletrodo de
carbono. 6. Tecnologia química. 7. Reações químicas I.
Bertazzoli, Rodnei. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

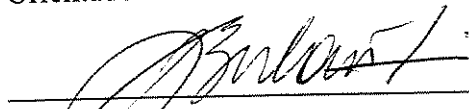
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

Desenvolvimento e Otimização de Reatores com
Eletrodos Tridimensionais para Eletrogeração
de H₂O₂

Autor: Christiane de Arruda Rodrigues Ragnini

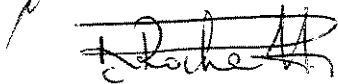
Orientador: Prof. Dr. Rodney Bertazzoli



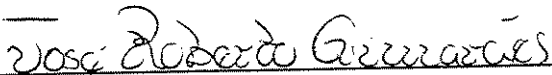
Prof. Dr. Rodney Bertazzoli, Presidente
Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Mecânica - DEMA



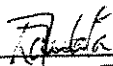
Prof. Dr. José Carlos Gubulin
Universidade Federal de São Carlos – Departamento de Engenharia Química



Prof. Dr. Romeu Cardoso Rocha Filho
Universidade Federal de São Carlos – Departamento de Química



Prof. Dr. José Roberto Guimarães
Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Civil - DSA



Prof. Dr. Lauro Tatsuo Kubota
Universidade Estadual de Campinas – Instituto de Química -DQA

Campinas, 08 de Novembro de 2001

2002-10033

*Aos meus pais, Serafim e Clotilde,
e ao meu marido, Marcelo,
por estarem sempre
presentes na minha vida.*

Agradecimentos

A realização deste trabalho contou com a ajuda de diversas pessoas às quais presto minha homenagem:

Ao Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli pela orientação, aprendizado e sugestões oferecidos no decorrer das atividades desenvolvidas, mostrando assim os caminhos a serem seguidos.

Ao Prof. Dr. José Carlos Gubulin pelas sugestões, críticas e incentivos recebidos. Agradeço também ao Prof. Sérgio Button pela sua colaboração.

Ao pessoal do Laboratório de Engenharia Eletroquímica, LEE, (Mara, Marcos, Rosana, Rosângela, Luis Carlos, Peterson e Ronaldo, além dos estagiários – Eduardo, Felipe e Paulo) e aos “ex” LEE (Paulo César e Êmerson) pelas discussões construtivas e pela amizade, que juntos tornaram a convivência mais alegre e descontraída. Aos amigos Alessandra, Alexandre, Luis Augusto, Francine, Marco e Mazé pelo apoio, incentivo e bons momentos que passamos juntos.

Aos meus pais e irmãos pelo constante apoio nos momentos difíceis, assim como a confiança em mim depositada. Agradeço também ao meu marido, Marcelo, pelo estímulo, carinho e compreensão em todos os momentos , dando forças para a conclusão deste trabalho.

Ao pessoal do DEMA, alunos e funcionários, pela convivência com muito bom humor, em especial aos técnicos Setembrino, Gatamorta e Marcelo.

À CAPES pela bolsa de doutoramento concedida e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, pelo financiamento deste projeto de pesquisa.

A todos os que contribuíram, direta ou indiretamente, para a conclusão deste trabalho.

*“Dois são os testes mais duros no
caminho da vida: a paciência para esperar o
momento certo, e a coragem de não se
decepcionar com o que se encontra.”*

Resumo

RAGNINI, Christiane de Arruda Rodrigues, *Desenvolvimento e otimização de reatores com eletrodos tridimensionais para eletrogeração de H_2O_2* , Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2001. 130 p. Tese de Doutorado.

Este trabalho apresenta o estudo de um processo para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio. Foram usadas duas configurações de reatores eletroquímicos com eletrodos tridimensionais tipo esponja, e o processo de eletrossíntese do composto oxidante foi otimizado com relação ao potencial aplicado, vazão do eletrólito, e uso de promotores de turbulência.

Inicialmente, foi feito um estudo da cinética de dissolução de oxigênio nas soluções usadas como eletrólito suporte. O eletrólito suporte selecionado foi Na_2SO_4 0,5 M, pH 10, onde observou-se uma velocidade de transferência de massa para a fase líquida ($k_L a_e$) de $0,0037 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$, correspondente a uma constante de velocidade de dissolução do oxigênio de $0,116 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Devido à baixa solubilidade do oxigênio, o processo de eletrogeração de peróxido mostrou-se um processo controlado por transporte de massa com baixos valores de corrente limite. Para viabilizar o processo de eletrossíntese, utilizou-se eletrodos tridimensionais de carbono vítreo reticulado, que apresentou a vantagem de separar os processos de produção da água e do peróxido de hidrogênio em 1 V. O potencial de $-1,3 \text{ V vs. Ag/AgI}$ mostrou-se como o mais indicado para a realização dos experimentos a potencial constante.

A comparação do processo de geração de peróxido de hidrogênio em reatores eletroquímicos de fluxo paralelo e transversal mostrou que o primeiro apresentou uma maior eficiência. Porém, a introdução de diferentes tipos de promotores de turbulência mostrou-se

bastante eficiente no aumento do coeficiente de transporte de massa para o reator de fluxo transversal para toda a faixa de velocidade avaliada. Nesse caso, observou-se um aumento de aproximadamente 20% na velocidade de produção de H_2O_2 e o reator de fluxo transversal passa a superar o reator de fluxo paralelo.

A melhor configuração obtida para o reator de fluxo paralelo para a geração de peróxido de hidrogênio foi: a) potencial aplicado de $-1,3 \text{ V vs. Ag/AgI}$, b) distância anodo/catodo de $1,5 \text{ cm}$, c) velocidade linear do fluido de $9,3 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$, correspondente a uma vazão de 750 L h^{-1} , e d) o emprego do promotor de turbulência tipo C. Nesta condição, o coeficiente de transporte de massa foi de $3,4 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$, a constante de velocidade de eletrogeração de peróxido de hidrogênio foi de $26 \mu\text{g L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, o consumo energético de aproximadamente $5,0 \text{ kWh kg}^{-1}$ e a eficiência de corrente foi de 80 %. Para o reator de fluxo transversal, a condição ideal de operação foi: a) potencial aplicado de $-1,3 \text{ V vs. Ag/AgI}$, b) distância entre o anodo e catodo de $0,5 \text{ cm}$, c) velocidade linear do fluido de $6,79 \cdot 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$, e d) o emprego do promotor de turbulência tipo B. Nesta condição, o coeficiente de transporte de massa foi superior a $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$, a constante de velocidade de eletrogeração de peróxido de hidrogênio foi de $40 \mu\text{g L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, o consumo energético foi de $4,5 \text{ kWh kg}^{-1}$ e a eficiência de corrente, de 82%.

Como experimentos finais, procedeu-se um estudo da degradação do corante reativo preto remazol. A comparação entre os reatores, nas condições otimizadas acima descritas, demonstrou um desempenho melhor para o reator de fluxo transversal, comprovado também pelos resultados obtidos no tratamento do corante preto remazol. Nesse caso obteve-se uma remoção superior a 90% da coloração no reator de fluxo transversal após 240 minutos de tratamento, atingindo níveis de absorbância abaixo do padrão permitido para descarte. O processo de descoloração na presença de radiação UV mostrou ser consideravelmente melhor que na ausência desta. Reduções de quase 100% da coloração do corante preto remazol foram alcançadas com 45 minutos de tratamento, com níveis de absorbância abaixo do permitido.

Palavras chaves: Peróxido de hidrogênio, eletrorredução de oxigênio, eletrodo tridimensional, reator eletroquímico.

Abstract

RAGNINI, Christiane de Arruda Rodrigues, *Construction and optimization of reactors with three-dimensional eletrodes to hydrogen peroxide electrogeneration*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2001. 130 p. Tese de Doutorado

This work reports a study on a process for the electrogeneration of hydrogen peroxide. Two types of electrochemical reactors, using three-dimensional porous electrodes, with a reticulated structure, were used. In both systems the performance the reactors, during the hydrogen peroxide production was investigated, as a function of applied potential, flow rate and the use of different types of turbulence promoters.

Initially, a kinetic study of oxygen dissolution in some aqueous solutions, which can be used as support electrolyte, was carried out. A solution of 0,5M Na₂ SO₄, pH 10, was chosen as electrolyte. In this case, the rate constant for mass transfer to liquid phase ($k_L a_e$) was 0,0037 m⁻¹ s⁻¹, which corresponds to a oxygen dissolution rate of 0,116 μmol L⁻¹ s⁻¹. In view of the low solubility of oxygen, the hydrogen peroxide electrogeneration process showed to be a mass transport controlled process which exhibits low values of limiting currents. Then, a three-dimensional reticulated vitreous carbon electrode was used to become viable the oxygen electroreduction process. Results showed that the hydrogen peroxide formation and its decomposition to water are separated by 1V on the vitreous carbon surface. The potential of -1,3V vs. Ag/AgI was the more appropriated potential for constant potential experiments.

Hydrogen peroxide electrogeneration process was carried out for two reactor configurations: flow-through and flow-by. Mass transfer coefficients were greater for the flow-through configuration than for the flow-by configuration. However, with an introduction of turbulence promoters, an increasing of the mass transport coefficient, for flow-by mode, was observed. In this case, 20% increasing was observed and then the flow-by mode became more efficient than the flow-through mode.

The characteristics of the best configuration for flow-through mode for the generation of hydrogen peroxide were: a) applied potential of -1,3 V vs. A/AgI, b) anode/cathode distance of 1,5 cm, c) linear velocity of $9,3 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$, which corresponds to flow rate of 750 L h^{-1} , and d) the use of turbulence promoter of type C. In this condition, the mass transport efficient was $3,4 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$, the constant of hydrogen peroxide electrogeneration rate was $26 \mu\text{g L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, the energetic consumption was approximately $5,0 \text{ kWh kg}^{-1}$ and the current efficient was 80%. For the flow-by mode, the best operation condition were: a) applied potential of -1,3 V vs. A/AgI, b) anode/cathode distance of 0,5 cm, c) linear velocity of $6,79 \cdot 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$, which corresponds to flow rate of 550 L h^{-1} , and d) the use of turbulence promoter of type B. In this condition, the mass transport efficient was $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$, the constant of hydrogen peroxide electrogeneration rate was $40 \mu\text{g L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, the energetic consumption was approximately $4,5 \text{ kWh kg}^{-1}$ and the current efficient was 82%.

In a series of final experiments the efficiency of the cell reactors was followed during textile dye solution degradation. During the experiments using remazol black, at the optimized conditions, the flow-by configuration showed better performance. A textile dye degradation greater than 90% was observed for 240 min of treatment time. The discoloration process, when UV irradiation was used, showed to be considerably faster. In this case 100% of dye degradation was observed in 45 minutes. During these experiments, hydrogen peroxide remaining in the solution was also followed.

Key words: Hydrogen peroxide, electroreduction of oxygen, three-dimensional electrode, electrochemical reactor.

Índice

Lista de figuras	v
Lista de tabelas	xiii
Nomenclatura	xv

Capítulo 1

Introdução	1
1.1 - Eletrogeração de peróxido de hidrogênio – Um processo controlado por transporte de massa	4
1.2 - Processos de tratamento de soluções contaminadas usando peróxido de hidrogênio	6
1.3 - Objetivos do trabalho	10

Capítulo 2

Revisão bibliográfica	12
2.1 – Eletrogeração <i>in situ</i> de peróxido de hidrogênio	12

2.2 – Reatores eletroquímicos para processos controlados por transporte de massa	15
2.2.1 – Eletrodos tridimensionais porosos	18
2.2.2 - Reatores eletroquímicos com promotores de turbulência	24

Capítulo 3

Materiais e Métodos	30
3.1 – Experimentos de bancada	30
3.2 – Reatores eletroquímicos – escala piloto	32
3.3 – Descoloração do corante reativo preto remazol	41

Capítulo 4

Resultados e Discussão	44
4.1 – Cinética de dissolução de oxigênio em diferentes soluções aquosas	44
4.2 – Estudo da redução do oxigênio sobre carbono vítreo	47
4.3 – Eletrogeração de peróxido de hidrogênio em célula de fluxo paralelo e outra de fluxo transversal	51
4.3.1 – Célula de fluxo paralelo	51
4.3.1.1 – Seleção do potencial de trabalho	51
4.3.1.2 – Estudo da influência da velocidade linear do fluido	56
4.3.1.3 - Consumo energético e eficiência de corrente	58
4.3.1.4 - Determinação dos coeficientes de transporte de massa em função dos parâmetros operacionais	60
4.3.1.5 - Desempenho de promotores de turbulência na produção de peróxido de hidrogênio	67
4.3.1.6 – Distância anodo/catodo	72

4.3.1.7 – Comentários finais sobre o reator de fluxo paralelo	72
4.3.2 – Célula de fluxo transversal	72
4.3.2.1 - Estudo da influência da velocidade linear do fluido	74
4.3.2.2 - Consumo energético e eficiência de corrente	76
4.3.2.3 - Desempenho de promotores de turbulência na produção de peróxido de hidrogênio	77
4.3.2.4 - Correlações adimensionais de transporte de massa	84
4.3.2.5 – Distância anodo/catodo	88
4.3.2.6 – Comentários finais sobre o reator de fluxo transversal	89
4.3.3 – Comparações entre os reatores de fluxo paralelo e transversal investigados	89
4.4 – Degradação de corantes reativos usando peróxido de hidrogênio eletrogerado	93
4.4.1 – Estudos preliminares do corante preto remazol	93
4.4.2 – Reações de formação de radicais e íons oxidantes a partir do peróxido de hidrogênio em meio alcalino	96
4.4.3 – Estudo da degradação do corante preto remazol via peróxido de hidrogênio eletrogerado <i>in situ</i> nos reator de fluxo paralelo e fluxo transversal	99
4.4.4 – Estudo da degradação do corante preto remazol através da fotólise do peróxido de hidrogênio eletrogerado <i>in situ</i>	107
4.4.5 - Comparação dos tratamentos do corante reativo preto remazol: com e sem radiação	113

Capítulo 5

Conclusões	115
------------------	-----

Referências Bibliográficas

Referências Bibliográficas	118
----------------------------------	-----

Anexo A

A.1 - Preparação do eletrodo de referência Ag/AgI	128
A.2 - Teste do eletrodo de Ag/AgI	129

Lista de Figuras

Figura 2.1. Esquema de classificação baseado nos princípios de engenharia: (a) e (b) reatores de batelada, (c) e (d) reatores contínuos, (a) e (c) reatores com agitação, (b) e (d) reatores com reciclo.	16
Figura 2.2. Características do fluxo do eletrólito na célula eletrolítica: (a) fluxo paralelo e (b) fluxo transversal. A = anodo, C = alimentador de corrente.	17
Figura 2.3 Esponja metálica de níquel - Recemat [®] [66], com aumento de 500X.	19
Figura 2.4. Esponja de nióbio reciclado [70].	20
Figura 2.5. Tecido de fibra de carbono, com aumento de 1000X [12].	21
Figura 2.6. Ilustração fotográfica do eletrodo de carbono vítreo reticulado na seguintes porosidades: (a) 10, (b) 45, (c) 60 e (d) 100 ppi [73].	23
Figura 2.7. Relação entre a área específica e a porosidade das esponjas metálicas e CVR [73]	23
Figura 2.8. Promotores de turbulência, em material plástico.	25
Figura 2.9. Parâmetros e orientações característicos do material expandido.	25

Figura 3.1. Representação esquemática de uma célula de dois compartimentos onde foram acomodados, além do eletrodo de trabalho de carbono vítreo, o eletrodo de referência de Ag/AgI e o contra-eletrodo de platina, conforme indicado na figura.	32
Figura 3.2. Visão expandida do reator eletroquímico de fluxo paralelo empregado na eletrogeração de peróxido de hidrogênio composto por: (1) placas de fechamento em acrílico, (2) anodos DSA®, (3) compartimentos anódicos, (4) membranas catiônicas Nafion® 417, (5) compartimentos catódicos e (6) placa central com CVR.	33
Figura 3.3. Foto ilustrativa das placas centrais de acrílico, contendo o carbono vítreo reticulado de 80 ppi, dos reatores de (a) fluxo paralelo e (b) fluxo transversal. Destaque do posicionamento do eletrodo de semi-referência de Ag/AgI na placa central do reator de fluxo transversal.	34
Figura 3.4. Representação esquemática da circulação do anólito e católito no interior dos reatores eletroquímicos de fluxo: (a) paralelo e (b) transversal.	35
Figura 3.5. Imagem fotográfica da unidade experimental, destacando o reator eletroquímico (1), os reservatórios de PVC (2), as bombas centrífugas (3) e os rotâmetros (4). Observa-se também as válvulas reguladoras de vazão e do “by-pass”.	37
Figura 3.6. Imagem fotográfica do sistema de refrigeração composta por um trocador de calor cilíndrico (1), uma unidade de refrigeração (2), uma bomba centrífuga (3), um reservatório plástico (4) e um termostato (5). Visualiza-se também o cilindro de oxigênio, juntamente com a válvula reguladora de pressão do gás (6) e o computador conectado ao potenciostato PGSTAT20 e ao BOOSTER-10A (situado na parte inferior) (7).	38
Figura 3.7. Promotores de turbulência avaliados neste estudo nos reatores de fluxo paralelo e fluxo transversal. Suas características encontram-se na Tabela 3.1.	39
Figura 4.1. Perfil de concentração de oxigênio dissolvido em função do tempo de borbulhamento, nas soluções descritas. Detalhe: Linearização das curvas de concentração para determinação das constantes de velocidade de dissolução.	45
Figura 4.2. (a) Curvas potencial-corrente obtidas para a redução de oxigênio em eletrodo rotatório de carbono vítreo ($A = 0,12 \text{ cm}^2$). Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} . Solução Na_2SO_4 0,5 M, pH 10. (b) Gráfico de Levich utilizando as correntes limites do primeiro e do segundo processo.	49

Figura 4.3. Curvas potencial-corrente obtidas para a redução de oxigênio em eletrodo rotatório de carbono vítreo reticulado de 45 ppi e área de 27 cm ² . Velocidade de varredura de 5 mV s ⁻¹	50
Figura 4.4. Curvas potencial-corrente obtidas para a redução de oxigênio sobre CVR de 80 ppi na célula de fluxo paralelo da Figura 3.4 (a), para as vazões descritas na figura. Solução: Na ₂ SO ₄ 0,5M, pH 10. Velocidade varredura: 50 mV s ⁻¹	52
Figura 4.5. Perfis (a) de concentração de peróxido de hidrogênio e (b) de corrente em função do tempo de eletrólise para valores de potencial identificados no gráfico. Velocidade linear do fluido: 6,2.10 ⁻³ m s ⁻¹ . Solução: Na ₂ SO ₄ 0,5M, pH 10, saturada com O ₂	54
Figura 4.6. Comportamento da constante média de velocidade de formação do peróxido de hidrogênio (k _v) em função do potencial aplicado na eletrogeração de peróxido de hidrogênio sobre CVR no reator de fluxo paralelo da Figura 3.4 (a). Dados operacionais da Figura 4.5.	55
Figura 4.7. Gráfico da eficiência catódica em função do potencial aplicado na eletrogeração de peróxido de hidrogênio sobre um catodo de CVR numa célula de fluxo paralelo da Figura 3.4 (a). Dados operacionais da Figura 4.5.	55
Figura 4.8. Perfis (a) da concentração de peróxido de hidrogênio eletrogerado e (b) da corrente, sobre carbono vítreo reticulado de 80 ppi para as vazões indicadas, em função do tempo de eletrólise. Solução: Na ₂ SO ₄ 0,5 M, pH 10, saturada com O ₂ . Potencial aplicado: -1,3 V vs. Ag/AgI. Reator de fluxo paralelo da Figura 3.4 (a).	57
Figura 4.9. Gráfico do comportamento do constante média de velocidade de formação de peróxido de hidrogênio (k _v) em relação a velocidade linear do fluido. Dados operacionais da Figura 4.8. Reator de fluxo paralelo da Figura 3.4 (a).	58
Figura 4.10 Gráfico do comportamento da eficiência de corrente e consumo energético em função da velocidade do fluido. Potencial aplicado: -1,3 V vs. Ag/AgI. Solução: Na ₂ SO ₄ 0,5 M, pH 10, saturada com O ₂ . Reator de fluxo paralelo da Figura 3.4 (a).	59
Figura 4.11 – Coeficiente de transporte de massa em função da velocidade linear do fluido.	63
Figura 4.12. Correlações de transporte de massa em números adimensionais (Sh/Sc ^{1/3} vs. Re) para o reator em estudo, sem promotores de turbulência, e sua comparação com outras	

correlações apresentadas na literatura. 1. ElectroSynCell - eletrodo plano, equação 4.20; 2. ElectroSynCell - eletrodo de metal expandido, equação 4.21; 3. Reator filtro prensa pequeno – eletrodo plano, equação 4.22; 4. Fluxo laminar bem definido, equação 4.23 com $Le = 0,1$; 5. Electrolisador FM01-LC – eletrodo plano de Ni, equação 4.24; 6. Fluxo turbulento bem definido, equação 4.25 com $Le = 0,1$; 7. Electrolisador FM01-LC – eletrodo de carbono, equação 4.26; 8. Reator de fluxo transversal – catodo de CVR, equação 4.27; 9. Reator de fluxo paralelo pequeno – esponja de Nb, equação 4.28; 10. Reator de fluxo paralelo – catodo de CVR, equação 4.29; 11. Reator piloto de fluxo paralelo – catodo de CVR-80 ppi usado neste estudo, equação 4.19. 64

Figura 4.13. Curvas potencial-corrente obtidas para a eletrogeração de H_2O_2 sobre CVR numa célula de fluxo paralelo, na presença e ausência de promotores de turbulência, para as velocidades lineares de: (a) $3,1 \cdot 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$ e (b) $6,2 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$. Potencial aplicado: $-1,3 \text{ V vs. Ag/AgI}$. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} . Solução: Na_2SO_4 0,5 M, pH10. 68

Figura 4.14. Perfis da concentração de peróxido de hidrogênio e da corrente aplicada nas velocidades de (a) $3,1 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ e (b) $6,2 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ para vários tipos de promotores de turbulência. Potencial aplicado: $-1,3 \text{ V vs. Ag/AgI}$. Reator de fluxo paralelo da Figura 3.4 (a). Solução: Na_2SO_4 0,5 M, pH10, saturada com O_2 70

Figura 4.15. Variação de k_m com v para o canal vazio (■) e com os seguintes promotores de turbulência: (●) promotor A, (▲) promotor B e (▼) promotor C, no potencial de $-1,3 \text{ V vs. Ag/AgI}$. Dados calculados a partir da Figura 4.13 e equação 4.17. 71

Figura 4.16. Curvas potencial-corrente obtidas para a redução de oxigênio sobre CVR em uma célula de fluxo transversal (Figura 3.4 (b)) para as vazões descritas na figura. Solução: Na_2SO_4 0,5 M, pH10, saturada com O_2 . Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} 73

Figura 4.17. Perfis de concentração de peróxido de hidrogênio (a) e de corrente (b) em função do tempo de eletrólise para valores de vazão identificados no gráfico. Solução: Na_2SO_4 0,5 M, pH 10, saturada com oxigênio dissolvido. Potencial: $-1,3 \text{ V vs. Ag/AgI}$. Reator de fluxo transversal da Figura 3.4 (b). 75

Figura 4.18. Comportamento da constante média de velocidade de formação de peróxido de hidrogênio em função da velocidade linear do fluido. Reator de fluxo transversal da Figura 4.3 (b). Dados operacionais da Figura 4.17. 76

- Figura 4.19. Eficiência de corrente e consumo energético em relação a velocidade do fluido, para a produção de peróxido de hidrogênio. Solução: Na_2SO_4 0,5M, pH 10, saturada com oxigênio dissolvido. Reator de fluxo transversal da Figura 3.4 (b). 77
- Figura 4.20. Curvas potencial-corrente obtidas para os promotores: **C** (a), **A** (b) e **B** (c) nas vazões de 90 L h^{-1} (—), 140 L h^{-1} (-----), 280 L h^{-1} (.....), 410 L h^{-1} (-·-·-·-) e 550 L h^{-1} (·-·-·). Reator da Figura 4.3 (b). Solução: Na_2SO_4 0,5M, pH 10, com O_2 . Vel. varr.: 50 mV s^{-1} 79
- Figura 4.21. Comparação das curvas potencial-corrente para o canal sem promotor (—) e com os promotores: **C** (-----), **A** (.....) e **B** (-·-·-·-) para as vazões descritas nos gráficos. Reator de fluxo transversal da Figura 4.3 (b). Solução: Na_2SO_4 0,5M, pH 10, saturada com O_2 . Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} 80
- Figura 4.22. Variação de k_m com v para o canal vazio (■) e com os seguintes promotores de turbulência: (●) promotor C, (▲) promotor A e (▼) promotor B no potencial de $-1,3 \text{ V vs. Ag/AgI}$. Dados calculados a partir das Figuras 4.20 e 4.16. e equação 4.17. 81
- Figura 4.23. Fator de aumento de transporte de massa em função da velocidade linear do fluido para os promotores de turbulência descritos na figura. 83
- Figura 4.24. Correlações de transporte de massa em números adimensionais ($\text{Sh}/\text{Sc}^{1/3}$ vs. Re) para o reator em estudo, com e sem promotores de turbulência, e sua comparação com outras correlações encontradas na literatura. 1. ElectroSynCell - eletrodo plano, equação 4.20; 2. ElectroSynCell - eletrodo plano/com promotor, equação 4.35; 3. ElectroSynCell - eletrodo de metal expandido, equação 4.21; 4. ElectroSynCell - eletrodo de metal expandido/com promotor, equação 4.36; 5. Fluxo laminar bem definido, equação 4.23 com $\text{Le} = 5,5$; 6. Fluxo turbulento bem definido, equação 4.25 com $\text{Le} = 5,5$; 7. Electrolisador FM01-LC – eletrodo de carbono, equação 4.26; 8. Electrolisador FM01-LC – eletrodo de carbono/com promotor, equação 4.37; 9. FM01-LC electrolyser – eletrodo plano de Ni, equação 4.24; 10. FM01-LC electrolyser – eletrodo plano de Ni, equação 4.38; 11. Reator piloto de fluxo transversal – catodo de CVR-80 ppi usado neste estudo, equação 4.31; 12. Reator de fluxo transversal deste estudo com promotor B – CVR de 80 ppi, equação 4.33. Todos os promotores foram usados na orientação Dc. 85

Figura 4.25. Perfis de concentração de peróxido de hidrogênio em relação ao tempo de eletrólise para: vazões de (■) 410 L h^{-1} e (●) 550 L h^{-1} , sem promotor; vazão de (▲) 410 L h^{-1} , com promotor B e vazão (▼) 410 L h^{-1} , com promotor B e distância anodo/catodo igual a $0,5 \text{ cm}$. Solução: $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, pH 10, saturada com O_2 . Reator de fluxo transversal da Figura 3.4 (b).	88
Figura 4.26. Perfis de concentração de peróxido de hidrogênio em relação ao tempo de eletrólise para o reator de fluxo: (—) paralelo e (- - -) transversal, sem promotor, e distância anodo/catodo de $1,5 \text{ cm}$ em ordem crescente de velocidades apresentadas nas Figura 4.8 e 4.17, respectivamente; e para de (·-·-·) reator de fluxo transversal com velocidade de $5,09 \cdot 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$, com promotor B e distância anodo/catodo igual a $0,5 \text{ cm}$. Solução: Na_2SO_4 $0,5 \text{ M}$, pH 10, saturada com O_2 . Reatores de fluxo da Figura 3.4 (a) e (b).	90
Figura 4.27. Variação de k_m com a velocidade do fluido para reatores de fluxo paralelo e transversal, sem e com promotor de turbulência, conforme indicado, no potencial de $-1,3 \text{ V vs. Ag/AgI}$. Dados obtidos das Figuras 4.15 e 4.22.	91
Figura 4.28. Comparação entre o consumo energético e a eficiência de corrente na eletrogeração de peróxido de hidrogênio dos reatores de fluxo (—) paralelo e (- - -) transversal, sem promotor de turbulência e distância anodo/catodo de $1,5 \text{ cm}$	92
Figura 4.29. Estrutura molecular do corante preto remazol.	94
Figura 4.30. Espectro de absorção do corante preto remazol.	94
Figura 4.31. Voltamogramas obtidos sobre um eletrodo de disco rotatório de carbono vítreo monolítico. Solução: sulfato de sódio $0,5 \text{ M}$, pH 10, saturada com nitrogênio, com e sem a presença de 15 mg L^{-1} do corante preto remazol, conforme indicado no gráfico. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} . Velocidades de rotação do eletrodo: 400 rpm	96
Figura 4.32. Diagrama esquemático da formação de radicais hidroxila em meio alcalino.	98
Figura 4.33. Comparação entre os tratamentos eletroquímicos do corante preto remazol nos reatores de fluxo (a) paralelo e (b) transversal em relação ao comportamento (1) da absorbância, em $\lambda = 597 \text{ nm}$, e (2) da concentração de H_2O_2 remanescente durante o experimento; e (3) da absorbância do corante após 180 min de repouso após processamento ou até todo o agente oxidante ser consumido.	100

Figura 4.34. Foto ilustrativa da variação da cor da solução contendo o corante preto remazol para os intervalos de tempo de (a) 24, (b) 84 e (c) 168 horas, depois de efetuado o tratamento eletroquímico no reator de fluxo paralelo.	102
Figura 4.35. Foto ilustrativa da variação da coloração do corante preto remazol para algumas amostras (a) durante o ensaio experimental e (b) 96 horas após o encerramento do tratamento eletroquímico no reator de fluxo transversal.	103
Figura 4.36. Monitoramento da coloração do corante preto remazol por espectroscopia de UV-vis para a amostra com 180 minutos de processamento, durante a eletrólise (0 h) e em intervalos de tempo após o tratamento eletroquímico, conforme indicado no gráfico. Concentração inicial do corante: 15 mg L ⁻¹ . Potencial aplicado: -1,3 V vs. A/AgI. Reator de fluxo paralelo da Figura 3.4 (a). Velocidade linear do fluido: 9,3 10 ⁻³ m s ⁻¹	104
Figura 4.37. Análise espectrofotométrica das amostras identificadas no gráfico comparadas a um padrão definido.	105
Figura 4.38. Análise espectrofotométrica da amostra do corante após 180 minutos de tratamento no reator de fluxo paralelo comparada a um tratamento convencional.	106
Figura 4.39. Comportamento da absorbância em $\lambda = 597$ nm (■) durante o tratamento e (●) após 96 horas de repouso depois do tratamento ou até todo o agente oxidante ser consumido. Concentração inicial do corante preto remazol: 15 mg L ⁻¹ . Solução: Na ₂ SO ₄ 0,5 M, pH 10, saturada com O ₂ . Reator de fluxo transversal da Figura 3.4 (b).	108
Figura 4.40. Concentração de peróxido de hidrogênio: (■) durante o tratamento, e (●) 24 horas e (▲) 96 horas de repouso após o processamento.	108
Figura 4.41. Foto ilustrativa da variação da cor da solução contendo o corante preto remazol durante o ensaio experimental, e sua comparação com a água. Tempo de processamento das amostras indicados na figura. Concentração inicial do corante: 15 mg L ⁻¹ . Processo combinado: UV/H ₂ O ₂ eletrogerado <i>in situ</i> . Reator de fluxo transversal da Figura 3.4 (b).	109
Figura 4.42. Monitoramento da coloração do corante preto remazol por espectroscopia de UV-Vis em intervalos de tempo durante o tratamento, conforme indicado no gráfico. Concentração inicial do corante: 15 mg L ⁻¹ . Potencial aplicado: -1,3 V vs. Ag/AgI. Reator de fluxo transversal da Figura 3.4 (b). Velocidade linear do fluido: 5,09 10 ⁻² m s ⁻¹	110

Figura 4.43. Análises espectrofotométricas das amostras identificadas no gráfico comparadas à de um padrão permitido [92].	111
Figura 4.44. Absorbância do corante preto remazol em função do tempo, em $\lambda = 597$ nm, sob a ação única da luz UV: (■) sem, e (●) com oxigênio. Concentração inicial: 15 mg L^{-1} . Solução: Na_2SO_4 0,5 M, pH 10. Reator de fluxo transversal da Figura 3.4 (b).	112
Figura 4.45. Monitoramento da coloração do corante preto remazol por espectroscopia de UV-Vis em intervalos de tempo durante a ação exclusiva da luz UV, conforme indicado na gráfico. Concentração inicial do corante: 15 mg L^{-1} . Reator de fluxo transversal da Figura 3.4 (b). Velocidade linear do fluido: $5,09 \cdot 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$	113
Figura 4.46. Absorbância do corante preto remazol em função do tempo, em $\lambda = 597$ nm, para os tipos de tratamento indicados na figura. Concentração inicial: 15 mg L^{-1} . Solução: Na_2SO_4 0,5 M, pH 10. Reator de fluxo transversal da Figura 3.4 (b).	114
Figura 4.47. Análise espectrofotométrica das amostras identificadas no gráfico comparadas a um padrão permitido [92].	114
Figura A.1. Esquema de uma célula eletroquímica com dois compartimentos.	129
Figura A.2. Voltamogramas obtidos na caracterização do eletrodo de fio de Ag/AgI. A pequena histerese mostra que o eletrodo pode ser considerado reversível no intervalo de interesse. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} . Intervalo: -0,1 V a 0,1 V vs. PCA.	130
Figura A.3. Voltamogramas obtidos na caracterização do eletrodo de Ag/AgI em forma de placa. A pequena histerese mostra que o eletrodo pode ser considerado reversível no intervalo de interesse. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} . Intervalo: -0,1 V a 0,1 V vs. PCA.	130

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 – Potenciais padrão de redução de alguns agentes oxidantes [48].	7
Tabela 2.1. Propriedades físicas do eletrodo de carbono vítreo reticulado [73].	22
Tabela 3.1 Características dos promotores de turbulência.	39
Tabela 4.1. Constante de velocidade de transferência de massa para a fase líquida e velocidade de dissolução do oxigênio durante o borbulhamento.	46
Tabela 4.2. Dados utilizados para o cálculo dos números adimensionais Re , Sh e Sc .	63
Tabela 4.3. Correlações de transporte de massa em grupos adimensionais para várias configurações de reatores, sem a presença de promotores de turbulência.	65
Tabela 4.4. Coeficiente de transferência de massa entre o fluido e o catodo.	69
Tabela 4.5. Valores das constantes a e b da equação 4.17 na presença dos promotores de turbulência e para o canal do reator vazio, obtidos a partir do gráfico $\log k_m$ vs. $\log v$ da Figura 4.15.	71
Tabela 4.6 Valores das constantes a e b da equação 4.17 para os promotores de turbulência e para o canal do reator vazio, obtidos a partir do gráfico $\log k_m$ vs. $\log v$ da Figura 4.22. Todos os promotores foram usados na orientação Dc.	82

Tabela 4.7. Correlações de transporte de massa em grupos adimensionais para várias configurações de reatores, com a presença de promotores de turbulência. As correlações referentes ao canal vazio encontram-se na Tabela 4.3.	86
--	----

Nomenclatura

A – área do eletrodo (m^2)

a, b – constantes adimensionais

CE – consumo energético (kWh kg^{-1})

CVM – carbono vítreo monolítico

CVR – carbono vítreo reticulado

C_{sat} – concentração de saturação do oxigênio ($\text{mg L}^{-1}\text{s}^{-1}$)

D – coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

ddp – diferença de potencial (V)

DSA[®] - Anodo dimensionalmente estável (“Dimensionally Stable Anodes”)

E – potencial (V)

EC – eficiência de corrente (%)

EDR – eletrodo disco rotatório

F – constante de Faraday (96485 C mol^{-1})

I – corrente elétrica (mA)

i – densidade de corrente (mA cm^{-2})

I_L – corrente limite

k_L – coeficiente de transferência de massa do oxigênio para a fase líquida (s^{-1})
 k_m – coeficiente de transporte de massa ($m\ s^{-1}$)
 k_v – constante média de velocidade de formação de peróxido de hidrogênio ($mg\ L^{-1}\ s^{-1}$)
 L – comprimento característico ou comprimento hidráulico (m)
 Le – número adimensional
 MO_x – representação dos óxidos metálicos na superfície do DSA®
 M_i – massa molar da espécie eletroativa envolvida na reação ($g\ mol^{-1}$)
 n – número de elétrons envolvidos na reação
 OD – oxigênio dissolvido
 $PTFE$ – poli(tetrafluoretileno) (Teflon®)
 ppi – poros por polegada (in)
 Q – carga fornecida ao sistema durante um intervalo de tempo (A s)
 Re – número de Reynolds (adimensional)
 Sh – número de Sherwood (adimensional)
 Sc – número de Schmidt (adimensional)
 S – comprimento do eletrodo (m)
 T – espessura do canal (m)
 TOC – carbono orgânico total
 t – tempo (s)
 U – diferença de potencial (V)
 v – velocidade linear do fluido ($m\ s^{-1}$)
 W – comprimento do canal (m)
 Δm – massa de H_2O_2 produzida (kg)
 Δp – queda de pressão
 ω – velocidade de rotação do EDR (s^{-1})

δ - espessura da camada de difusão (cm)

ν - viscosidade cinemática do eletrólito ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

ρ - densidade do fluido

μ - viscosidade do fluido

γ – fator de aumento do desempenho dos promotores de turbulência (adimensional)

Capítulo 1

Introdução

Como consequência do crescimento da atividade industrial nestas últimas décadas, o meio ambiente global tem sofrido com a constante liberação de contaminantes tóxicos no ar, água e solo. Com a disseminação dos conceitos de preservação ambiental, a demanda por soluções para os problemas relativos ao meio ambiente tem crescido em proporções nunca vistas. Mediante este contexto, nos últimos 15 anos vem-se testemunhando o surgimento e consolidação de novas tecnologias visando a transformação destes compostos tóxicos em substâncias não agressivas. Paralelamente, pressões de ordem legal estão forçando as indústrias a adotarem soluções para as fontes geradoras de efluentes ao longo de uma linha de produção, em vez de tratá-los ao final do processo produtivo, sugerindo assim não somente o reuso da água, mas também o reciclo, quando possível, dos constituintes do efluente, como por exemplo, os metais pesados.

Os efluentes aquosos contendo substâncias inorgânicas, como por exemplo, íons metálicos, são tratados através de processos de precipitação de sais insolúveis [1]. Este tratamento convencional é eficiente no atendimento da legislação em vigor no país para a descarga final [2]. No entanto, a maior desvantagem da precipitação química é a quantidade de lodo resultante, cujo armazenamento ou disposição é responsabilidade da indústria geradora. Algumas empresas que possuem unidades de eletrodeposição de metais em suas instalações podem gerar até uma tonelada de lodo por mês, o qual é classificado como resíduo tóxico classe “1”, segundo ensaios de lixiviação normatizados.

Os efluentes aquosos contendo compostos orgânicos, por sua vez, são tratados por oxidação química ou digestão biológica. Pesticidas, solventes orgânicos, olefinas, hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos, surfactantes e hidrocarbonetos policlorados são oxidados por hipoclorito de sódio, dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio ou ozonização para completa mineralização ou, na maioria dos casos, para transformar-se em produtos com maior grau de biodegradabilidade em processos aeróbios e anaeróbios [3,4]. As desvantagens deste tipo de tratamento são a grande quantidade de oxidante a ser adicionado ao efluente, a possibilidade de geração de compostos organoclorados, o tempo de decomposição muito longo e, em alguns processos, a necessidade de uma grande área física para atender à demanda de tratamento. O mesmo pode-se observar com relação à digestão biológica, com o agravante de que a vazão inconstante ou variações bruscas de concentração podem provocar um acidente muito comum que é a morte do substrato bacteriológico, promotor deste tratamento.

Neste sentido, a tecnologia eletroquímica oferece um meio eficiente de controle da poluição por meio de reações redox. Nos últimos 20 anos, a engenharia eletroquímica lançou mão dos conceitos já sedimentados de eletroquímica. Transportou-os da bancada do laboratório para a escala piloto e, a seguir, para a produção, demonstrando uma grande versatilidade no tratamento de efluentes que não teria sido possível sem uma aliança com a engenharia química e a engenharia de materiais. Hoje em dia, é possível encontrar na literatura uma enorme variedade de projetos de reatores, alguns em fase de comercialização [5], capazes de executar vários processos anódicos ou catódicos, utilizando vários tipos de materiais para eletrodos e membranas.

Por exemplo, a remoção de metais pesados é feita através da percolação do efluente em reatores eletroquímicos que utilizam catodos tridimensionais. Estes eletrodos porosos podem ser esponjas, tecidos, peneiras ou partículas empacotadas de diversos metais ou de carbono [6]. A percolação através destes eletrodos porosos tridimensionais permite que a reação de redução ocorra sob altas taxas de transferência de massa em sua grande área superficial. Dentre os vários tipos de eletrodo poroso, o carbono vítreo é um material que se destaca, pois pode oferecer áreas de até $6600 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ e baixa perda de carga, já que apresenta aproximadamente 97% de vazios. Além disso, possui boa inércia química e excelente condutividade elétrica [7]. A literatura oferece um grande número de exemplos de remoção eletrolítica de metais, em células de catodos porosos, onde é feita a otimização da taxa de remoção em função da geometria do reator, da

vazão do eletrólito e porosidade do eletrodo, utilizando soluções contendo diferentes íons metálicos [8-20].

Porém, quando se considera o tratamento eletrolítico de soluções contendo espécies orgânicas, a literatura recente é menos abundante. A redução ou a oxidação de compostos orgânicos nem sempre é possível por via direta, ou por troca de elétrons. Em geral, a modificação ou destruição de uma substância orgânica está vinculada à formação prévia de um oxidante na superfície do eletrodo. Ou ainda, através da formação de um intermediário para a troca de elétrons entre o poluente e o eletrodo [21-22].

A oxidação eletroquímica de compostos orgânicos pode ocorrer através de vários mecanismos. Sobre alguns anodos, como os de óxidos térmicos, o processo ocorre sob condições de geração simultânea de oxigênio via formação de radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$) [23,24]. Na superfície dos eletrodos dimensionalmente estáveis (Dimensionally Stable Anodes-DSA[®]), que possuem revestimentos como RuO_2 , TiO_2 , IrO_2 , Ta_2O_5 ou composições destes, o componente condutor do óxido metálico, do tipo MO_x , incorpora um oxigênio, transformando-se em um óxido superior (MO_{x+1}). Esse oxigênio adicional é usado na oxidação seletiva de compostos orgânicos [25-28]. Em outros eletrodos, como PbO_2 , SnO_2 e Sb_2O_5 , que apresentam potencial mais positivo para evolução de oxigênio, observa-se a combustão direta [29-31]. Porém, da análise destes relatos experimentais, depreende-se que é provável que todos estes mecanismos ocorram de forma simultânea, privilegiando um ou outro, dependendo do material utilizado como eletrodo e da faixa de potencial.

Por outro lado, a degradação de compostos orgânicos pode ser efetuada na superfície de um catodo com geração simultânea de peróxido de hidrogênio. O peróxido de hidrogênio como um mediador redox tem algumas características próprias. Primeiro, ele é um agente oxidante forte que pode ser produzido no catodo sob condições amenas de pH e densidade de corrente pela redução do oxigênio. A fonte de oxigênio pode ser simplesmente o ar ou ar enriquecido com oxigênio, e sua reação geralmente conduz à água. Logo, o reagente é barato e fácil de manusear, sem implicações de medidas de segurança, e suas reações não deixam nenhum resíduo inorgânico após reação com efluentes orgânicos. Segundo, pelo controle das condições da reação, é possível realizar um processo de oxidação seletiva, por exemplo, a conversão de benzeno para fenol, ou

para a oxidação completa de moléculas complexas para dióxido de carbono, como os corantes-azo. Os principais fatores que influenciam o tipo de oxidação observada são a proporção das concentrações, $[H_2O_2]/[substrato]$, e a escolha do catalisador para a oxidação do peróxido de hidrogênio. Além disso, o peróxido de hidrogênio é reconhecido como um reagente único pela sua adequação quando a questão ambiental é levada em consideração. Como oxidante, sua aplicação abrange a oxidação seletiva de compostos orgânicos, manufatura de compostos orgânicos, branqueamento de polpa na indústria de papel e, no tratamento de efluentes aquosos, é responsável pela mineralização de vários compostos orgânicos para dióxido de carbono [32-35].

O uso do peróxido de hidrogênio é bastante difundido e a previsão de crescimento do mercado consumidor mundial é de 10% ao ano [36]. Neste contexto, a importância do peróxido de hidrogênio eletrogerado cresce à medida que a produção deste reagente *in situ* elimina os riscos e custos de transporte. Esta atividade tornou-se possível devido à possibilidade do uso de tecnologias recentes, como o uso de eletrodos com difusão de gás e de eletrodos tridimensionais, que permitem a redução do oxigênio a peróxido de hidrogênio em altas densidades de corrente, ou seja, em velocidades aceitáveis de reação e de geração do oxidante. Além disso, dada a sua versatilidade, o processo pode ocorrer em qualquer valor de pH.

1.1 - Eletrogeração de peróxido de hidrogênio – Um processo controlado por transporte de massa

A eletrólise tem uma extensa história de participação na fabricação de peróxido de hidrogênio. Por muitos anos, todo peróxido de hidrogênio foi fabricado por eletrólise usando a rota onde persulfato era formado no anodo e então hidrolisado. Esta tecnologia tornou-se conhecida pelo seu alto consumo de energia numa produção em larga escala e tem sido substituída pela redução do oxigênio, usando a antraquinona como catalisador [32]. Por outro lado, este processo exige uma alta disponibilidade de hidrogênio e o uso em larga escala de solvente não-aquoso para permitir a reciclagem do catalisador. Processos eletroquímicos podem competir com este processo em operações de pequena escala. Nesse cenário, o processo de eletrogeração *in situ* pode despertar um grande interesse devido à minimização dos riscos associados ao transporte e armazenamento de peróxido de hidrogênio concentrado.

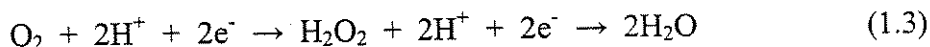
A redução do oxigênio, em meio aquoso, para peróxido de hidrogênio ocorre através da troca de dois elétrons:



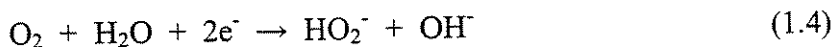
Contudo, se o oxigênio é reduzido em um processo de quatro elétrons, forma-se água como produto final:



ou, mostrando as duas etapas consecutivas:



Já em meio alcalino, a reação é escrita como:



Na verdade, as reações (1.1) e (1.4) representam as etapas de interesse no processo de redução do oxigênio. O eletrodo para redução de oxigênio é um sistema complexo, onde a reação global envolve a transferência de quatro elétrons e o produto final é a água. Porém, pelo menos quatorze rotas diferentes podem ser encontradas na literatura [37] e, considerando as várias possibilidades de etapas determinantes da velocidade da reação, 53 mecanismos diferentes podem ser considerados. Sob determinadas condições, a reação pode parar no peróxido de hidrogênio, mas para isso a reação deve ocorrer em determinados catodos, incluindo os de mercúrio, ouro e carbono. Em catodos de mercúrio o oxigênio é reduzido em duas etapas bem definidas, separadas por até 1 V [38]. No carbono vítreo a distância entre as duas etapas é em torno de 400 mV [39] e, por razões de custo e da inconveniência de se trabalhar com o mercúrio, o carbono passa a ser o mais apropriado. Porém, para que o processo de eletrogeração de peróxido de hidrogênio torne-se economicamente viável, é necessário transpor alguns problemas resultantes da baixa solubilidade

do oxigênio em soluções aquosas. Num eletrodo plano, considerando a concentração de saturação do oxigênio na solução de 25 mg L^{-1} e, estimando a espessura da camada de difusão (δ) entre 10^{-2} e 10^{-3} cm e o coeficiente de difusão (D) do oxigênio, de forma benevolente, como $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, obtém-se uma densidade de corrente limite entre $0,15$ e $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$, devido às limitações de transporte de massa. Valores de densidade de corrente tão baixos como este dificultam o projeto de uma célula eletrolítica e a viabilização de um possível processo industrial. Estudos preliminares [39] feitos com um eletrodo rotatório de carbono vítreo, alcançaram uma densidade de corrente de $0,33 \text{ mA cm}^{-2}$, deixando clara a limitação da redução do oxigênio pela sua velocidade de difusão na solução. Como alternativa, processos de eletrogeração têm sido desenvolvidos sobre vários tipos de eletrodos tridimensionais, como leitos de carbono particulado ou reticulado e eletrodos de difusão de gás feitos com pó de carbono [40-46]. Estes eletrodos têm permitido um aumento de 100 a 1000 vezes na velocidade de produção de peróxido de hidrogênio. Porém, isso não dispensa um estudo de otimização do ponto de vista hidrodinâmico considerando também o uso de promotores de turbulência no fluxo do líquido e vazões crescentes para diminuir a espessura da camada de difusão, aumentando a corrente limite.

Alguns processos empregam catodos fabricados como um leito de pastilhas de carbono, com tamanho de $0,5$ a 2 mm e revestidas com um compósito de pó de carbono e PTFE. Neste caso, a área superficial aumenta e permite que a solução de NaOH, saturada com O_2 , forme um filme na superfície do catodo, dentro do qual o oxigênio é transportado [47]. Estas células fornecem uma eficiência de corrente de $60 - 70\%$ operando com corrente de 15 mA cm^{-2} . O uso de eletrodos de difusão de gás também tem demonstrado que HO_2^- pode ser produzido em NaOH com eficiência de corrente maior que 90% com correntes maiores que 100 mA cm^{-2} [44,45]. No entanto, o carbono vítreo reticulado parece ser o candidato natural para este estudo devido à facilidade de aquisição em porosidades variadas e baixo custo.

1.2 – Processos de tratamento de soluções contaminadas usando peróxido de hidrogênio

Na prática, as águas contaminadas pela atividade humana são tratadas, de modo eficiente, em instalações de tratamento biológico. São usadas também, técnicas de adsorção em carvão ativado, ou outros adsorventes, e tratamentos químicos convencionais de oxidação por cloração,

ozonização, peroxidação, etc. No entanto, em alguns casos estes procedimentos são inadequados para alcançar o grau de pureza estabelecido por lei ou para o reuso do efluente tratado. Como tratamento alternativo a estes casos está surgindo uma nova tecnologia, chamada de Processos Oxidativos Avançados (POA), que se baseiam em processos fisicoquímicos capazes de produzir profundas alterações na estrutura química dos contaminantes, através da geração e uso de espécies reativas intermediárias, como o radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$). Este radical é um agente oxidante extremamente reativo, de vida curta, capaz de oxidar compostos orgânicos levando-os à total mineralização, transformando-os em dióxido de carbono e água. Os potenciais de redução dos oxidantes mais conhecidos estão listados na Tabela 1.1 e, como se pode observar, a espécie com maior poder de oxidação depois do flúor é o radical $\text{HO}^\bullet$, apresentando um potencial padrão de redução de -2,80V.

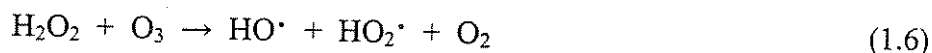
Tabela 1.1 – Potenciais padrão de redução de alguns agentes oxidantes [48].

<i>Espécie oxidante</i>	<i>E⁰ (V, 25°C)</i>
Flúor	- 3,03
Radical hidroxila	- 2,80
Ozônio	- 2,07
Peróxido de hidrogênio	- 1,78
Radical peróxido	- 1,70
Dióxido de cloro	- 1,57
Ácido hipocloroso	- 1,49
Cloro	- 1,36

Os POA podem ser aplicados na remediação e desintoxicação de águas residuais em pequena ou -média escala. Seu emprego pode ser sozinho ou combinado com métodos tradicionais, sendo bastante úteis como pré-tratamento de um tratamento biológico, no caso de contaminantes resistentes à biodegradação, ou como um pós-tratamento do efluente tratado antes de sua descarga no corpo receptor.

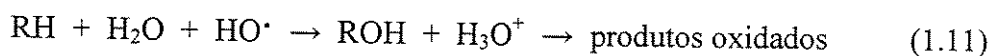
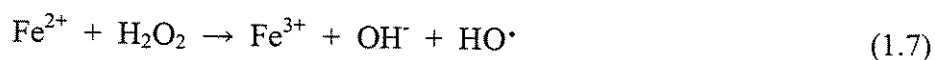
Existem várias tecnologias que se incluem entre os Processos Oxidativos Avançados, classificadas em processos não fotoquímicos e processos fotoquímicos. No entanto, em função do enfoque deste trabalho será feito um breve comentário somente sobre aquelas tecnologias que envolvem a formação do radical hidroxila a partir do uso do peróxido de hidrogênio. Estas técnicas são: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, reagente de Fenton, foto-Fenton, UV/ H_2O_2 e a combinação UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$.

O processo de mistura dos oxidantes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ pretende combinar a oxidação direta (e seletiva) do ozônio com a ação rápida dos radicais $\text{HO}^\bullet$ com os compostos orgânicos. A geração deste radical $\text{HO}^\bullet$ a partir do H_2O_2 e O_3 ocorre segundo a equação:



Trata-se de um processo caro, mas rápido e pode destruir contaminantes orgânicos presentes em concentrações muito baixas (ppb), em pH entre 7 e 8, com uma relação molar ótima de $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2 \approx 2:1$ [49]. Um dos seus principais campos de aplicação é a degradação de pesticidas presentes em soluções aquosas [50]. Também pode ser usado na descoloração de compostos de águas residuais da indústria papelreira e de outros processos industriais.

Uma combinação de peróxido de hidrogênio com sais de ferro (II), conhecidos como reagente de Fenton, também gera o radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$), que pode reagir com uma grande variedade de compostos orgânicos. As reações envolvidas neste processo são:



Destas reações, somente a 1.7 produz o oxidante desejado, enquanto que as reações 1.8 – 1.10 consomem o radical formado, reduzindo a eficiência do processo. Outra dificuldade observada é o acúmulo de Fe^{3+} no sistema via as reações (1.7), (1.8) e (1.10), e a regeneração ineficiente do íon Fe^{2+} . Uma solução para esse problema são os processos eletroquímicos, conhecidos como eletro-Fenton, ou os fotoquímicos, denominados foto-Fenton. Neste último, o Fe(II) é regenerado segundo a equação (1.12), gerando um radical $\text{HO}^\bullet$ adicional, e dando continuidade ao ciclo.



Este método é mais eficiente que o processo Fenton, mas tem como desvantagem a necessidade de se adicionar H_2O_2 continuamente e de se trabalhar somente em condições ácidas. Já no processo eletro-Fenton, essa adição contínua de H_2O_2 não é necessária, pois além de ocorrer a redução de Fe^{3+} para Fe^{2+} no catodo (reação 1.13) tem-se também a geração do peróxido de hidrogênio (reação 1.1) a partir da redução do oxigênio. O fornecimento de oxigênio pode ser através do ar ou da oxidação da água, dependendo do tipo de reator utilizado.

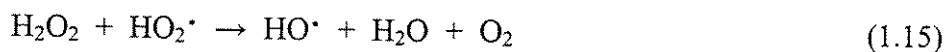


O uso mais freqüente desta tecnologia tem sido no tratamento de águas industriais e solos contaminados. Trata-se com êxito compostos nitroaromáticos, fenóis policlorados, formaldeído, herbicidas (2,4-D e 2,4,5-T) e pesticidas [51-53]. São poucos os compostos que não podem ser atacados pelo reagente de Fenton, dentre eles a acetona, o ácido oxálico, as parafinas e os compostos clorados [54].

Outro processo que também tem apresentado grande êxito na remoção de contaminantes presentes em águas e efluentes industriais, incluindo organoclorados alifáticos, aromáticos, fenóis (clorados e substituídos) e pesticidas, é a fotólise do peróxido de hidrogênio com luz UV. É um dos POA mais antigos e a reação que envolve a geração de radicais hidroxila é:



Este processo fotoquímico é mais eficiente em meio alcalino, no entanto deve-se trabalhar com uma quantidade ótima de H_2O_2 , para que as reações competitivas (1.9, 1.15 a 1.17) não produzam um efeito inibidor da degradação do radical reativo.



Como se pode observar, são vários os métodos de tratamento de compostos orgânicos que existem utilizando o peróxido de hidrogênio como agente oxidante. A escolha do melhor processo deve ser feita levando-se em consideração a eficiência do tratamento e o seu custo. A eficiência de cada uma das técnicas depende da natureza dos contaminantes a serem destruídos, enquanto que o custo está fortemente relacionado com o equipamento necessário, a energia requerida e a necessidade de tratamentos posteriores para eliminar substâncias empregadas durante o processo. Em alguns casos, os POA podem ser empregados coadjuvantes ao tratamento tradicional (em especial ao tratamento biológico) tornando o custo final mais atrativo.

1.3 – Objetivos do trabalho

Diante do vasto campo de aplicação e da grande diversidade do uso do peróxido de hidrogênio, assim como dos riscos associados ao seu transporte, armazenamento e manuseio, este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento e otimização de reatores para a produção de peróxido de hidrogênio, utilizando catodos tridimensionais de carbono vítreo reticulado. Serão estudadas duas configurações de reatores, denominadas de fluxo paralelo e fluxo transversal, onde o sentido do fluxo do eletrólito é paralelo e transversal ao fluxo de corrente, respectivamente. Como anodo serão utilizados eletrodos DSA® e cada reator será composto por dois compartimentos anódico e catódico, separados por membranas catiônicas. A concentração de peróxido de hidrogênio eletrogerado será monitorada através de titulação com permanganato de potássio. A otimização dos reatores será feita quanto aos aspectos hidrodinâmicos, de modo a maximizar a velocidade da transferência de massa, ou seja, o transporte da espécie eletroativa

para a superfície do catodo. Como variáveis a serem estudadas nos dois modos de percolação, destacam-se a velocidade do fluido no interior da célula, os promotores de turbulência e a distância anodo-catodo.

Os resultados obtidos para cada configuração otimizada serão correlacionados na forma de expressões adimensionais e comparados entre si. Em seguida, será feito um estudo preliminar da descoloração do corante reativo preto remazol nos dois tipos de reatores otimizados e seu desempenho será comparado com o processo combinado H_2O_2 /UV realizado no reator de fluxo transversal.

O desenvolvimento deste trabalho será executado em quatro etapas: 1) estudo da cinética de dissolução de oxigênio em diferentes soluções aquosas, 2) estudo da redução de oxigênio sobre carbono vítreo monolítico e carbono vítreo reticulado, 3) eletrogeração de peróxido de hidrogênio em células de fluxo paralelo e transversal e 4) avaliação do peróxido de hidrogênio eletrogerado na degradação de corantes reativos.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Considerando que o objetivo desse trabalho é a otimização do ponto de vista hidrodinâmico de reatores eletroquímicos, para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio, neste capítulo serão apresentadas algumas informações obtidas na literatura sobre:

2.1 - Eletrogeração *in situ* de peróxido de hidrogênio;

2.2 - Reatores eletroquímicos para processos controlados por transporte de massa.

2.1 - Eletrogeração *in situ* de peróxido de hidrogênio

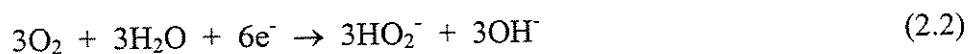
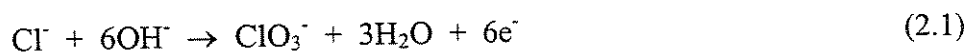
O estudo da eletrogeração de peróxido de hidrogênio a partir da redução do oxigênio em células eletroquímicas teve grande repercussão no final da década de 70 e início dos anos 80. Durante este período as pesquisas estavam voltadas para a geração e o acúmulo de peróxido de hidrogênio, sem se preocupar com sua aplicação imediata. Esta preocupação só veio ocorrer em meados da década de 90, impulsionada pela crescente procura de tecnologias mais eficientes para o tratamento de efluentes e águas contaminadas.

No final da década de 1970, OLOMAN E WATKINSON [42], utilizando um reator eletroquímico de leito particulado com catodo de grafite, produziram, em NaOH 2 M, uma

solução de H_2O_2 0,8 M com uma eficiência de corrente de 60%, para uma densidade de corrente de 1200 A m^{-2} e voltagem da célula de 1,8 V. Experimentos realizados por OLOMAN [43] neste mesmo reator demonstraram que a eficiência do processo podia ser aumentada com o aumento do fornecimento do gás, com valores acima de $0,5 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Isto porque o aumento da vazão do oxigênio conduz a um aumento da sua velocidade de transferência para a superfície do eletrodo e, conseqüentemente, uma diminuição da voltagem da célula ocorre, tornando o processo mais eficiente.

Investigações feitas por DAVISON e colaboradores [55] numa célula de leito particulado de dois compartimentos verificaram o desempenho de catodos de partículas de grafite e carbono vítreo reticulado na eletrogeração de H_2O_2 , numa solução de NaOH 2 M. Em potências mais positivos do que $-0,7 \text{ V vs. SCE}$, a eficiência de corrente obtida com o catodo de grafite para baixas vazões do católito foi elevada, atingindo valores próximos de 100%, mas para potenciais mais negativos, a eficiência caiu significativamente. Sob as mesmas condições, o eletrodo de CVR apresentou um comportamento semelhante para valores de potencial acima de $-0,7 \text{ V}$. Mas para potenciais mais negativos, ele manteve uma eficiência de corrente alta, com uma concentração de peróxido de hidrogênio maior que a obtida com o eletrodo de grafite. Observou-se também que para vazões mais baixas do eletrólito, o CVR apresentou um desempenho melhor, chegando a alcançar uma produção de peróxido de hidrogênio 3,5 vezes maior do que a obtida com o eletrodo de grafite.

Um dos trabalhos mais recentes sobre geração e acúmulo de peróxido de hidrogênio, realizado por OLOMAN e KALU [56], envolveu a síntese simultânea de H_2O_2 e clorato de sódio em um reator eletroquímico de fluxo transversal. O peróxido de hidrogênio foi obtido pela redução do oxigênio sobre um tecido de grafite, em NaOH (0,5 – 2,0 M), enquanto que o clorato resultou da reação entre o ácido hipocloroso e o hipoclorito gerado anodicamente num anodo tipo DSA. As reações anódicas e catódicas envolvidas no processo são:



A eficiência de corrente deste processo variou de 20% a 86% (0,69 - 0,80 M) para o peróxido de hidrogênio e de 51% a 81% para o clorato.

Nos últimos anos, várias publicações têm demonstrado a viabilidade do uso do peróxido de hidrogênio eletrogerado para tratamento de efluentes. Em duas delas [57,58] usou-se placas de grafite para produzir HO^{2-} , e destruir fenol e formaldeído como função do pH. Em pH 1-4, concentrações variadas de fenol (DQO de 260-2600 ppm) foram convertidas para CO_2 obtendo DQO menor que 40 ppm. Os autores acompanharam a formação dos compostos intermediários e identificaram os últimos seis deles, deixando clara a complexidade do mecanismo de oxidação. O formaldeído é rapidamente oxidado com a formação de ácido fórmico e, na presença de Fe(II) , este composto é completamente mineralizado. A densidade de corrente conseguida nestes trabalhos foi de $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$, o que inviabiliza o tratamento de efluentes em larga escala, ou grandes volumes em fluxo contínuo.

Esta dificuldade, no entanto, pode ser contornada pelo uso de eletrodos tridimensionais. PONCE DE LEON e PLETCHER [59] usaram um eletrodo de carbono vítreo reticulado para a destruição de formaldeído, conseguindo velocidades maiores de reação num reator eletrolítico de fluxo transversal. Com densidades de corrente de 20 mA cm^{-2} , concentrações de 5-200 ppm, formaldeído foi oxidado em meio neutro e alcalino para ácido fórmico ou para CO_2 quando na presença de Fe(II) . Mais tarde, estudos de oxidação de compostos orgânicos, como fenol, cresol, quinona, hidroquinona, anilina, ácido oxálico e corante-azo amaranto foram realizados em meio de sulfato, pH 2, através da redução de O_2 na presença de Fe(II) utilizando este mesmo tipo de reator eletrolítico [53]. Uma redução da demanda química de oxigênio de 50-500 ppm para valores abaixo de 10 ppm foi obtida com uma eficiência de corrente maior do que 50%, usando uma densidade de corrente de aproximadamente de 20 mA cm^{-2} . Alguns compostos se transformaram em CO_2 e água após eletrólise e, com relação à descoloração do corante amaranto, esta foi alcançada rapidamente, com um baixo consumo de energia.

Modificações no sistema convencional de eletrogeração de peróxido de hidrogênio na presença de Fe^{2+} foram realizadas por HSIAO e NOBE [52] em uma célula não dividida com catodo de CVR. O modo de operação consistia na geração *in situ* de oxigênio a partir da oxidação da água no anodo e a regeneração eletroquímica do Fe^{2+} no catodo, paralelamente à reação de

redução do O_2 . Essas modificações mostraram-se eficientes no tratamento do composto orgânico clorobenzeno, pois além de diminuir a sua toxicidade, este contaminante foi convertido em produtos mais solúveis em água (p-clorofenol e fenol). Alguns produtos resultantes da oxidação do fenol foram identificados, incluindo a hidroquinona, o catecol e o resorcinol.

Em experimentos recentes [60], o peróxido de hidrogênio foi eletrogerado na superfície de um eletrodo tridimensional de esponja de nióbio, montado num reator de fluxo paralelo. A geração do oxidante foi usada para a destruição de formaldeído cuja concentração foi reduzida de 100 ppm para 17 ppm, na ausência de Fe(II), com corrente de 15 mA cm^{-2} e sob vazão de recirculação de 80 L h^{-1} .

Ainda considerando o uso de eletrodos tridimensionais, BRILLAS e colaboradores [61-63] introduziram os catodos de difusão de gás no tratamento de efluentes, através dos quais o oxigênio é insuflado. Os resultados deste grupo mostram a oxidação de anilina e de 4-cloroanilina em soluções aquosas com pH 10-13, reduzindo a DQO de 100 ppm para menos de 5 ppm, com corrente de 200 mA cm^{-2} . A corrente utilizada é de importância prática e os experimentos mostraram que é também possível remover fenol, anilina, ácido acético, formaldeído e três tipos de corantes desde que a solução contenha Fe(II). A DQO destas soluções foi reduzida em 90% com eficiência de corrente maior que 50%, resultando num consumo de energia aceitável.

Diante destes resultados, o peróxido de hidrogênio eletrogerado tem demonstrado ser um reagente de grande potencial no tratamento de efluentes contaminados com compostos orgânicos. Tanto os eletrodos tridimensionais como os catodos de difusão de oxigênio devem ser capazes de transpor os estudos de bancada para a tecnologia industrial, após a otimização destes processos e suas adaptações em unidades de produção industrial.

2.2 – Reatores eletroquímicos para processos controlados por transporte de massa

O projeto dos reatores eletroquímicos é um estágio crítico no desenvolvimento de processos eletroquímicos. Atualmente, existem vários tipos de reatores, que podem ser classificados quanto

ao modo de operação, tipo de conexão elétrica (monopolar ou bipolar), tipo de fluxo do eletrólito, e estrutura do eletrodo.

De acordo com o modo de operação, os reatores podem ser classificados em reatores contínuos ou de batelada, com ou sem recirculação, como mostra a Figura 2.1. Dentre eles, o modo de operação com reciclo é o mais utilizado, pois além de permitir trabalhar com um volume variável de solução, as características de transferência de massa no interior do reator são melhores do que as obtidas com o reator de batelada sob agitação [64].

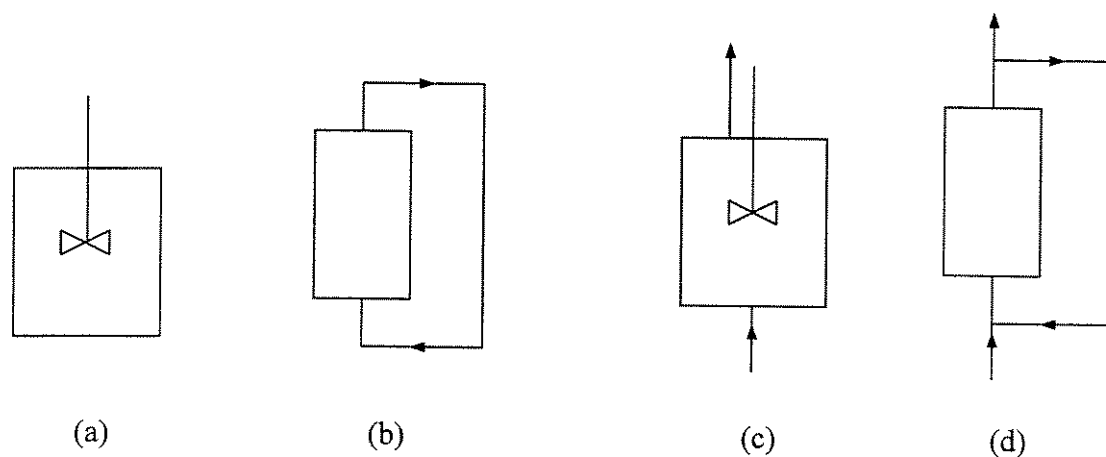


Figura 2.1. Esquema de classificação baseado nos princípios de engenharia: (a) e (b) reatores de batelada, (c) e (d) reatores contínuos, (a) e (c) reatores com agitação, (b) e (d) reator com reciclo.

Quanto ao sentido do fluxo do eletrólito no interior do reator, este pode ocorrer de dois modos com relação ao fluxo de corrente: paralelo (reator de fluxo paralelo), ou perpendicular (reator de fluxo transversal), como mostra o desenho esquemático da Figura 2.2. Estudos realizados nas duas configurações demonstraram uma boa eficiência na remoção de metais pesados [10-12,14,20].

Quando o produto de uma reação eletroquímica em um eletrodo é afetado pelos produtos do outro eletrodo, ou quando a mistura entre os produtos das reações (anódica ou catódica) é indesejada, um separador é utilizado para dividir o reator em dois compartimentos, anódico e catódico. Geralmente esses separadores são materiais porosos e condutivos, como por exemplo,

as membranas iônicas, caso contrário haverá um aumento da queda ôhmica do sistema, diminuindo a eficiência do reator.

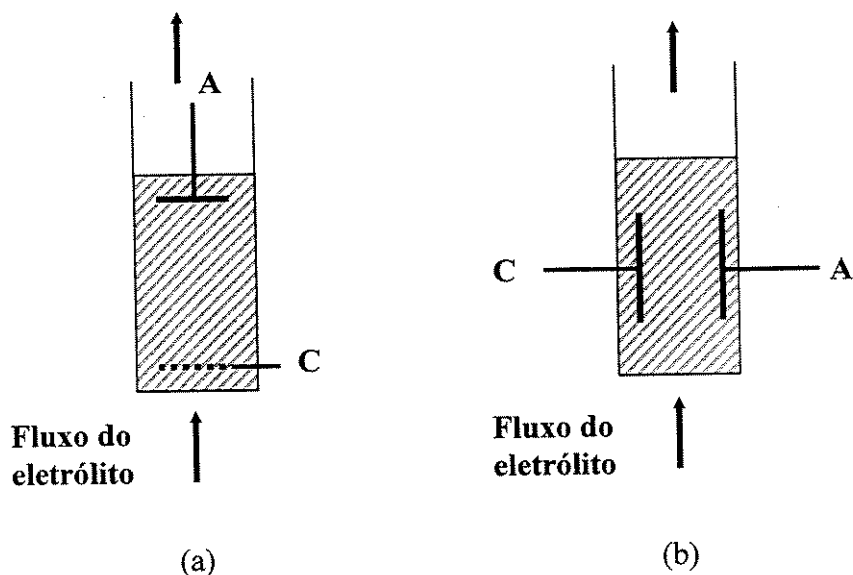


Figura 2.2. Características do fluxo do eletrólito na célula eletrolítica: (a) fluxo paralelo e (b) fluxo transversal. A = anodo, C = alimentador de corrente.

Quanto às suas características, o eletrodo de trabalho pode ser: bidimensional (eletrodos planos ou expandidos) ou tridimensional poroso. O termo “eletrodo tridimensional poroso” compreende uma faixa de materiais utilizados como eletrodos, que podem ser formados por pequenas partículas ou esferas [11], ou constituídos por fibras, tecidos ou materiais reticulados.

Uma forma de quantificar o desempenho desses projetos, quando a reação é controlada por transporte de massa, é através do coeficiente de transporte de massa, que além de estar relacionado com o modo de operação, tipo de fluxo e estrutura do eletrodo, é fortemente influenciado pela velocidade do fluido, distância entre anodo e catodo, e pela presença de promotores de turbulência, principalmente quando se trata de eletrodos planos. Com o valor deste coeficiente é possível determinar as melhores condições de operação do reator eletroquímico, minimizando os custos e aumentando a sua eficiência.

Na maioria dos trabalhos publicados, comparações entre as características de transporte de massa de reatores de fluxo são feitas através de correlações empíricas, envolvendo números adimensionais, tais como: o número de Sherwood, Sh , o número de Reynolds, Re , e o número de Schmidt, Sc , que estão diretamente relacionados com o coeficiente de transporte de massa, o tipo de escoamento do fluido, laminar ou turbulento e com a viscosidade cinemática da solução. Estas correlações são do tipo: $Sh = a Re^b Sc^c$, onde as constantes a e b dependem, em geral, da natureza do eletrodo e dos aspectos hidrodinâmicos do reator. Segundo estudos realizados por PICKETT [65], valores de b inferiores a 0,3 são característicos de fluxo laminar ($Re < 2000$), enquanto que os acima correspondem a um regime de fluxo turbulento. Em relação ao expoente do número de Schmidt, para soluções diluídas e de baixa viscosidade, admite-se o valor de 0,33.

O desempenho dos reatores eletroquímicos em processos controlados por transporte de massa é fortemente influenciado pela presença de pelo menos um dos itens a seguir: (a) eletrodos modificados quimicamente, ou eletrodos com revestimentos eletrocatalíticos; (b) eletrodos tridimensionais porosos; e (c) pela introdução de promotores de turbulência próximos à superfície do eletrodo. Diante da importância destes fatores e do enfoque deste trabalho, será feito um levantamento de estudos já realizados em reatores eletroquímicos, onde se destacam o emprego de eletrodos tridimensionais porosos e dos promotores de turbulência.

2.2.1 – Eletrodos tridimensionais porosos

Dentre os materiais porosos utilizados como eletrodos, os que mais vêm se destacando nos últimos anos são os constituídos por fibras metálicas ou de carbono, lã de aço ou materiais reticulados, como por exemplo, esponja metálica e o carbono vítreo. Estes últimos, devido a sua estrutura reticulada, destacam-se dos demais pela sua alta porosidade, alta área superficial específica e pela ação promotora de turbulência. A Figura 2.3 ilustra uma estrutura reticulada e, como podemos observar, apresenta uma grande porcentagem de vazios, o que facilita a percolação do fluido.

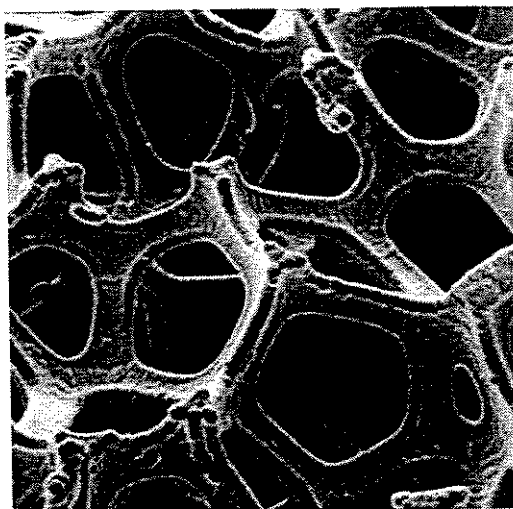


Figura 2.3. Esponja metálica de níquel - Recemat® [66], com aumento de 500 vezes.

LANGOIS e COEURET [67], em 1989, caracterizaram três espumas de níquel para uso como eletrodos porosos em célula operando com fluxo paralelo e transversal. Citaram como vantagens a não influência do fenômeno de capilaridade, facilidade de construção de eletrodos com este material, além da sua versatilidade com relação aos tipos de metais com os quais podem ser produzidas. Dando continuidade a este estudo [68], esses autores realizaram uma análise comparativa de transferência de massa em eletrodos porosos de esponja de níquel com porosidade de 45, 60 e 100 ppi, nas configurações de fluxo paralelo e fluxo transversal. Nas duas configurações, as espumas com maior porosidade apresentaram maior eficiência na redução do ferricianeto de potássio. Em seguida, os dados obtidos a partir da variação da porosidade do catodo e da queda de pressão por unidade de altura do eletrodo, foram correlacionados através da seguinte expressão: $Sh = \text{constante } Re^b Sc^{1/3}$. Os valores da constante e do expoente do número de Reynolds foram diferentes para as configurações analisadas, não sendo possível propor uma única correlação empírica. Um dos motivos seria a faixa de velocidade utilizada para comparar os resultados, ao redor de $0,01 \text{ m s}^{-1}$, a qual corresponde a um regime de fluxo transiente. Para uma dada velocidade, o reator de fluxo paralelo apresentou uma queda de pressão maior que o reator de fluxo transversal.

Dando continuidade aos estudos dos processos de transferência de massa, por meio de redução de íons ferricianeto e cúprico, em esponja metálica, LIZÁRRAGA e BISANG [69] verificaram que a correlação obtida para sistemas cuja reação do eletrodo não altera a sua superfície é diferente da encontrada em processos onde ocorre deposição metálica. O coeficiente angular da reta obtida para o processo de deposição no eletrodo é aproximadamente 3,7 vezes maior do que o da obtida quando a superfície do eletrodo não é alterada, como consequência do depósito irregular de metal que gera um aumento da área superficial do eletrodo. As correlações obtidas foram: $Sh' = 0,28Re^{0,56}Sc^{1/3}$ e $Sh' = 1,04Re^{0,49}Sc^{1/3}$, referentes aos processos sem e com deposição sobre a superfície do eletrodo.

Estudos realizados por RAGNINI e colaboradores [70] avaliaram o desempenho de uma esponja metálica de nióbio na remoção de Pb(II). Este catodo foi obtido a partir da prensagem de um fio de nióbio reciclado, sucata da produção de nióbio puro, como mostra a Figura 2.4. O desempenho deste eletrodo foi avaliado sob diferentes velocidades do fluido. Uma remoção de 90% de íons metálicos foi alcançada num período de 90 a 150 min de eletrólise, atingindo níveis de concentração de Pb (II) próximos de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$. Embora esta esponja não apresente a mesma regularidade nos poros encontrada nas esponjas comerciais, ela apresentou um comportamento similar na remoção de íons metálicos. As características de transferência de massa foram ajustadas na seguinte equação: $Sh = 22,9 Re^{0,43} Sc^{0,33}$.

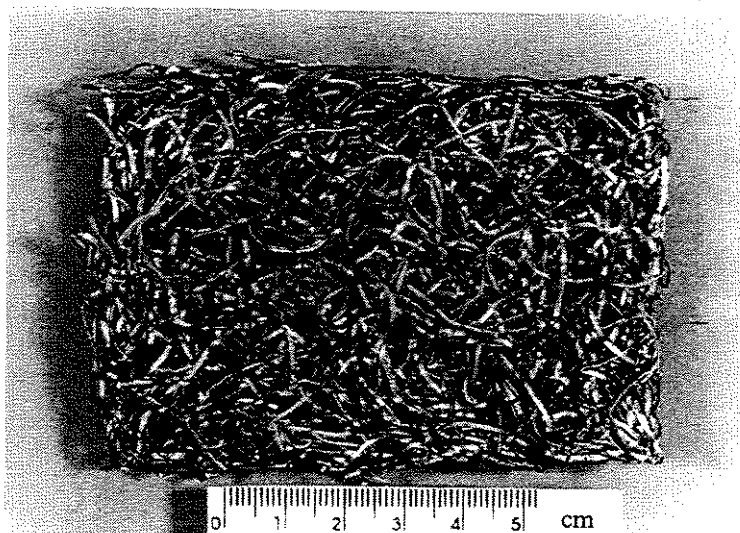


Figura 2.4. Esponja de nióbio reciclado [70].

Avaliações feitas com relação à potencialidade de tecidos e esponjas metálicas em reatores eletroquímicos na redução de metais verificaram um rendimento menor do tecido com relação às esponjas [11,12,14,18,68]. Um dos motivos, segundo MARRACINO e colaboradores [71], é a menor área e a baixa porosidade interna das fibras do tecido, que facilita a retenção de bolhas, diminuindo ainda mais a área superficial do eletrodo. Porém, em meio com alta condutividade, e em casos onde a concentração do metal é muito baixa, os catodos de tecido apresentam uma boa eficiência, como foi observado também por CARTA e colaboradores [12], ao realizarem um estudo similar ao de MARRACINO [71], usando um tecido de carbono como catodo. Como se pode observar na Figura 2.5, as fibras do tecido apresentam uma estrutura bem diferente das esponjas, com uma quantidade menor de vazios.

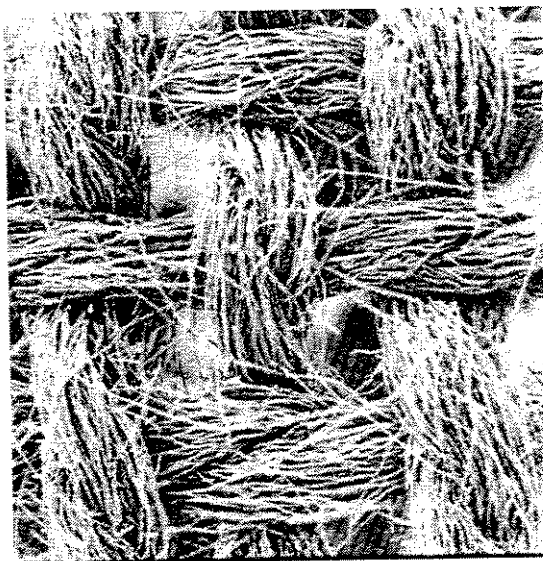


Figura 2.5. Tecido de fibra de carbono, com aumento de 1000 vezes [12].

Com uma estrutura similar ao das esponjas metálicas, o carbono vítreo reticulado é o material mais recente utilizado como eletrodo. Suas aplicações eletroquímicas e propriedades foram descritas em 1980 por WANG [72], podendo ser encontrado em diferentes porosidades. Além de apresentar as vantagens pertinentes aos demais materiais porosos, possui uma estrutura regular com um volume de vazios de aproximadamente de 97%, boa condutividade elétrica e resistência mecânica. É inerte química e eletroquimicamente, em uma ampla faixa de potencial e

de produtos químicos, e pode ser facilmente moldado de acordo com o projeto da célula eletroquímica [72,73]. Algumas das suas propriedades típicas podem ser encontradas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Propriedades físicas do eletrodo de carbono vítreo reticulado [73].

<i>Propriedades Físicas</i>	<i>CVR</i>
resistividade elétrica / ohm cm	50 - 64.10 ⁻⁴
pressão suportada / kgf cm ⁻²	900 - 1000
densidade aparente / kg s ⁻¹ m ⁻²	486,7
densidade específica / kg s ⁻¹ m ⁻²	14601

Encontrado comercialmente em porosidade de 10 a 100 poros por polegada (ppi), o CVR apresenta uma elevada área superficial (aproximadamente 66 cm²/cm³ para uma porosidade de 100 ppi) eletricamente ativa, permitindo a redução do tamanho dos eletrodos e conseqüentemente dos projetos de reatores eletroquímicos. Devido a sua estrutura contínua e rígida, ao contrário dos materiais particulados, possui uma condutividade contínua em todo o eletrodo. Além disso, o alto volume de vazios ($\cong$ 97%) facilita a passagem do fluido, contribuindo para altas taxas de transferência de massa sem oferecer resistência ao fluxo da solução a ser tratada. Na Figura 2.6 tem-se uma foto ilustrativa do carbono vítreo reticulado nas porosidades de 10, 45, 60 e 100 ppi.

A relação entre o número de poros e a área específica para o carbono vítreo apresenta uma variação linear, dentro de uma faixa de erro (desvio) que vai aumentando à medida que o número de poros por polegadas aumenta, como mostra a Figura 2.7. Para uma placa de CVR com 80 ppi (31,5 poros por cm) a área específica pode variar de 4250 a 5750 m² m⁻³. Este gráfico também é válido para as esponjas metálicas, cuja porosidade varia de 10 a 50 ppi, correspondente a uma área específica média de 500 a 3500 m² m⁻³.

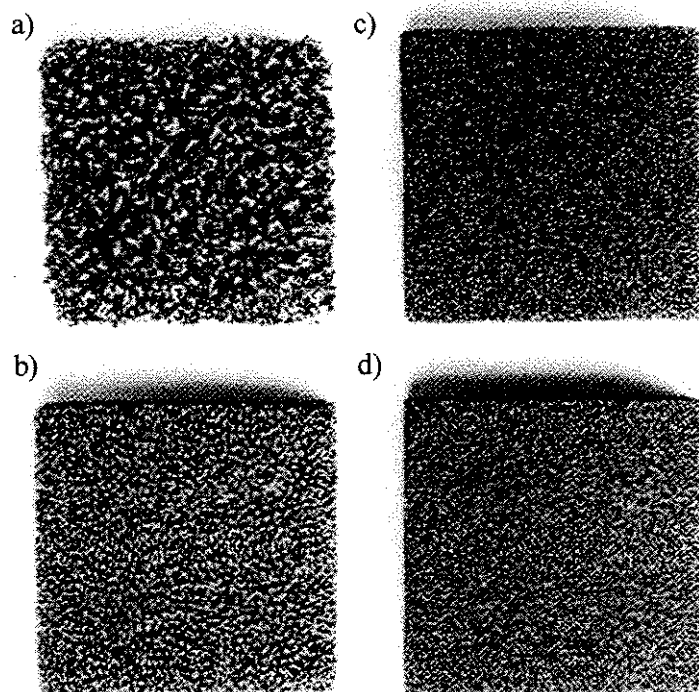


Figura 2.6. Ilustração fotográfica do eletrodo de carbono vítreo reticulado na seguintes porosidades: (a) 10, (b) 45, (c) 60 e (d) 100 ppi [73].

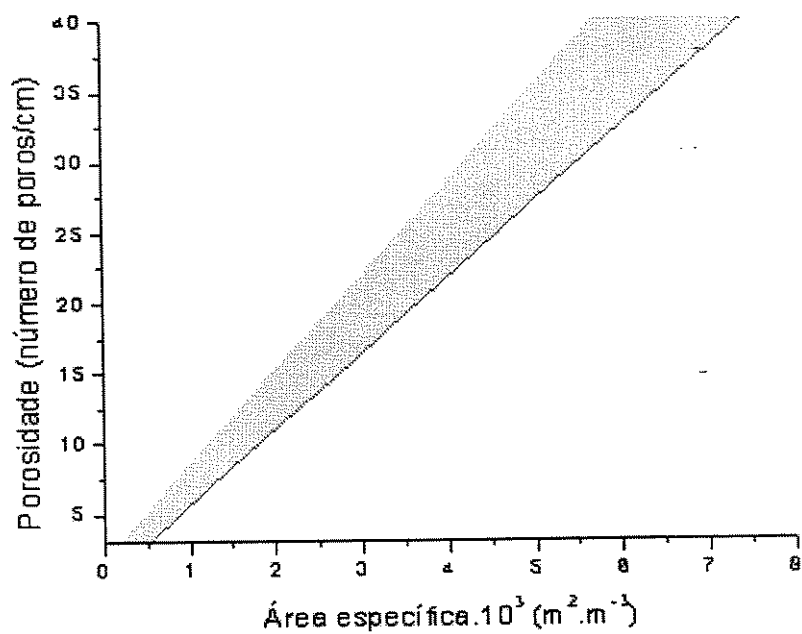


Figura 2.7. Relação entre a área específica e a porosidade das esponjas metálicas e CVR [73].

O carbono vítreo reticulado (CVR) tem sido muito utilizado nos processos eletrolíticos de remoção de metais, tais como Cu (II) [14], Pb (II) [20,74], Cr (III) [75] e Zn (II) [76], atingindo níveis de concentração de metal na solução abaixo de 0,2 ppm. Também em processos de remoção de compostos orgânicos [53,59], através da redução do oxigênio, o CVR tem apresentado bons resultados.

Considerando as várias qualidades do CVR, a sua ação inerte quimicamente e o sucesso obtido na remoção de metais pesados e de alguns compostos orgânicos, segundo trabalhos relatados na literatura, um eletrodo de CVR de 80 ppi foi escolhido para ser o catodo no estudo da eletrogeração de peróxido de hidrogênio deste trabalho. Uma análise dos resultados de estudo feito por LANZA [76] demoveu-nos da escolha da porosidade de 100 ppi que, no estudo citado, levou a resultados muito próximos aos do de 80 ppi. Cabe ressaltar, no entanto, que uma análise da Figura 2.7 sugere o desvio padrão, como possível explicação para esta semelhança no coeficiente de transporte de massa obtido a partir de porosidades diferentes.

2.2.2 - Reatores eletroquímicos com promotores de turbulência

A incorporação de promotores de turbulência no canal de entrada do compartimento catódico, ou seja, próximo ao eletrodo de trabalho, tem demonstrado uma melhora nas condições de transferência de massa na proximidade de eletrodos planos. Processos empregando eletrodos planos, juntamente com promotores de turbulência, apresentaram um aumento na sua eficiência, alcançando valores de transferência de massa semelhantes aos obtidos com um eletrodo com estrutura expandida, sob as mesmas condições de operação. Mas é importante examinar o tipo de promotor a ser utilizado e a necessidade ou não de sobreposição de vários promotores para que o efeito de turbulência seja máximo.

Em células eletroquímicas, malhas poliméricas, estruturas metálicas expandidas ou tecidos são usados como promotores de turbulência, com o intuito de melhorar as condições de transporte de massa. A Figura 2.8 mostra alguns tipos de promotores de turbulência, em material plástico, para diferentes aberturas da malha. Em geral, a intensidade da promoção de turbulência depende da forma e orientação da malha em relação à direção do fluxo do fluido. As possíveis

combinações da malha com respeito à direção do fluxo do eletrólito podem ser do tipo (a) ou (b), como mostra a Figura 2.9. No tipo (a) a direção do fluxo é paralela à diagonal maior (D_L) da malha. Neste caso, o fluido é perturbado, mas sua orientação é mantida. Já o tipo (b) ocorre quando a diagonal menor (D_c) é paralela à direção do fluido. Neste caso, o efeito de rugosidade do material expandido é máximo. Dependendo da disposição da superfície da malha expandida, o líquido é desviado da sua direção, para a esquerda (orientação b-1) ou para a direita (orientação b-2) (ver Figura 2.9).

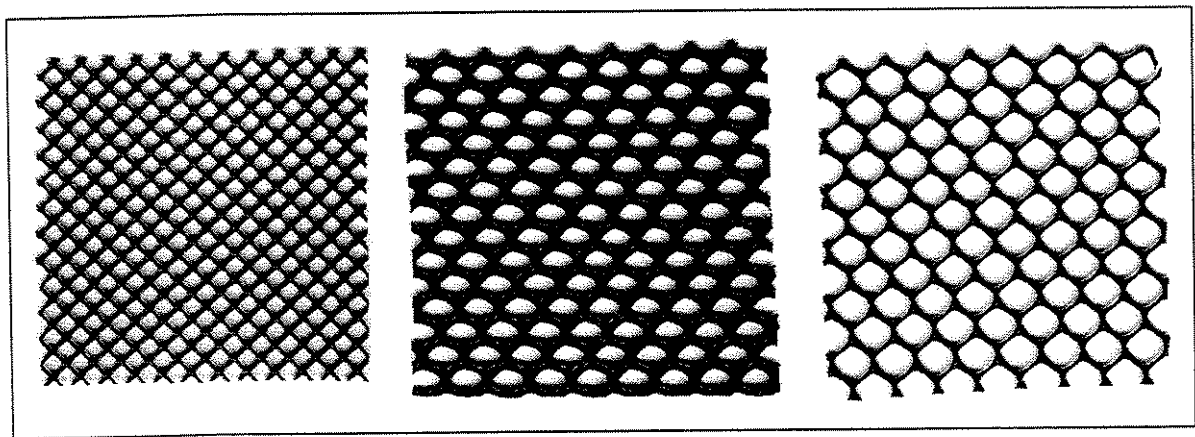


Figura 2.8. Promotores de turbulência, em material polimérico.

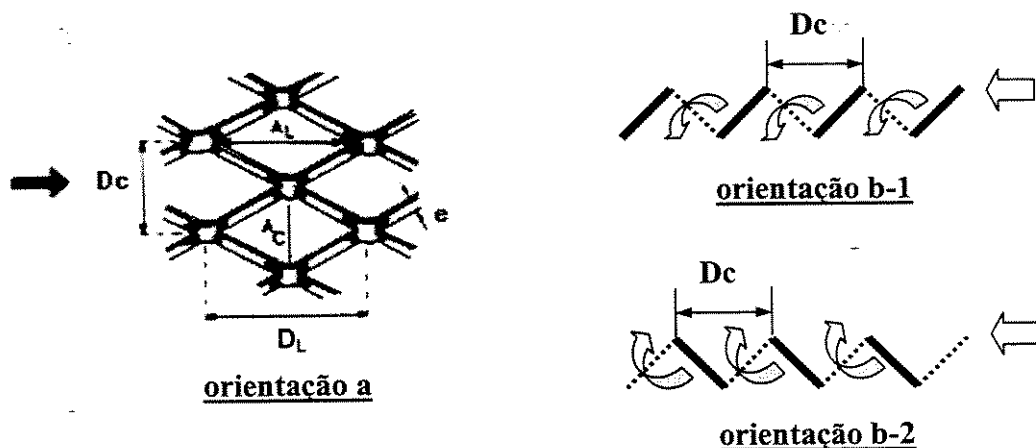


Figura 2.9. Parâmetros e orientações característicos do material expandido.

Comparações do desempenho de diferentes promotores de turbulência podem ser feitas através de um fator, denominado fator de aumento de transporte de massa (γ). Seu valor é obtido pela relação entre o coeficiente de transporte de massa do canal vazio ($k_m(V)$) e do canal preenchido com promotor de turbulência ($k_m(P)$). Quanto maior essa relação melhor é o desempenho do promotor.

Em 1981, STORCK e HUTIN [77], trabalhando em uma célula de fluxo transversal com eletrodos planos, observaram uma melhora na remoção eletroquímica de cobre, com a introdução de promotores cilíndricos ($d = 8$ mm, espaçamento de 50 mm) no canal vazio, entre catodo e anodo. Do ponto de vista energético, a presença dos promotores aumentou o consumo de energia mecânica da célula, mas esta desvantagem foi compensada pela diminuição do consumo total de energia gasto para a obtenção do decaimento da concentração de cobre.

Dois tipos de promotores de turbulência, um de grade plástica (SU-grid) e outro de cilindros plásticos, foram avaliados em uma célula comercial ESC (ElectroSyncell) em relação a eletrodos planares e expandidos [78]. Sem promotores de turbulência, as taxas de transferência de massa obtidas para o eletrodo de metal expandido foram quase o dobro das obtidas para o eletrodo plano numa mesma vazão, apesar de sua área efetiva ser maior. Isto pode ser explicado pelo fato de que o eletrodo de metal expandido por si só já atua como um promotor de turbulência. No entanto, os valores de corrente limite obtidos para o eletrodo planar com promotores de grade plástica foram maiores que os do eletrodo expandido sob as mesmas condições de trabalho. Possivelmente, isto tenha ocorrido devido à maior área superficial do eletrodo plano. Comparando os resultados obtidos nesse trabalho com dados da literatura [77], verificou-se um aumento de 1,3 a 3 vezes no coeficientes de transferência de massa com o emprego do promotor de turbulência SU-grid.

Investigações sobre orientação da malha de promotores de turbulência em um eletrodo planar foram feitas por LETORD-QUEMERE e COEURET [79], e nenhuma diferença foi observada entre os valores de coeficientes de transporte de massa obtidos para as orientações (b-1) e (b-2). Não entanto, essas orientações promoveram uma maior turbulência do que a orientação tipo (a). Neste trabalho, diferentes tipos de promotores de metal expandido e a malha plástica SU-grid foram avaliados e os dados obtidos correlacionados em uma única equação empírica, onde a orientação da diagonal da malha em relação à direção do fluxo do eletrólito também foi levada

em consideração. A correlação obtida foi: $Sh = 0,11 Re^{0,62} Sc^{0,33} (d_h/A)^{0,38}$ para $30 < Re < 600$, onde d_h é o diâmetro hidráulico e A a abertura da diagonal, menor ou maior, dependendo da orientação do fluido. Os coeficientes de transferência de massa obtidos com o promotor SU-grid foram muito menores do que aqueles encontrados por CARLSSON e colaboradores [78]. No entanto a sua eficiência foi de 2 a 4 vezes superior a dos promotores de metal expandido.

RALPH e colaboradores [80] investigaram oito tipos de promotores de turbulência de malha plástica em uma célula tipo filtroprensa, não dividida, de eletrodo plano, usando a reação de redução do hexacianoferrato (III), controlada por transporte de massa, para monitoramento da eficiência do processo. Os resultados mostraram um fator de aumento do transporte de massa (γ), de 1,05 a 2,20, nos ensaios com promotor de turbulência em relação àqueles obtidos com o canal vazio. Exames feitos com relação à estrutura dos promotores de turbulência permitiram concluir que o fator de aumento do transporte de massa pode estar relacionado à geometria dos promotores utilizados, embora seja difícil prever teoricamente qual a estrutura de promotor ideal para cada reator.

Ainda dedicando-se aos estudos de transferência de massa em células do tipo filtroprensa, BROWN e colaboradores [81,82] e WALSH e colaboradores [83] avaliaram os efeitos da presença ou não de promotores de turbulência sobre o transporte de massa total do sistema em um reator comercial FM01-LC fornecido pela ICI. Verificaram que, na ausência de promotores de turbulência, a distribuição de corrente ao longo do eletrodo é desigual na direção do fluxo do eletrólito. Mas, com o emprego de promotores, esta distribuição tornou-se mais uniforme e os efeitos de entrada foram reduzidos. Este comportamento também foi observado por TAAMA e colaboradores [84], ao trabalharem em uma célula comercial denominada DEM. A introdução de promotores de turbulência plásticos resultou num aumento de 50 a 100% nos valores de transferência de massa.

Nos estudos realizados na célula FM01-LC [82,83], observou-se a importância da sobreposição de vários promotores de turbulência. Isto porque reduz o estabelecimento de canais preferenciais melhorando a distribuição localizada de transporte de massa. A correlação obtida na ausência de promotores foi: $Sh = 0,22 Re^{0,71} Sc^{0,33}$, enquanto que na presença destes a equação correspondente é: $Sh = 0,74 Re^{0,62} Sc^{0,33}$ para $200 < Re < 1000$. Embora o uso de promotores de

turbulência tenha resultado num aumento considerável no transporte de massa do reator FM01-LC (por um fator acima de 3) a incorporação de eletrodos porosos tridimensionais também demonstrou um aumento na transferência de massa, apresentando um desempenho similar ao dos eletrodos planos com promotores de estruturas expandidas, e superior ao eletrodo plano sem promotor de turbulência.

Outro estudo do emprego de promotores de turbulência foi feito por STANKOVIC [85] em um processo de deposição de cobre controlado por transporte de massa. Nele se avaliou a relação entre o consumo de energia e o aumento da transferência de massa em células com eletrodos planares, com e sem a presença de promotores de turbulência. Verificou-se que o emprego de promotores de turbulência gera um aumento no consumo de energia, o qual é função da velocidade do eletrólito, da densidade de corrente e do próprio projeto da célula eletroquímica. No entanto, o emprego de promotores mostrou-se vantajoso do ponto de vista energético em processos eletroquímicos onde o anodo é insolúvel, embora esta eficiência dependa também da reação anódica.

PLETCHER e colaboradores [13], trabalhando com catodos de carbono vítreo reticulado em um reator de fluxo transversal, verificaram que, mesmo variando o número de poros por polegada do catodo, todos os resultados observados em laboratório puderam ser ajustados em uma única correlação envolvendo Re , Sh e Sc do tipo $Sh = 2,7 Re^{0,48} Sc^{0,33}$. Ao comparar os resultados obtidos aos de um catodo bidimensional, observou-se uma maior eficiência na remoção de metais com a utilização do carbono vítreo reticulado. As possíveis razões podem ser a grande área superficial e a turbulência introduzida pelos poros do eletrodo tridimensional.

Embora PLETCHER e colaboradores [13] e WALSH e colaboradores [83] tenham destacado a importância do carbono vítreo reticulado como gerador de turbulência, nenhum trabalho foi realizado até o momento investigando os resultados do uso associado de eletrodos tridimensionais porosos e promotores de turbulência. Por outro lado, publicaram-se muitos estudos dedicados à influência de promotores de turbulência em diferentes sistemas eletroquímicos bidimensionais. São unânimes as conclusões relativas à melhoria que o emprego de tais promotores gerou no coeficiente de transporte de massa de tais sistemas. No entanto,

muitos estudos ainda devem ser feitos do ponto de vista hidrodinâmico, com a finalidade de melhorar a eficiência dos reatores eletroquímicos com eletrodos tridimensionais porosos.

Este projeto foi desenvolvido visando atender à necessidade de desenvolvimento e otimização de reatores eletroquímicos para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio. Ele consiste no estudo de alguns parâmetros de transporte de massa, para reatores de fluxo paralelo e transversal com catodo tridimensional poroso. Tais parâmetros seriam: distância anodo-catodo, geometria dos promotores de turbulência, e velocidade do fluido. Parâmetros eletroquímicos, como potencial a ser aplicado e características da solução de trabalho, também foram otimizados durante o estudo em questão.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

O estudo da eletrogeração de peróxido de hidrogênio e de sua aplicação na descoloração de corantes reativos foi feito em três etapas. Na primeira foram realizados alguns experimentos de bancada, onde verificou-se a cinética de dissolução de oxigênio em diferentes soluções aquosas e a redução do oxigênio sobre a superfície de um eletrodo de carbono vítreo monolítico e reticulado, com o intuito de se obter a melhor solução de trabalho e o melhor potencial de redução para esse processo, respectivamente. Na segunda etapa, foram construídos dois reatores eletroquímicos, um de fluxo paralelo e outro de fluxo transversal às linhas de corrente, nos quais foram feitos ensaios voltamétricos e a potencial constante. Nesta fase, avaliou-se a influência das principais condições operacionais sobre a constante de transferência de massa e o consumo de energia elétrica do processo, sendo estas: a) velocidade do fluido no interior do reator, b) promotores de turbulência e c) distância entre anodo e catodo. Finalmente, na terceira etapa, verificou-se o desempenho do peróxido de hidrogênio eletrogerado na descoloração do corante reativo preto remazol, sem e com a presença de radiação ultravioleta, trabalhando nas condições otimizadas dos reatores avaliados.

3.1 – Experimentos de bancada

O estudo da cinética de dissolução de oxigênio nas soluções usadas como eletrólito foi feito através do borbulhamento direto de gás oxigênio utilizando um dispersor sinterizado fino, e a

concentração na fase aquosa foi monitorada ao longo do tempo através de um eletrodo sensor de oxigênio dissolvido (OD) modelo YSI95/10FT. Foram usadas duas soluções de Na_2SO_4 0,5 M, com pH de 8 e 10, e uma solução de NaOH 1M, pH 14. Todos os reagentes utilizados eram de grau analítico e não foram feitas purificações prévias. A determinação de pH foi feita empregando-se um eletrodo de vidro combinado, acoplado a um medidor de pH digital Analion, modelo PM600. O volume de solução utilizado neste estudo foi de 1 litro para cada ensaio e a temperatura foi mantida constante, em torno de 25 °C. Durante todos os ensaios, a solução foi homogeneizada com a ajuda de um agitador magnético. Estes testes permitiram determinar a concentração de saturação do oxigênio no meio, que foi utilizado nos experimentos posteriores.

A seguir, a reação de redução do oxigênio foi estudada sobre a superfície de um eletrodo de disco rotatório de carbono vítreo monolítico (área = $0,12 \text{ cm}^2$) para a determinação dos potenciais onde ocorrem os eventos catódicos representados pelas equações (1.4) e (1.5). Os experimentos voltamétricos foram controlados por meio de um potenciostato Autolab PGSTAT 20, acoplado a um módulo RDE 616 da PARC. Utilizou-se uma célula eletrolítica de três eletrodos, com dois compartimentos separados por uma placa porosa de vidro sinterizado, conforme mostra o desenho esquemático na Figura 3.1. Um eletrodo de platina foi usado como contra-eletrodo e como eletrodo de referência utilizou-se um sistema de semi-referência de Ag/AgI, imerso no próprio eletrólito, para evitar queda ôhmica. Este eletrodo foi confeccionado no laboratório segundo o procedimento descrito no anexo A. A sua vantagem é representada pela suas diferentes dimensões, podendo ser em forma de placa ou fio, o que permite o seu posicionamento tão próximo quanto possível da superfície do eletrodo de trabalho, sem interferir nas condições hidrodinâmicas do experimento. Para os ensaios de bancada, empregou-se um fio de Ag com 0,3 mm de espessura, enquanto que para os ensaios realizados no reator utilizou-se uma placa de Ag. O potencial deste eletrodo em relação ao de calomelano em KCl saturado é de 620 mV.

As curvas potencial-corrente (voltamogramas) foram obtidas a partir de uma varredura linear de potencial a uma velocidade de 5 mV s^{-1} , para uma faixa de potencial entre 0,0 V e -1,9 V vs. Ag/AgI, para várias rotações do eletrodo de trabalho, sendo estas: 0, 100, 200, 300, 400, 900, 1600, 2500 e 3600 rpm.

O mesmo estudo foi repetido sobre a superfície de um eletrodo de carbono vítreo reticulado (CVR). Para tal, foi construído um eletrodo de CVR, que foi acoplado à superfície do eletrodo de disco rotatório de carbono vítreo monolítico. A porosidade do CVR utilizado foi de 45 ppi (poros por polegada linear) com área de $27 \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-3}$. As dimensões do cilindro foram tais que a área obtida para a reação foi de $20 (\pm 0,2) \text{ cm}^2$. Reproduziu-se o mesmo arranjo experimental anterior, alterando apenas o tipo de carbono vítreo do eletrodo de trabalho.

Contra-Eletrodo

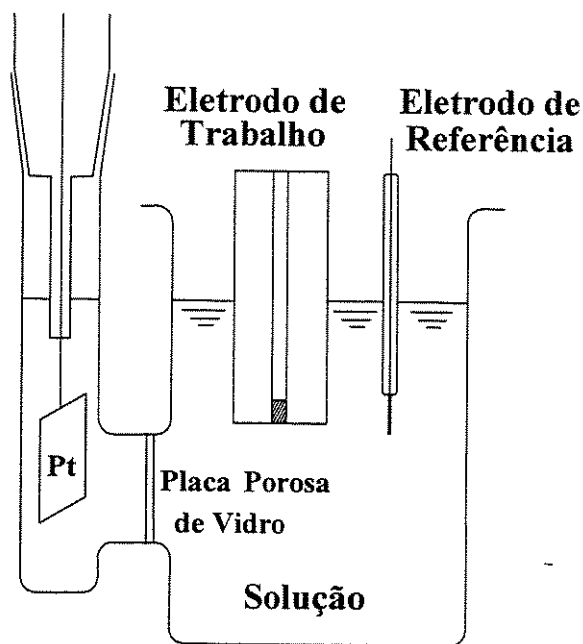


Figura 3.1. Representação esquemática de uma célula de dois compartimentos onde foram acomodados; além do eletrodo de trabalho de carbono vítreo, o eletrodo de referência de Ag/AgI e o contra-eletrodo de platina, conforme indicado na figura.

3.2. Reatores eletroquímicos – escala piloto

Dois tipos de reatores foram avaliados na eletrogeração de peróxido de hidrogênio, denominados reator de fluxo paralelo e de fluxo transversal, onde o fluxo do católito escoava paralelamente e transversalmente ao sentido do fluxo de corrente, respectivamente. Estes reatores são compostos por um conjunto de placas de acrílico e mantas de borracha, intercaladas, montadas na forma de um filtroprensa, com dimensões de 305 x 350 mm e espessura variável, formando dois compartimentos anódicos e um catódico, separados por membranas catiônicas

Nafion® 417, como mostra a Figura 3.2. Em ambos os reatores, o catodo, formado por um bloco de carbono vítreo reticulado de 80 ppi com dimensões de 15 cm x 15 cm x 1,3 cm está contido na placa central. Já os anodos, compostos por duas chapas de titânio revestidas ($\text{Ti}/55\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-}45\text{IrO}_2$), foram fornecidos pela De Nora do Brasil Ltda., com dimensões de 15 cm x 15 cm, e encontram-se situados nas extremidades do reator, seguidos somente pelas placas de fechamento. A distância entre os eletrodos variou entre 1,5 cm e 0,5 cm de cada lado.

A diferença entre estes reatores está no compartimento catódico. Como pode-se observar na Figura 3.3 (a) e (b), o projeto da placa central, onde está alojado o CVR, muda de um reator para outro em função da trajetória do fluido. Além disso, as placas adjacentes à placa de acrílico central, representadas pelo número 5 na Figura 3.2, só são necessárias para a configuração do reator de fluxo paralelo. Quando trabalha-se na condição de fluxo transversal elas são eliminadas.

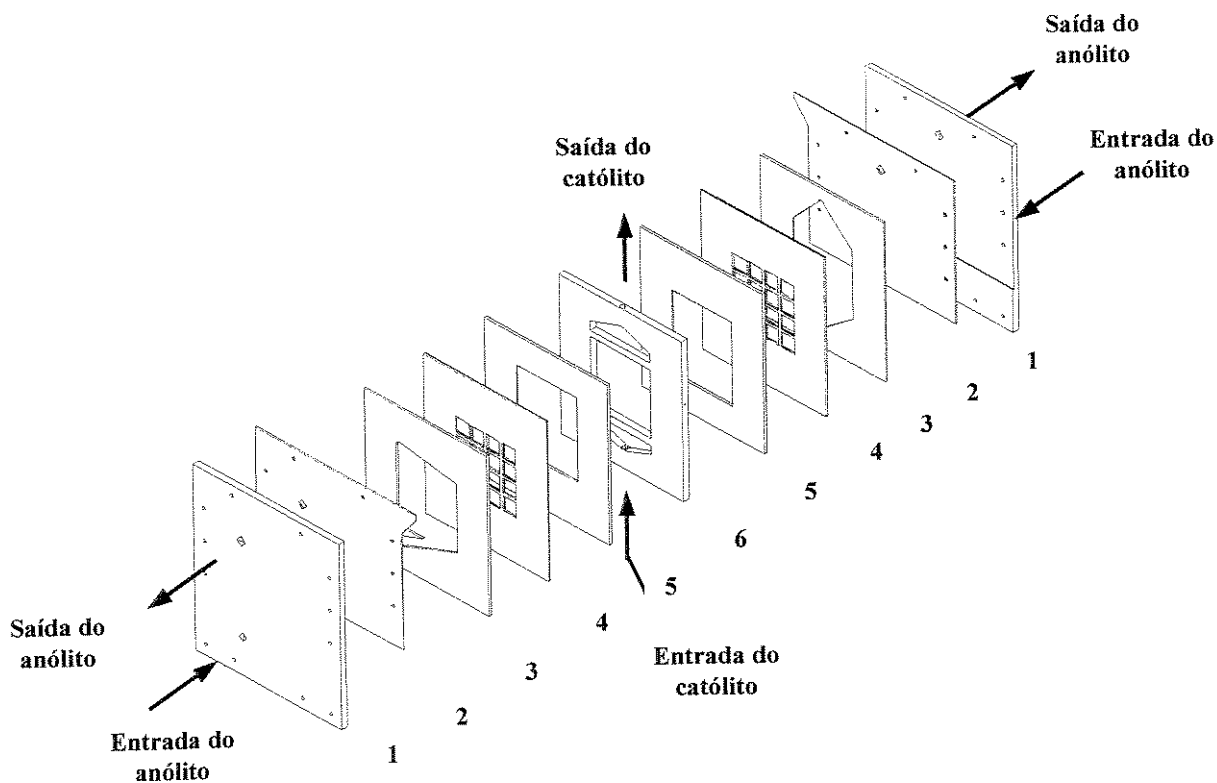
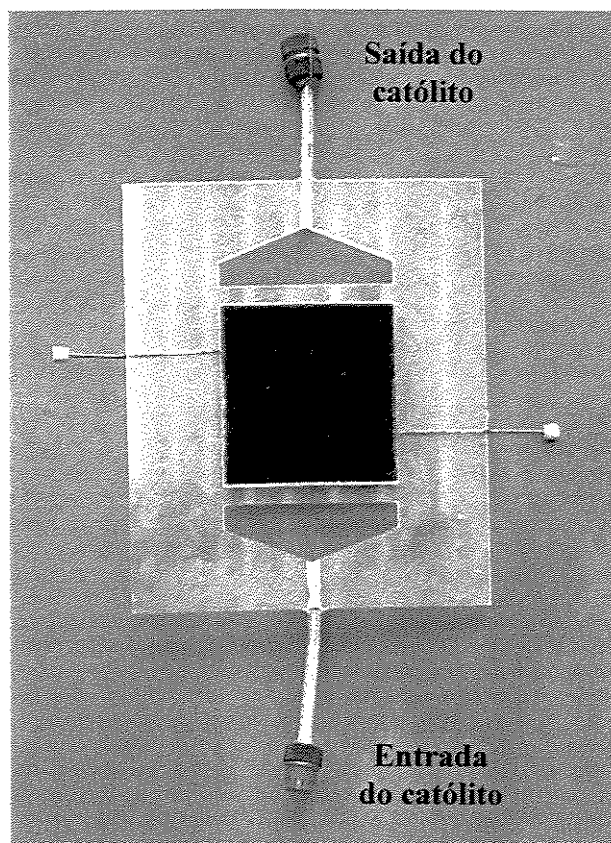
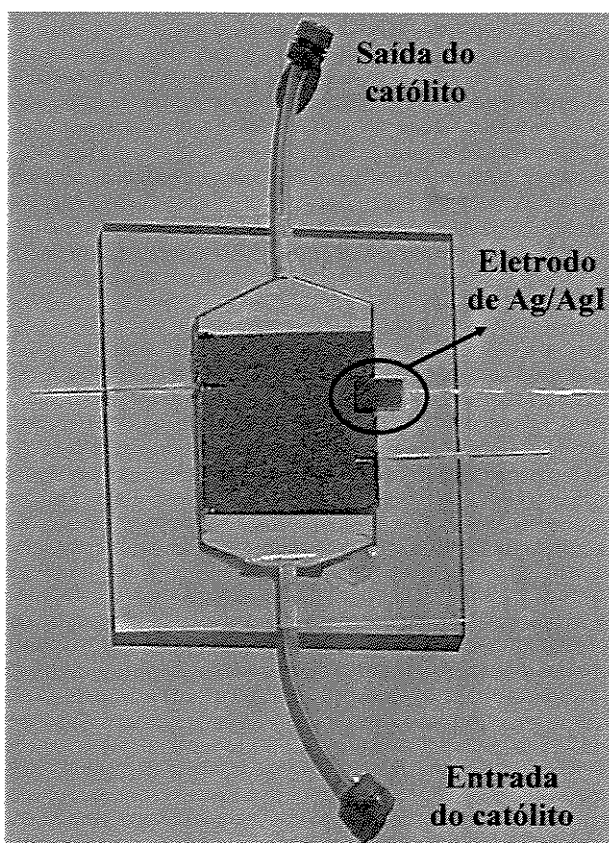


Figura 3.2. Visão expandida do reator eletroquímico de fluxo paralelo empregado na eletrogeração de peróxido de hidrogênio composto por: (1) placas de fechamento em acrílico, (2) anodos DSA®, (3) compartimentos anódicos, (4) membranas catiônicas Nafion® 417, (5) compartimentos catódicos e (6) placa central com CVR.



A

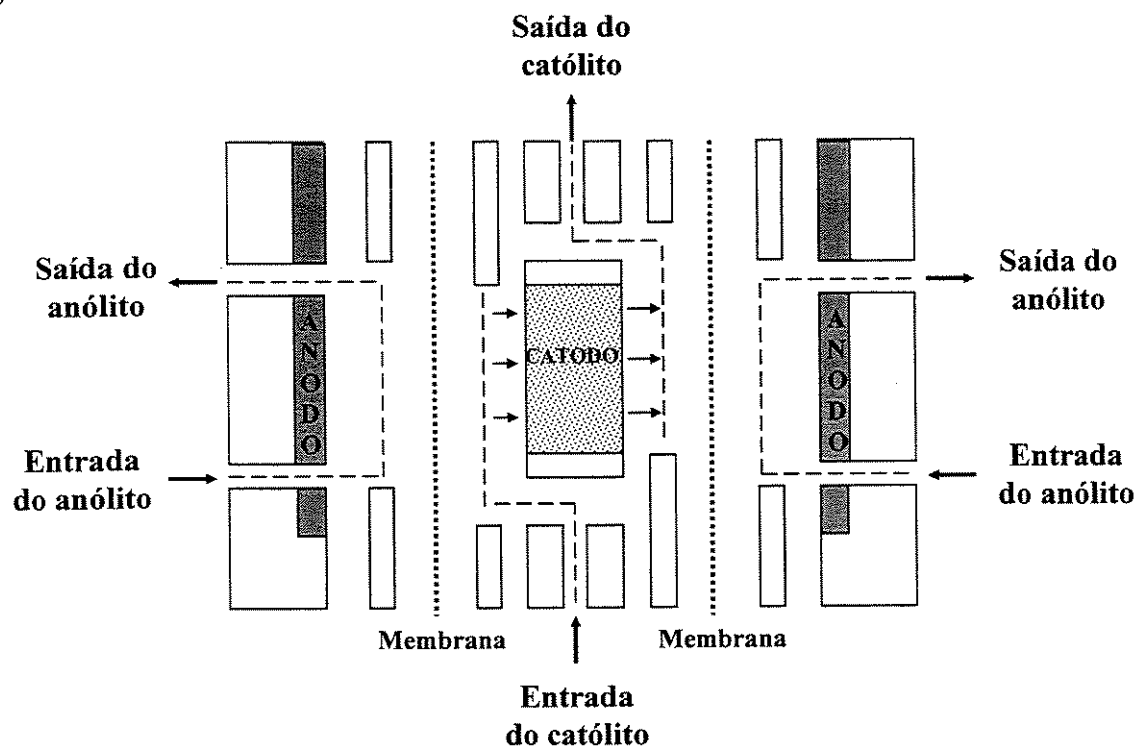


B

Figura 3.3. Foto ilustrativa das placas centrais de acrílico, contendo o carbono vítreo reticulado de 80 ppi, dos reatores de (a) fluxo paralelo e (b) fluxo transversal. Destaque do posicionamento do eletrodo de semi-referência de Ag/AgI na placa central do reator de fluxo transversal.

Na Figura 3.4-a e 3.4-b são demonstrados, através de um desenho esquemático o comportamento do fluido dentro dos reatores de fluxo paralelo e transversal. As setas na figura representam o sentido do católito e do ânólito no interior do reator.

a)



b)

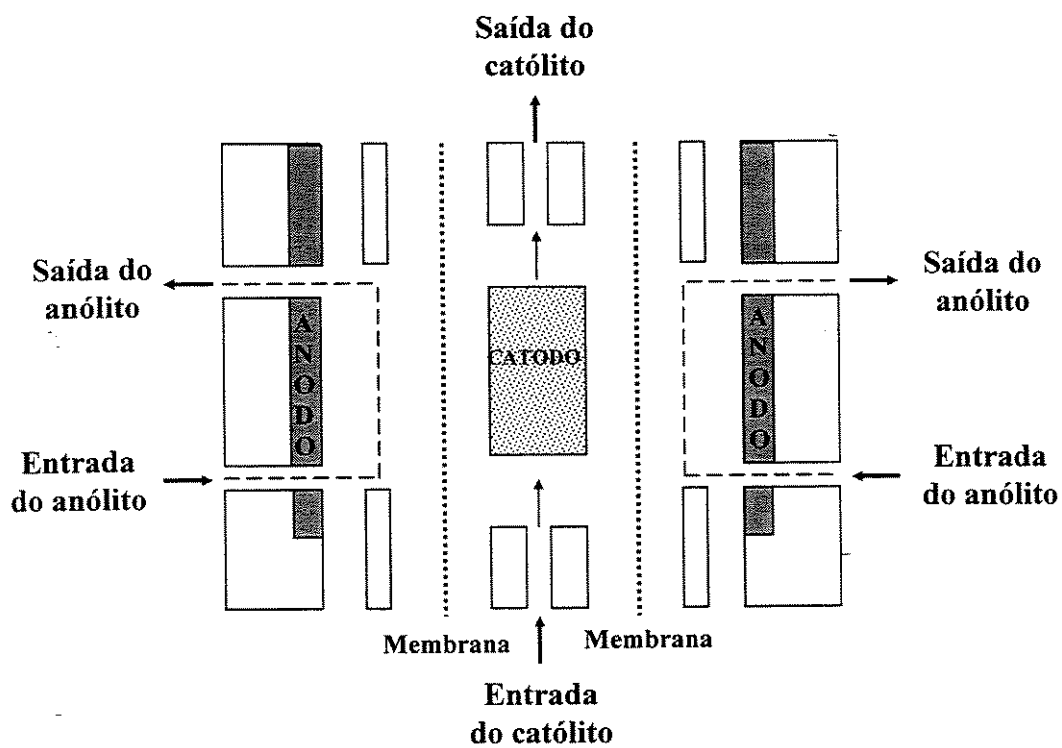


Figura 3.4. Representação esquemática da circulação do anólito e católito no interior dos reatores eletroquímicos de fluxo: (a) paralelo e (b) transversal.

Primeiramente estudou-se o reator de fluxo paralelo e, em seguida, o de fluxo transversal, sendo ambos inseridos num único sistema de recirculação, denominado unidade experimental. Além do reator eletroquímico esta unidade era composta por duas bombas centrífugas, em polipropileno, de 1,5 h.p. cada, dois reservatórios de PVC com capacidade de 10 litros cada, dois medidores de vazão, quatro válvulas, sendo duas delas reguladoras das vazões impostas aos compartimentos catódico e anódico, e as outras duas do sistema de “by-pass”, como mostrado na Figura 3.5. Acoplado a esta unidade experimental tinha-se um sistema de refrigeração a fim de manter constante a temperatura do fluido durante todo o ensaio experimental.

Na Figura 3.6 pode-se observar o sistema de refrigeração ao qual a unidade experimental estava acoplada. Ele é composto por um reservatório de 50 litros, um trocador de calor circular de cobre, uma bomba centrífuga, um sensor de temperatura, um termostato, mangueiras flexíveis e duas serpentinas de aço-inoxidável alojadas em cada um dos reservatórios, por onde passava a solução de refrigeração de monoetilenoglicol a 25%. Como refrigerante utilizou-se o gás Freon R12.

Nos estudos sobre a influência dos promotores de turbulência, telas plásticas de diferentes formatos foram introduzidas no reator próximo à placa de carbono vítreo reticulado. Três tipos diferentes de promotores foram avaliados, como mostra a Figura 3.7, sendo todos constituídos de material inerte. As propriedades geométricas (diagonal menor- D_C , diagonal longa- D_L , abertura menor- A_C e abertura longa- A_L) dos três tipos de promotores usados, chamados de A, B e C, encontram-se na Tabela 3.1. Todos os promotores foram suportados por uma manta de borracha e apresentaram uma dimensão de 15 cm x 15 cm, de modo a cobrir todo o carbono vítreo reticulado. Quanto ao seu posicionamento em relação ao sentido do fluido, tomou-se o cuidado para que a orientação da diagonal menor (D_C) da malha plástica fosse paralela a direção do fluxo, pois nesta condição o efeito da rugosidade do material expandido é máximo. Uma observação importante é que este efeito de orientação da diagonal menor em relação à direção do fluido só é válido para o reator de fluxo transversal, pois no outro reator o fluxo do católito é perpendicular tanto à maior quanto à menor diagonal da malha.

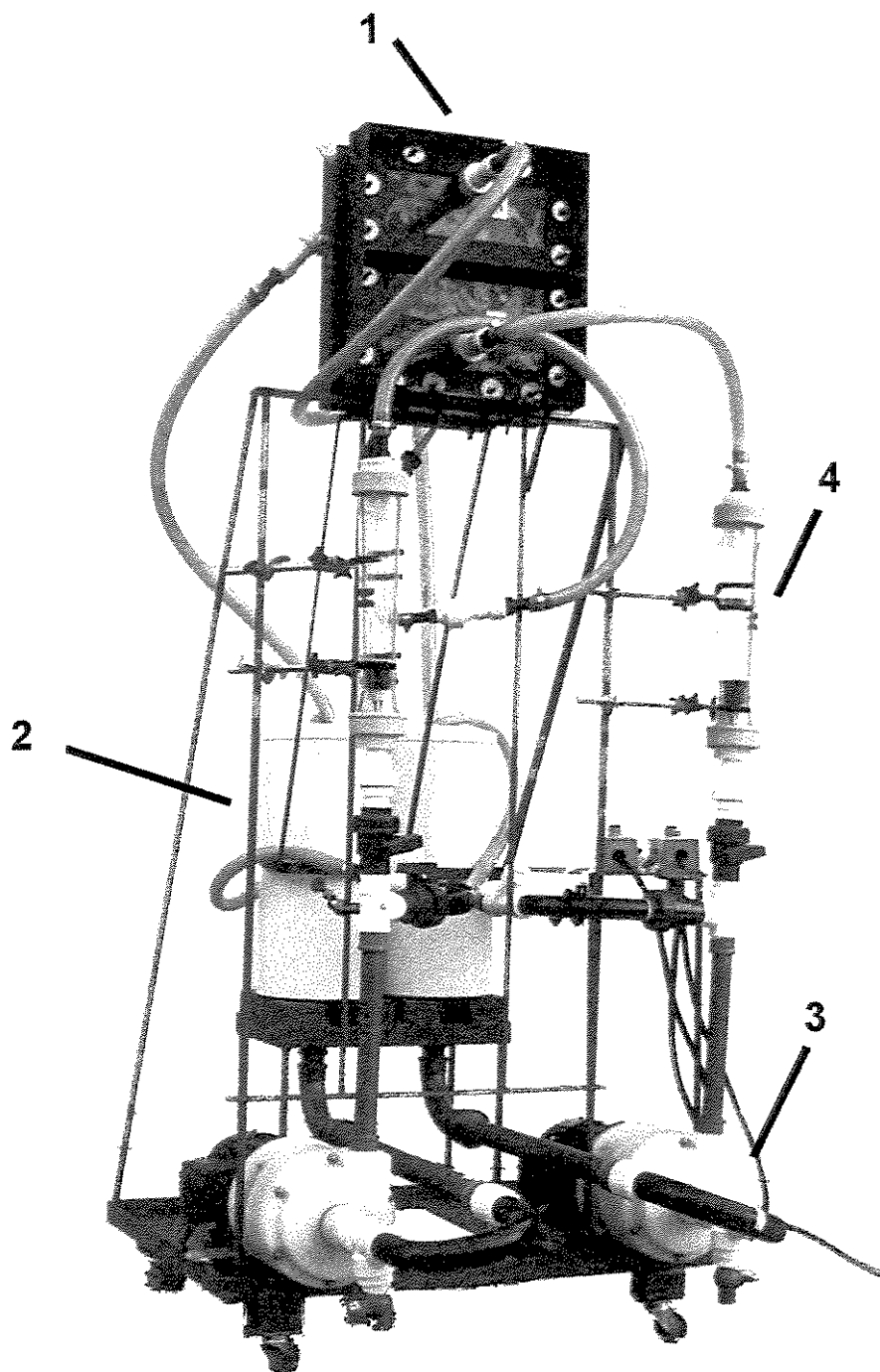


Figura 3.5. Imagem fotográfica da unidade experimental, destacando o reator eletroquímico (1), os reservatórios de PVC (2), as bombas centrífugas (3) e os rotômetros (4). Observa-se também as válvulas reguladoras de vazão e do “by-pass”.

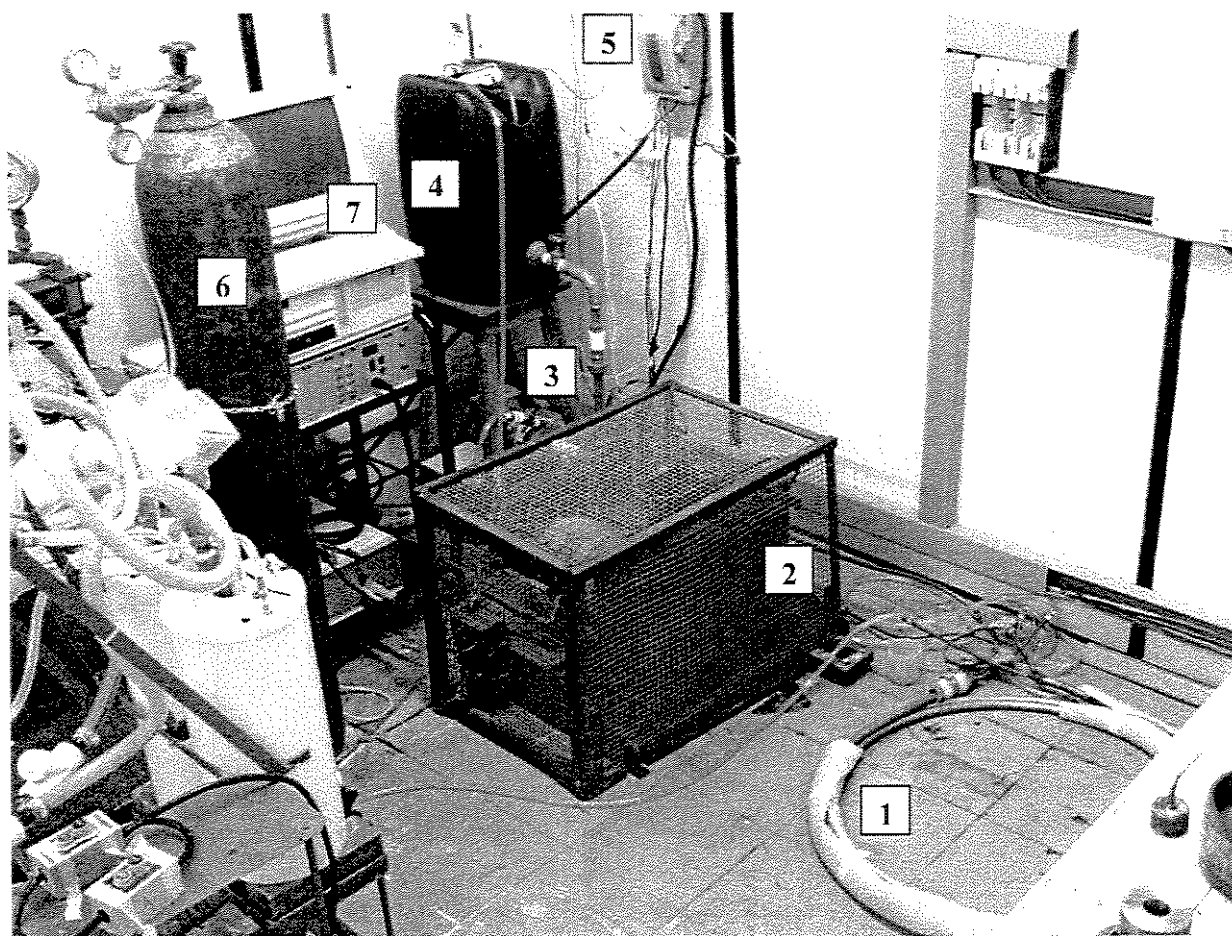


Figura 3.6. Imagem fotográfica do sistema de refrigeração composto por um trocador de calor cilíndrico (1), uma unidade de refrigeração (2), uma bomba centrífuga (3), um reservatório plástico (4) e um termostato (5). Visualiza-se também o cilindro de oxigênio, juntamente com a válvula reguladora de pressão do gás (6) e o computador conectado ao potenciostato PGSTAT20 e ao BOOSTER-10A (situado na parte inferior) (7).

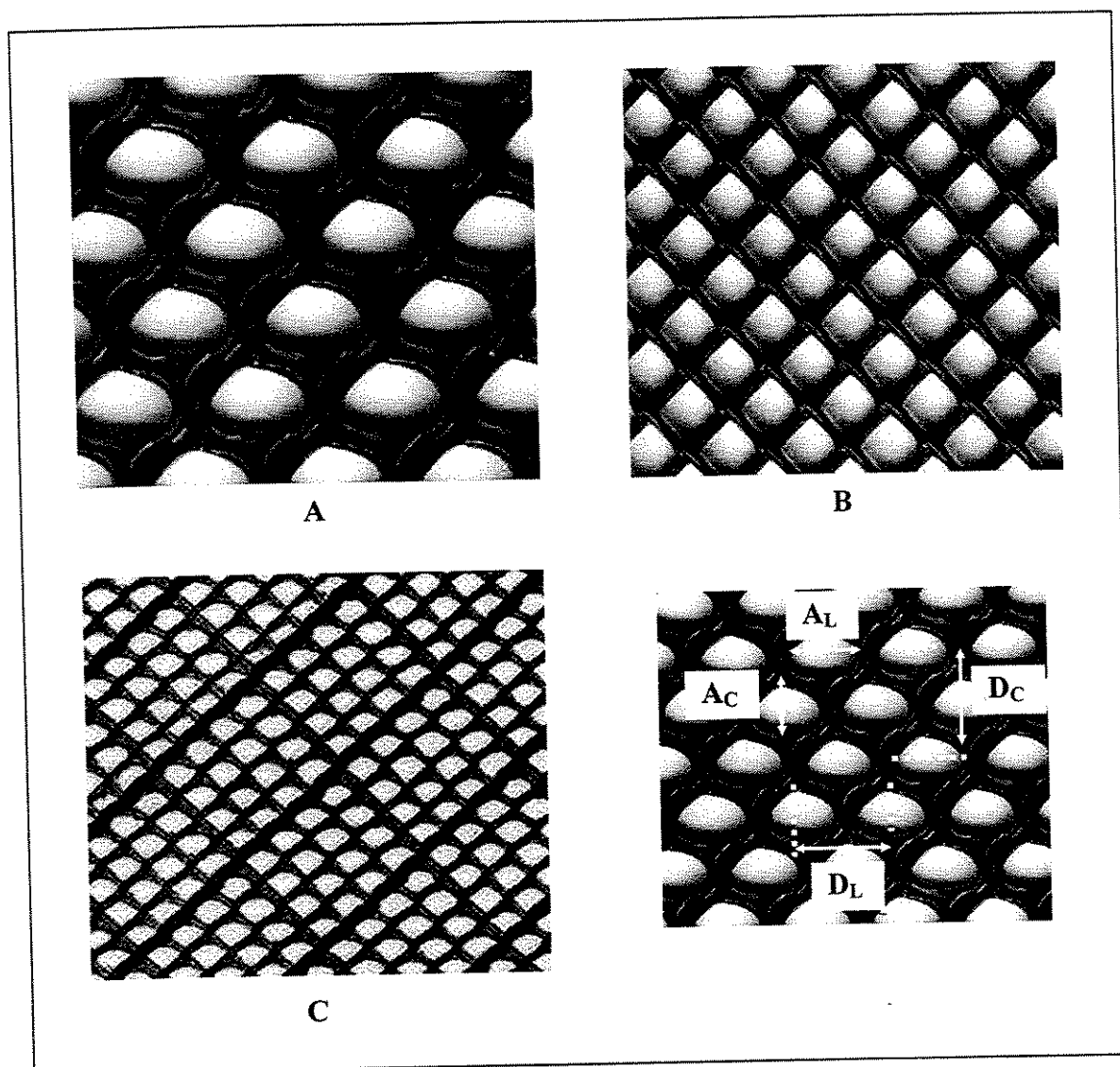


Figura 3.7. Promotores de turbulência avaliados neste estudo nos reatores de fluxo paralelo e fluxo transversal. Suas características encontram-se na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Características dos promotores de turbulência.

<i>Promotor</i>		<i>Número</i>				
<i>Tipo</i>	<i>Material</i>	<i>usado</i>	D_L / cm	D_C / cm	A_L / cm	A_C / cm
A	Teflon®	1	1,40	1,18	0,86	0,62
B	polipropileno	1	0,85	0,80	0,63	0,58
C	Teflon®	1	0,35	0,31	0,23	0,17

Os reagentes utilizados durante os ensaios em escala piloto também foram de grau analítico, sem purificações prévias. Uma solução de sulfato de sódio 0,5 M, pH 10, foi usada em todos os experimentos, como anólito e católito, sendo a deste último saturada com oxigênio dissolvido. Todas as soluções foram preparadas com água destilada e deionizada, e apresentavam uma condutividade inicial de aproximadamente 50 mS cm^{-1} . Estas soluções eram preparadas no interior dos reservatórios plásticos e sua homogeneização feita pela circulação no sistema de “bypass”. Em seguida ajustava-se o pH com uma solução de NaOH diluída e borbulhava-se oxigênio no católito até atingir a saturação. A partir daí, então, iniciavam-se os experimentos voltamétricos ou a potencial constante. O volume do católito e anólito utilizados nos ensaios foi de 10 L cada.

O oxigênio utilizado nos experimentos era comercial e seu borbulhamento na solução foi feito através de um dispersor de isopor de formato cilíndrico, situado na parte inferior do reservatório do católito. A vazão de gás era controlada por uma válvula agulha e medida por um rotâmetro. Esta vazão variou de 5 a 10 L h^{-1} durante os experimentos.

O valor de pH da solução durante os ensaios foi monitorado empregando-se um eletrodo de vidro combinado conectado a um pH/ISE Orion, modelo 720A. As medidas de condutividade foram feitas com um condutivímetro portátil Orion, modelo 115, enquanto que o monitoramento da concentração de oxigênio dissolvido foi feito com o sensor de OD utilizado nos ensaio de bancada.

A determinação da concentração de peróxido de hidrogênio foi feita por titulação potenciométrica, utilizando um titulador automático da Metrohm, modelo 702SM, e solução de permanganato de potássio padronizada com oxalato de sódio.

Ensaio voltamétricos e de eletrólise a potencial constante foram realizados empregando um sistema potenciostato/galvanostato PGSTAT20 da Autolab acoplado a um “booster” modelo BSTR10A. Como eletrodo de referência utilizou-se o semi-referência Ag/AgI na forma de placa, com 2,0 cm de largura, 4,0 cm de comprimento e 1,0 mm de espessura. Este foi posicionado bem próximo ao carbono vítreo reticulado, conforme é ilustrado na Figura 3.3-b. Um multímetro digital foi ligado em paralelo ao reator eletroquímico, com o intuito de se medir a diferença de potencial entre as placas.

As voltametrias hidrodinâmicas foram realizadas a uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, de 0,0 V a -1,9 V vs. Ag/AgI, para várias velocidades do fluido, sendo estas de 0,31.10⁻², 0,62.10⁻², 0,93.10⁻² e 1,24.10⁻² m s⁻¹ para o reator de fluxo paralelo, e de 1,70.10⁻², 3,40.10⁻², 5,09.10⁻² e 6,79.10⁻² m s⁻¹ para o reator de fluxo transversal, com e sem a presença de promotores de turbulência.

Os ensaios de eletrólise a potencial constante foram feitos entre -1,0 V e -1,7 V vs. Ag/AgI, durante um intervalo de tempo entre 4 e 5 horas, a fim de encontrar o melhor valor de potencial para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio. Determinado esse potencial, ele foi aplicado em todos os experimentos posteriores, onde avaliou-se os seguintes parâmetros: velocidade do fluido no interior do reator, promotores de turbulência e distância anodo/cátodo. Durante todos os ensaios, amostras dos reservatórios do anólito e católito eram retiradas em tempos pré-determinados (intervalo de 30 min) e submetidas a análise de pH, condutividade e concentração de peróxido de hidrogênio. Monitorava-se também a diferença de potencial entre os eletrodos e a concentração de oxigênio dissolvido no católito. Cada experimento durava em torno de 4 a 5 horas, e todos foram realizados à temperatura de aproximadamente 25 °C.

3.3 – Descoloração do corante reativo preto remazol

Inicialmente foram realizados alguns ensaios de bancada, onde verificou-se a influência do pH, a capacidade de adsorção do corante pelo CVR e a possibilidade do corante preto remazol sofrer ou não redução na superfície do catodo. Em seguida, avaliou-se o desempenho dos reatores eletroquímicos na descoloração do corante reativo preto remazol, na ausência e presença de radiação ultravioleta.

Voltametrias hidrodinâmicas foram realizadas com o eletrodo de carbono vítreo monolítico utilizando um potenciostato Autolab PGSTAT 20 com um módulo RDE modelo 616 e uma célula do tipo mostrado na Figura 3.1. Como catodo usou-se uma placa de platina e como referência um eletrodo de calomelano em KCl saturado. Duas soluções de Na₂SO₄ 0,5 M, pH 10, saturadas com nitrogênio, foram utilizadas nos experimentos. Numa delas adicionou-se 15 mg L⁻¹ do corante preto remazol. O borbulhamento de nitrogênio foi mantido durante os experimentos.

Curvas potencial-corrente foram obtidas para as soluções, com e sem corante, a uma velocidade de varredura linear de 50 mV s^{-1} , para uma faixa de potencial de 0,0 V a $-1,3 \text{ V vs. ECS}$, e rotação do eletrodo de 400 rpm.

Os ensaios de pH foram realizados em béqueres de 500 mL, utilizando 250 mL de solução de Na_2SO_4 0,5 M com 15 mg L^{-1} de corante. Os valores de pH 3, 7 e 11 foram ajustados com soluções diluídas de ácido sulfúrico e hidróxido de sódio. A coloração das soluções foi acompanhada por medida de absorbância logo após a sua preparação e depois de 24 horas. Enquanto que nos testes de adsorção introduziu-se 50 mL da solução de sulfato de sódio 0,5 M com 15 mg L^{-1} de corante, pH 11, em um recipiente contendo uma placa de carbono vítreo reticulado de 80 ppi com 7,0 cm x 6,0 cm x 1,3 cm de dimensão, de tal maneira que todo o carbono ficou imerso na solução. Monitorou-se a coloração da solução através de medidas de absorbância em intervalos de tempo de 0, 24 e 48 horas.

Utilizou-se o mesmo tipo de solução dos ensaios em escala piloto, acrescentando somente 15 mg L^{-1} do corante preto remazol no católito. Ambos os reatores operaram sob condições otimizadas, ou seja, na melhor velocidade do fluido, com o promotor de turbulência mais eficiente, com a menor distância anodo/catodo e no melhor potencial para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio. O volume de solução foi de 10 litros para cada reservatório, assim como, nos ensaios já realizados. Além do monitoramento da quantidade de peróxido de hidrogênio, pH, condutividade, concentração de oxigênio dissolvido, condutividade e ddp da célula, mediu-se a absorbância da solução de tempo em tempos durante os dois experimentos realizados, um no reator de fluxo paralelo e outro no de fluxo transversal.

As medidas de absorbância foram feitas em um Espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-1601PC, enquanto as demais análises foram feitas utilizando os mesmos equipamentos anteriormente descritos. O comprimento de onda de máxima absorbância encontrado para o corante preto remazol foi de 597 nm. Logo, utilizou-se esse valor para o acompanhamento da descoloração da solução, embora espectros variando de 800 nm a 200 nm também tenham sido obtidos com o intuito de acompanhar a possível formação ou o aparecimento de outros picos em diferentes comprimentos de onda.

A análise de carbono orgânico total também foi feita em algumas amostras, após acidificação com ácido sulfúrico. Foi utilizado um analisador de carbono orgânico total Shimadzu, modelo TOC-5000A.

Nos experimentos realizados com radiação inseriu-se uma lâmpada de ultravioleta de 100 W fornecida pela Trojan Inc., que apresenta $\lambda_{\text{máx}} = 254 \text{ nm}$, dentro do reservatório do católito.

Inicialmente foram feitos os ensaios sem radiação nos dois tipos de reatores estudados. No reator que apresentou um desempenho melhor na descoloração do corante, repetiu-se o experimento, mas sob a ação da radiação UV. Em seguida mais dois ensaios com radiação foram feitos sem aplicação de potencial na célula: um com e outro sem borbulhamento de oxigênio na solução do católito. Foi possível assim, verificar a degradação do corante na presença de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_2/UV e só com UV.

Em todos os ensaios, o modo de preparo das soluções foi similar ao empregado no estudo de otimização dos reatores. O período de tratamento variou de 3 a 5 horas, com coleta de amostras em intervalos de 15 minutos.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos durante o desenvolvimento deste estudo nas seguintes fases:

1. Cinética de dissolução de oxigênio em diferentes soluções aquosas;
2. Estudo da redução de oxigênio sobre carbono vítreo monolítico e carbono vítreo reticulado;
3. Eletrogeração de peróxido de hidrogênio em célula de fluxo paralelo e de fluxo transversal;
4. Avaliação do peróxido de hidrogênio eletrogerado na degradação de corantes reativos.

4.1 - Cinética de dissolução de oxigênio em diferentes soluções aquosas

Num processo onde a eletrogeração de peróxido de hidrogênio ocorre a partir da redução do oxigênio dissolvido no meio eletrolítico, é importante que o eletrólito trabalhe na concentração de saturação, e que o oxigênio reduzido possa ser prontamente repostado na solução. Neste caso, foram então determinadas as constantes de velocidade de dissolução do oxigênio em três meios distintos, descritos anteriormente (capítulo 3), para posteriormente serem utilizados como eletrólito para a produção de peróxido de hidrogênio. Borbulhou-se oxigênio nestas soluções através de um dispersor sinterizado fino e a variação da concentração de oxigênio dissolvido foi monitorada ao longo do tempo através de um sensor de oxigênio dissolvido (OD).

A Figura 4.1 mostra os perfis de concentração de oxigênio dissolvido ao longo do tempo de borbulhamento para as soluções identificadas no gráfico. Partindo-se de um valor inicial, normalmente presente em soluções aquosas (7 a 8 mg L⁻¹), a concentração de oxigênio aumentou exponencialmente até atingir a saturação. A concentração de saturação foi de $25,14 \pm 0,04$ mg L⁻¹, independente da composição da solução, e na temperatura de 25 ± 1 °C. O tempo necessário para a saturação de 0,5 litros de solução foi de 20 minutos.

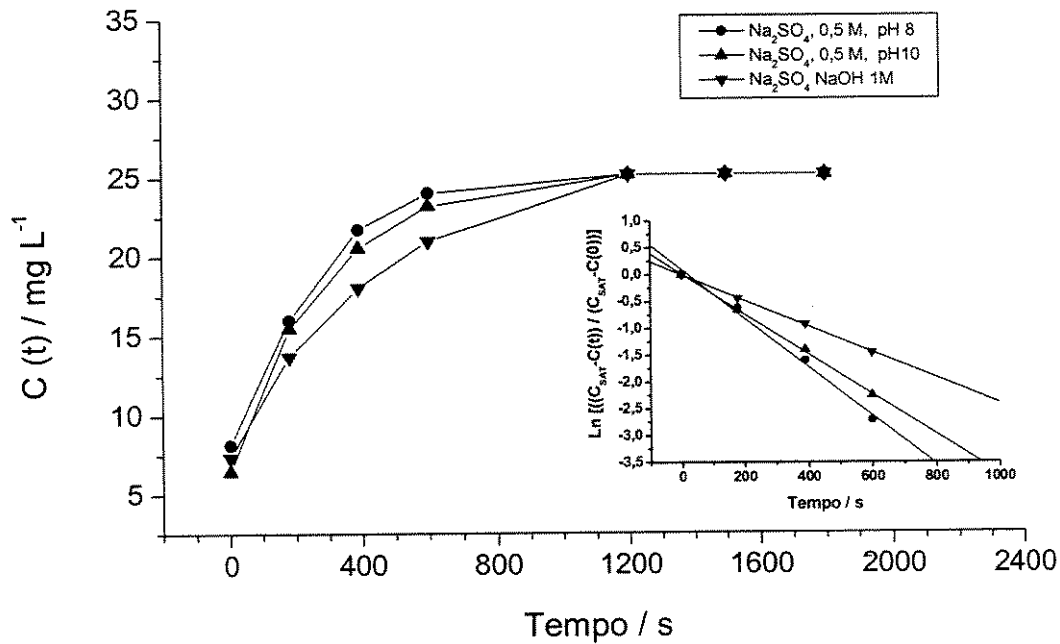


Figura 4.1. Perfil de concentração de oxigênio dissolvido em função do tempo de borbulhamento, nas soluções descritas. Detalhe: Linearização das curvas de concentração para determinação das constantes de velocidade de dissolução.

Para determinar o coeficiente de transferência de massa para a fase líquida (k_L) durante o borbulhamento foi necessário considerar a concentração de saturação (C_{sat}), e a variação da concentração de O₂ dissolvido (dC_L/dt) pôde ser expressa de acordo com o seguinte balanço de massa [39]:

$$\frac{dC_L(t)}{dt} = k_L a_e (C_{sat} - C_L(t)) \quad (4.1)$$

Integrando-se entre limites apropriados obteve-se a solução:

$$C_L(t) = C_{sat} - (C_{sat} - C(0)) \exp(-k_L a_e t) \quad (4.2)$$

onde $C(0)$ é o valor de $C_L(t)$ em $t = 0$ e a_e é a área superficial específica da bolha do gás.

A linearização da equação (4.1) forneceu o valor da constante de velocidade da dissolução de oxigênio, ou o coeficiente de transporte de massa para a solução. O detalhe da Figura 4.1 mostra esta linearização, onde os valores de k_L são representados pelos coeficientes angulares das retas. A Tabela 4.1 compara estes valores para cada solução não saturada.

Tabela 4.1. Constante de velocidade de transferência de massa para a fase líquida e velocidade de dissolução do oxigênio durante o borbulhamento.

Solução	$k_L a_e / \text{m}^{-1} \text{s}^{-1}$	Veloc. Dissolução / $\mu\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$
Na_2SO_4 0,5M – pH 8	0,0046	0,144
Na_2SO_4 0,5M – pH 10	0,0037	0,116
NaOH 1M – pH 14	0,0024	- 0,075

Como pode ser observado na Tabela 4.1, o processo de redução do oxigênio deve levar em consideração os baixos valores de k_L e, em consequência, a baixa velocidade de dissolução do gás na fase líquida. Sendo assim, é necessário estabelecer um compromisso entre a quantidade de oxigênio consumido no catodo e aquela que pode ser reposta na solução mediante o borbulhamento permanente de oxigênio, de forma a não comprometer o rendimento elétrico da eletrogeração de peróxido de hidrogênio.

Se, durante o processo eletrolítico, a concentração de oxigênio for mantida constante (vide Figura 4.1), a corrente limite ainda será muito baixa. Considerando a concentração de saturação de 25 mg L^{-1} e estimando a espessura da camada de difusão (δ) entre 10^{-2} e 10^{-3} cm e o coeficiente de difusão (D) do oxigênio, de forma benevolente, como $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, é possível estimar a corrente limite a partir da equação:

$$i_L = nF \frac{D}{\delta} C_{sat} \quad (4.3)$$

onde n e F são o número de elétrons trocados por mol de HO_2^- produzido (2, neste caso) e a constante de Faraday, respectivamente. Utilizando a equação 4.3, a corrente limite ficará entre 0,15 e 1,5 mA cm^{-2} . Valores de densidade de corrente tão baixos dificultam o projeto de uma célula eletrolítica e a viabilização de um possível processo industrial, daí a necessidade de se trabalhar com eletrodos tridimensionais, pois apresentam uma alta relação área de reação/volume do catodo. Dentre os tipos de eletrodos tridimensionais disponíveis no mercado o CVR é um dos mais atrativos para esse processo, pois além de possuir uma grande área superficial específica, é inerte quimicamente.

Embora o valor do coeficiente de transporte de massa para a fase líquida (k_L) tenha sido maior para a solução de sulfato de sódio 0,5 M, pH 8, optou-se por trabalhar com a de pH 10 em virtude dos resultados apresentados na literatura sobre a produção de H_2O_2 [46,57]. Neste pH, verificou-se uma maior eficiência de corrente na eletrogeração de peróxido de hidrogênio e uma maior estabilidade deste em soluções com pH acima de 10. Baseado nestas observações e nas características do CVR, iniciaram-se os estudos de investigação da eletrogeração de peróxido de hidrogênio sobre a superfície de carbono vítreo para a solução de sulfato de sódio 0,5M, pH 10, saturada com oxigênio dissolvido.

4.2 - Estudo da redução do oxigênio sobre carbono vítreo

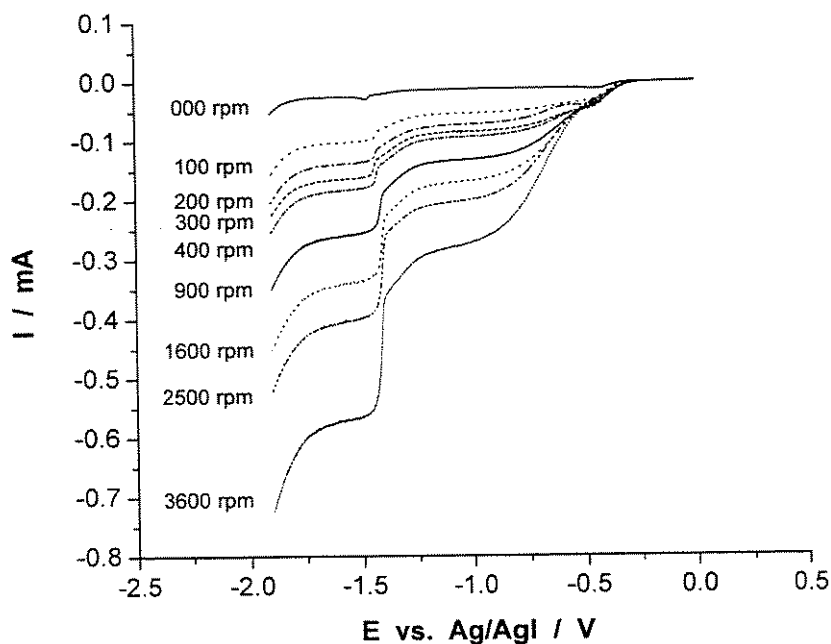
Com o objetivo de saber se o carbono vítreo é um substrato adequado para a redução do oxigênio, e qual a seletividade deste material em privilegiar a formação do peróxido de hidrogênio, verificou-se qual o intervalo em volts que separa a reação de produção do peróxido de hidrogênio e a sua posterior redução para água. Foram então realizadas voltametrias lineares em um eletrodo de disco rotatório de carbono vítreo monolítico e reticulado numa solução de sulfato de sódio 0,5 M, pH 10, a fim de elucidar essa questão. O potencial foi varrido de 0,0 V a

-1,9 V em relação a um referência de Ag/AgI, a uma velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹. Uma vez saturada a solução, o borbulhamento foi mantido durante as polarizações.

A Figura 4.2 (a) mostra curvas de potencial-corrente para várias velocidades de rotação do eletrodo de carbono vítreo. É possível notar que todas as curvas exibem dois patamares bem definidos relativos às reações $O_2 \rightarrow H_2O_2$ e $H_2O_2 \rightarrow H_2O$. Nas curvas, observa-se claramente nas curvas da Figura 4.2 (a) a limitação do processo de redução pela velocidade de difusão do oxigênio na solução. O aumento da velocidade de rotação, com a conseqüente redução na espessura da camada de difusão, melhora o transporte da espécie eletroativa para a superfície do eletrodo, aumentando a corrente limite. É possível notar que a corrente para a rotação de 3600 rpm é de 0,31 mA, no potencial de - 1,3 V (primeiro patamar). Considerando que a área do eletrodo de disco de carbono vítreo é de 0,12 cm², tem-se uma densidade de corrente de 2,6 mA cm⁻², próxima ao valor previsto nos cálculos do item anterior. A Figura 4.2 (b) apresenta o gráfico de Levich para os dois processos. A organização dos dados nessa forma (I_L vs. $\omega^{1/2}$) é uma ferramenta importante para decidir quando um processo é limitado por transporte de massa. No caso da Figura 4.2 (b), ambos processos apresentam esta característica. A formação do peróxido de hidrogênio é controlada pela velocidade de difusão do oxigênio dissolvido, e a formação da água (segundo processo) é limitada pela difusão do HO_2^- eletrogerado e do O_2 dissolvido. As correntes relativas ao segundo processo estão somadas às correntes limites para a formação do peróxido de hidrogênio e, com isso, os valores de densidade de corrente são maiores. A relação linear entre a corrente limite e $\omega^{1/2}$ certifica o controle por transporte de massa.

Outro fato importante, revelado pelos voltamogramas da Figura 4.2, é que a separação entre as duas etapas da reação de redução do oxigênio é em torno de 1000 mV, com um patamar de corrente limite estendendo-se ao longo de 750 mV, viabilizando a utilização deste substrato para a produção de peróxido de hidrogênio. Embora em trabalhos anteriores [39], utilizando uma solução de NaOH 1 M saturada com O_2 , essa diferença tenha sido menor.

a)



b)

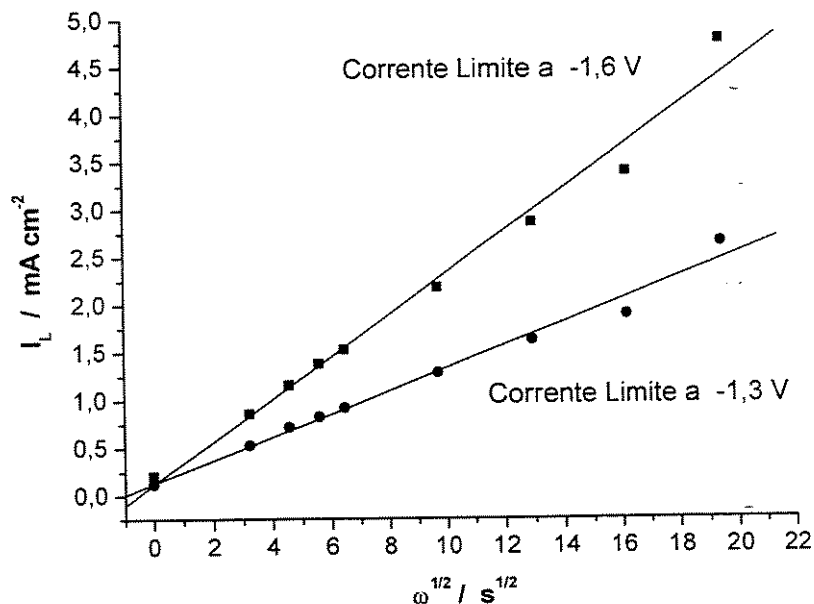


Figura 4.2. (a) Curvas potencial-corrente obtidas para a redução de oxigênio em eletrodo rotatório de carbono vítreo ($A = 0,12 \text{ cm}^2$). Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} . Solução Na_2SO_4 0,5 M, pH 10. (b) Gráfico de Levich utilizando as correntes limites do primeiro e do segundo processo.

As correntes limites do primeiro processo da Figura 4.2 (a), organizadas no gráfico de Levich (Figura 4.2 (b)), forneceram o coeficiente angular (s), que está relacionado com o coeficiente de difusão do O_2 para a superfície do catodo da seguinte forma:

$$s = 0,62nFD^{0,67}v^{-0,17}C_{sat} \quad (4.4)$$

onde v é a viscosidade cinemática do eletrólito. Considerando a concentração de saturação da Figura 4.1 e $v = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [86], a equação 4.3 forneceu o valor de $1,46 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para o coeficiente de difusão do oxigênio na solução de sulfato de sódio 0,5 M, pH 10.

A Figura 4.3 mostra os voltamogramas obtidos sobre o eletrodo rotatório de CVR de 45 ppi, com área de 27 cm^2 , nas mesmas condições de trabalho dos ensaios realizados com o CVM. Embora os valores de corrente sobre o CVR sejam duas ordens de grandeza maiores que aqueles obtidos sobre o disco de carbono vítreo monolítico, os patamares de corrente não estão bem definidos, como já foi observado em outros experimentos relatados na literatura [41]. Este efeito

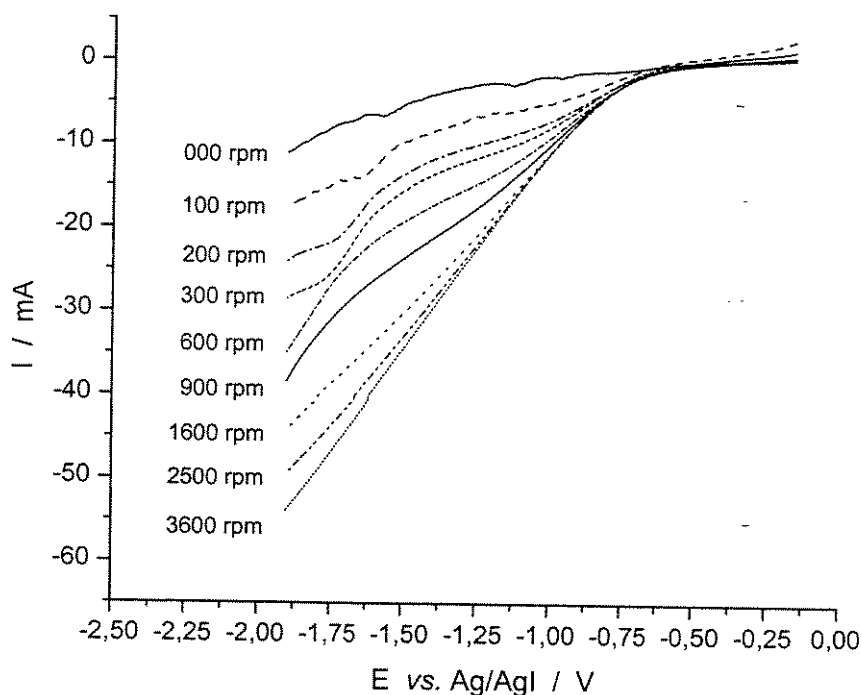


Figura 4.3. Curvas potencial-corrente obtidas para a redução de oxigênio em eletrodo rotatório de carbono vítreo reticulado de 45 ppi e área de 27 cm^2 . Velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} .

pode ser atribuído ao fato de que a penetração da corrente é limitada em eletrodos tridimensionais, devido à queda ôhmica em seu interior [87]. Nota-se também que o aumento da velocidade de rotação leva a valores mais altos de corrente, evidenciando assim uma reação controlada por transporte de massa.

Como se observa na Figura 4.3, é possível divisar o primeiro patamar, embora mal definido, entre $-1,1\text{ V}$ e $-1,5\text{ V}$ vs. Ag/AgI , enquanto que na Figura 4.2 este patamar está definido entre $-0,75\text{ V}$ e $-1,4\text{ V}$ vs. Ag/AgI . Portanto, sobre o CVR a geração de peróxido de hidrogênio dá uma deslocada para valores mais negativos.

4.3 - Eletrogeração de peróxido de hidrogênio em célula de fluxo paralelo e outra de fluxo transversal

Foram realizados estudos de otimização da produção de peróxido de hidrogênio, levando-se em conta: a velocidade linear do fluido, a ação de diferentes promotores de turbulência e a distância anodo/catodo, em dois tipos de célula, fluxo paralelo e fluxo transversal, e os resultados comparados a fim de se obter a melhor configuração e condição de operação para a produção de peróxido de hidrogênio. Inicialmente trabalhou-se na célula de fluxo paralelo, e em seguida, na célula de fluxo transversal.

4.3.1 - Célula de fluxo paralelo

4.3.1.1 – Seleção do potencial de trabalho

Usando o reator tipo fluxo paralelo, descrito na Figura 3.4 (a), foram realizados experimentos de voltametria linear, onde curvas corrente-potencial foram obtidas na velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

A Figura 4.4 mostra os voltamogramas potencial-corrente obtidos sobre um CVR de 80 ppi no reator de fluxo paralelo para as velocidades lineares de $3,1 \cdot 10^{-3}$, $6,2 \cdot 10^{-3}$, $9,3 \cdot 10^{-3}$ e $1,24 \cdot 10^{-2}\text{ m}$

s^{-1} correspondente as vazões de 250, 500, 750 e 1000 $L h^{-1}$, respectivamente. Como se pode observar, os patamares de corrente limite não estão bem definidos, o que já era de se esperar de acordo com os resultados obtidos para o disco de CVR de 45 ppi, uma vez que ambos possuem o mesmo processo de síntese do material. No processo de obtenção do CVR, a resina furfurílica, após a carbonização, é vitrificada a 2000 $^{\circ}C$ [88], minimizando as possíveis diferenças estruturais.

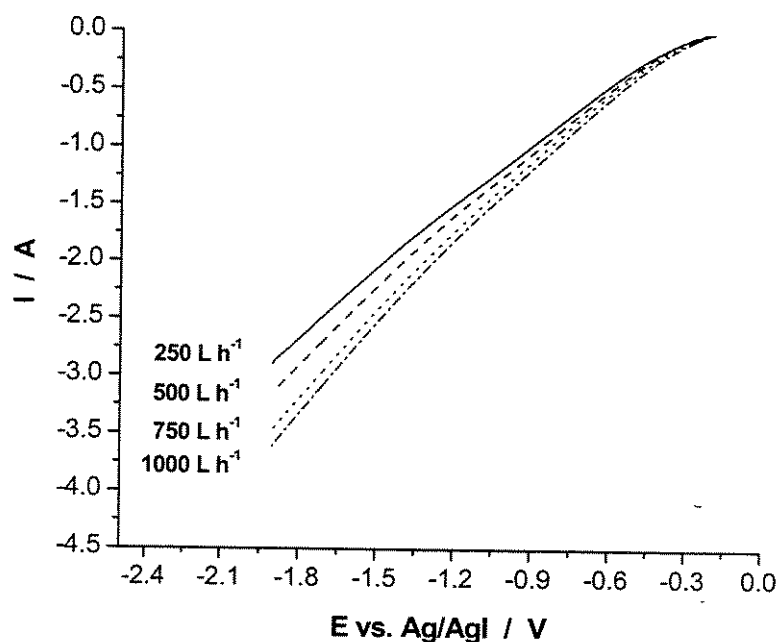


Figura 4.4. Curvas potencial-corrente obtidas para a redução de oxigênio sobre CVR de 80 ppi na célula de fluxo paralelo da Figura 3.4 (a), para as vazões descritas na figura. Solução: Na_2SO_4 0,5M, pH 10. Velocidade varredura: 50 $mV s^{-1}$.

Diante da ausência de uma clara definição de patamares de corrente limite, para definir a melhor faixa de potencial a ser aplicado, acompanhou-se a eletrogeração de peróxido de hidrogênio a potencial constante, com valores de potenciais variando de $-1,0 V$ a $-1,7 V$ vs. Ag/AgI , mantendo-se a concentração de saturação de oxigênio em solução e uma velocidade linear do fluido de $0,62 \cdot 10^{-2} m s^{-1}$.

A Figura 4.5 mostra os perfis de concentração de peróxido de hidrogênio e de corrente em função do tempo de eletrólise para os valores de potencial identificados no gráfico. É interessante observar que, à medida que o potencial aumenta, a concentração de peróxido de hidrogênio vai aumentando de forma proporcional até o potencial de $-1,3$ V vs. Ag/AgI, a partir deste o aumento na produção não é tão expressivo chegando a ser insignificante a diferença entre os resultados obtidos para $-1,6$ V e $-1,7$ V vs. Ag/AgI. Isto ocorre porque com o aumento do potencial tem-se um sobrepotencial maior para a geração do peróxido mas, ao mesmo tempo, também para a geração da água. Observa-se também que o crescimento da concentração de peróxido de hidrogênio segue uma cinética definida, de ordem zero, de onde é possível extrair uma constante média de velocidade para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio (k_v). O balanço de massa é:

$$\frac{dC(t)}{dt} = k_v \quad (4.5)$$

de onde, integrando-se entre limites adequados, obtém-se:

$$k_v = \frac{C(t)}{t} \quad (4.6)$$

As Figuras 4.6 e 4.7 mostram a variação da constante média de velocidade de formação do peróxido de hidrogênio (k_v) e da eficiência de corrente, respectivamente. Nelas, é possível observar a diminuição da eficiência do processo na eletrogeração de H_2O_2 a partir do potencial de $-1,3$ V vs. Ag/AgI. A eficiência catódica foi obtida pela razão entre a quantidade de carga utilizada para a produção de peróxido de hidrogênio e a carga total fornecida ao sistema durante um intervalo de tempo, podendo ser calculada pela expressão:

$$EC = \frac{100nF\Delta m}{M_i I \Delta t} \quad (4.7)$$

onde Δm é a massa de peróxido de hidrogênio produzida (g), I a corrente elétrica aplicada ao sistema (A), M_i a massa molar da espécie envolvida (34 g mol^{-1} , neste caso), Δt o tempo no qual a corrente é aplicada ao sistema (s) e EC a eficiência de corrente, em %.

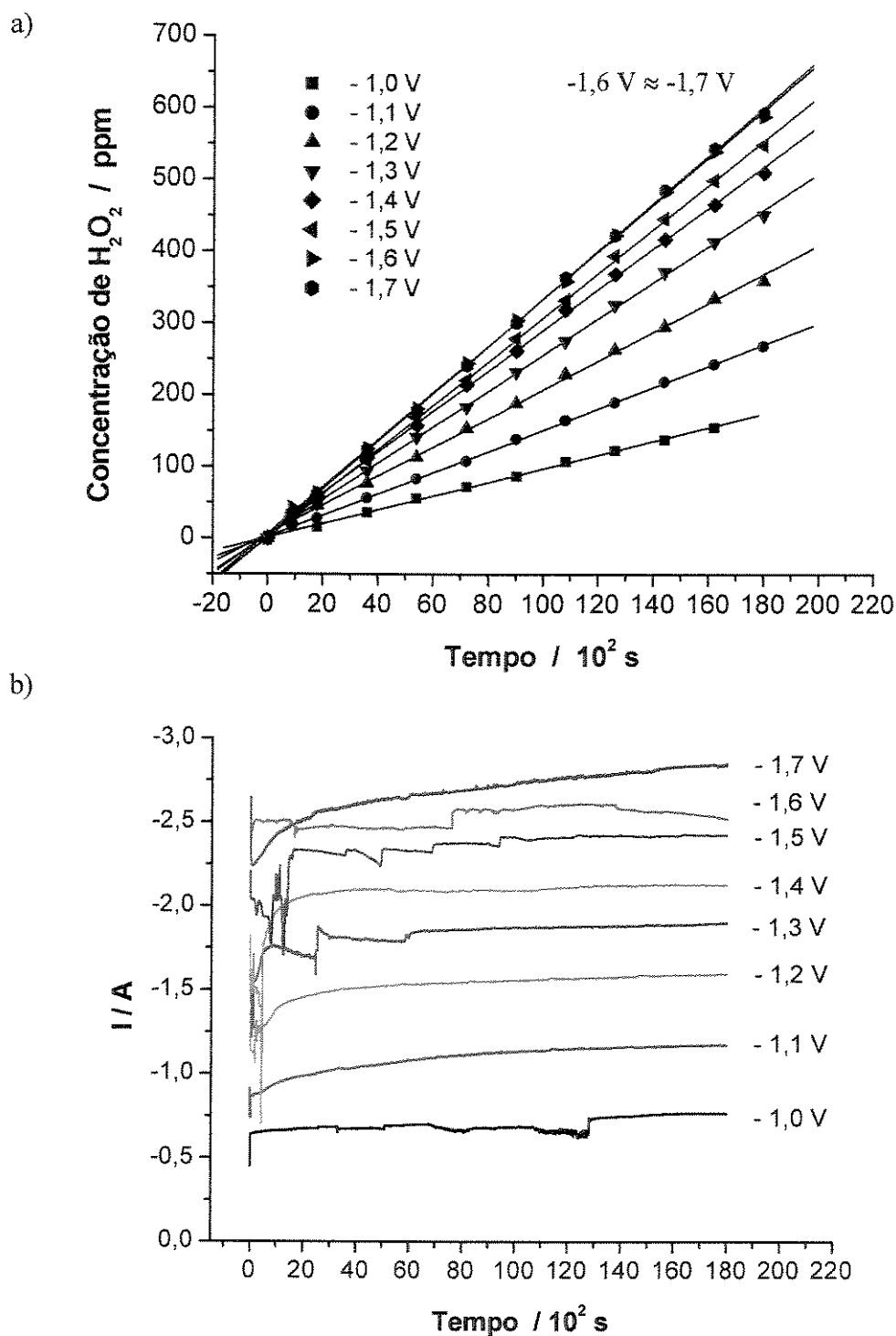


Figura 4.5. Perfis (a) de concentração de peróxido de hidrogênio e (b) de corrente em função do tempo de eletrólise para valores de potencial identificados no gráfico. Velocidade linear do fluido: $6,2 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$. Solução: Na_2SO_4 0,5M, pH 10, saturada com O_2 .

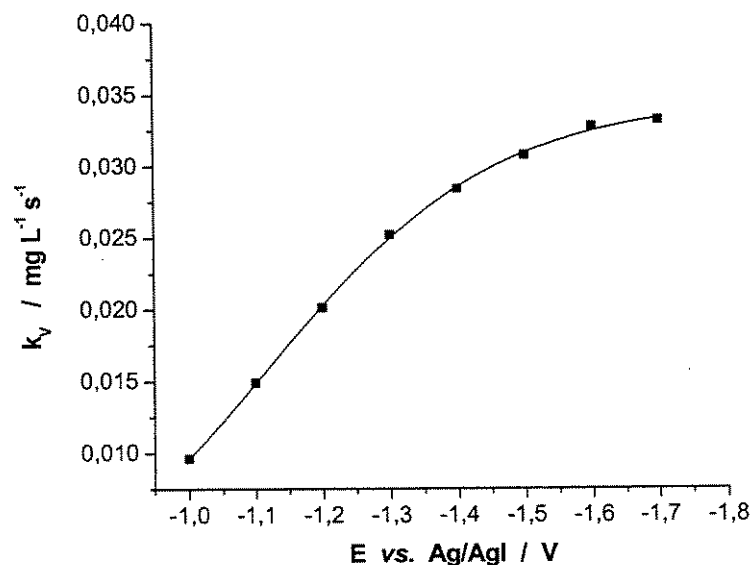


Figura 4.6. Comportamento da constante média de velocidade de formação do peróxido de hidrogênio (k_v) em função do potencial aplicado na eletrogeração de peróxido de hidrogênio sobre CVR no reator de fluxo paralelo da Figura 3.4 (a). Dados operacionais da Figura 4.5.

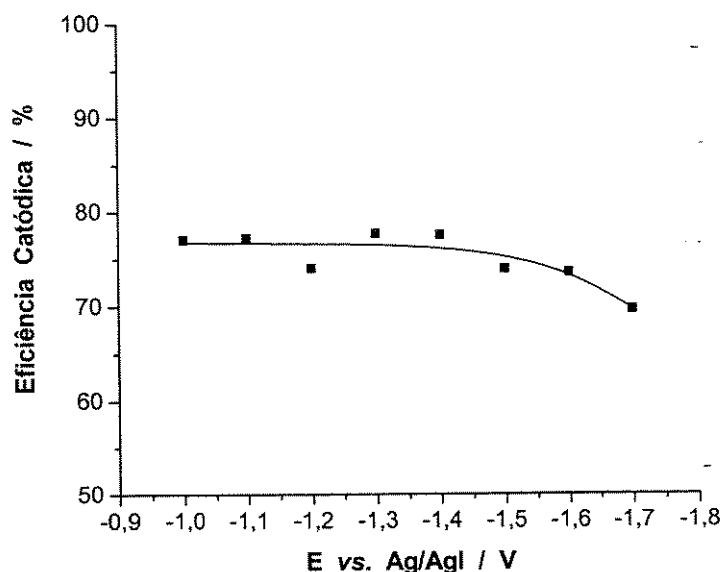


Figura 4.7. Gráfico da eficiência catódica em função do potencial aplicado na eletrogeração de peróxido de hidrogênio sobre um catodo de CVR numa célula de fluxo paralelo da Figura 3.4 (a).

Dados operacionais da Figura 4.5.

Na Figura 4.6, um crescimento acentuado do valor do coeficiente cinético é observado até o potencial de $-1,3$ V vs. Ag/AgI, a partir do qual vai diminuindo gradativamente, quando uma diminuição da eficiência catódica também é observada. Levando-se em conta o comportamento desses dois parâmetros e os resultados obtidos com o eletrodo rotatório, selecionou-se o potencial de $-1,3$ V vs. Ag/AgI para a realização dos experimentos a potencial constante, onde verificou-se a influência da velocidade do fluido, da distância anodo/catodo e o emprego de promotores de turbulência na eletrogeração de peróxido de hidrogênio.

4.3.1.2 - Estudo da influência da velocidade linear do fluido

Estabelecido o valor do potencial a ser aplicado ($-1,3$ V vs. Ag/AgI), verificou-se a influência da velocidade linear do fluido na eletrogeração de peróxido de hidrogênio. A vazão foi variada de 250 a 1000 L h⁻¹, correspondendo a uma velocidade linear de $3,1 \cdot 10^{-3}$ a $1,24 \cdot 10^{-2}$ m s⁻¹, respectivamente.

Como pode ser observado na Figura 4.8, com o aumento da vazão há um aumento da densidade de corrente, como se pode esperar de um processo controlado por transporte de massa. Esse efeito é acompanhado pela velocidade de geração do peróxido de hidrogênio. Aumentando a vazão de 250 a 1000 L h⁻¹ observa-se um aumento da concentração em 100%, para tempos iguais de experimento. Uma melhor visualização deste aumento é possível através da Figura 4.9, onde o comportamento do coeficiente médio de velocidade das curvas da Figura 4.8 é mostrado. Isto ocorre porque com o aumento da vazão há uma redução da camada de difusão, que melhora o transporte da espécie eletroativa, no caso, o oxigênio dissolvido. Mas, a partir de uma determinada velocidade este efeito torna-se inexpressivo, pois a espessura da camada de difusão atinge seu limite. Isto ocorre ao variarmos a velocidade de $9,3 \cdot 10^{-3}$ para $1,24 \cdot 10^{-2}$ m s⁻¹, onde o valor da constante média de velocidade de formação do peróxido de hidrogênio sofre um acréscimo de apenas 5%, ao passo que, ao variarmos a velocidade de $6,2 \cdot 10^{-3}$ m s⁻¹ para $9,3 \cdot 10^{-3}$ m s⁻¹ esse acréscimo gira em torno de 17%, quase três vezes maior.

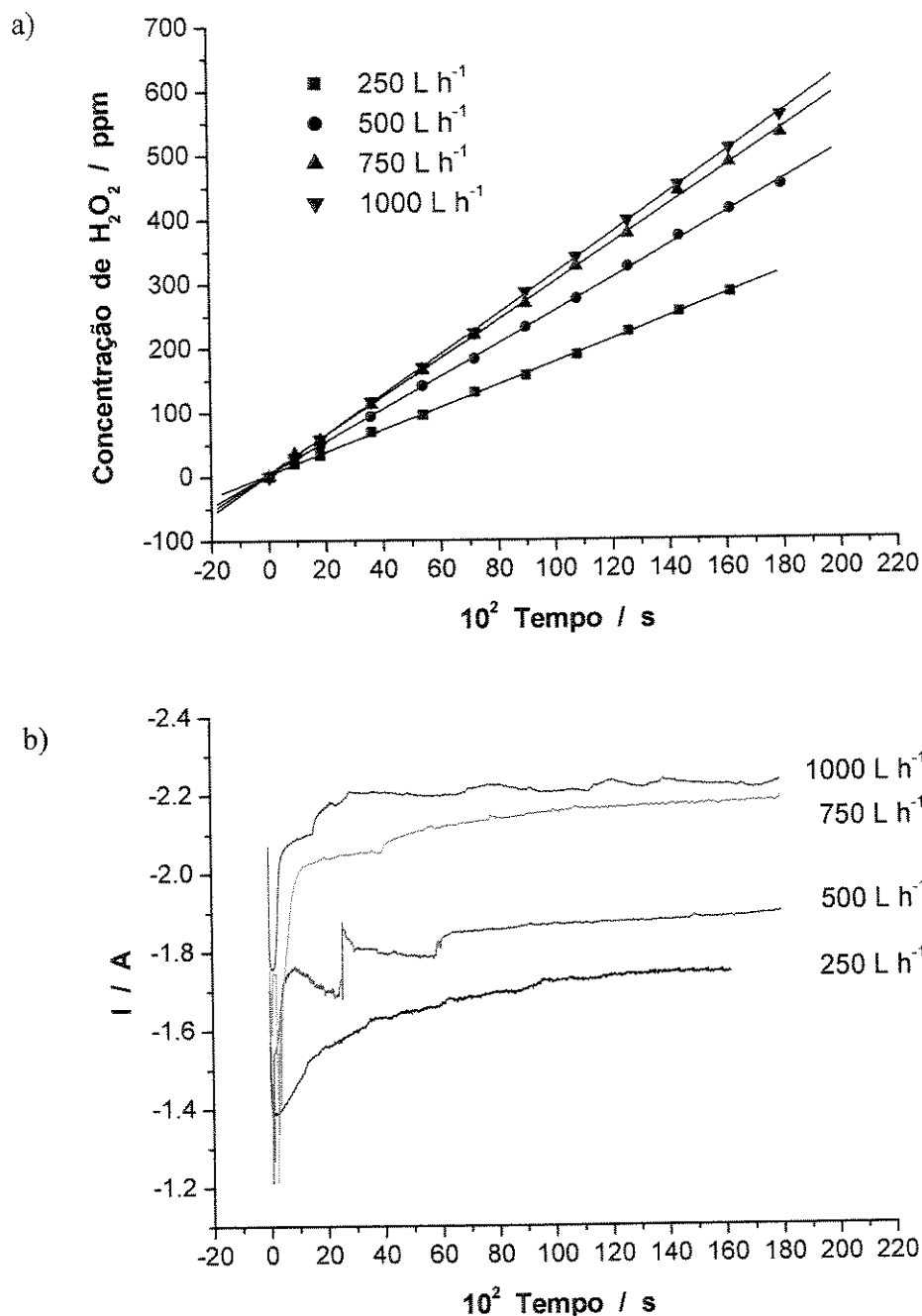


Figura 4.8. Perfis (a) da concentração de peróxido de hidrogênio eletrogerado e (b) da corrente, sobre carbono vítreo reticulado de 80 ppi, para as vazões indicadas, em função do tempo de eletrólise. Solução: Na_2SO_4 0,5 M, pH 10, saturada com O_2 . Potencial aplicado: -1,3 V vs.

Ag/AgI. Reator de fluxo paralelo da Figura 3.4 (a).

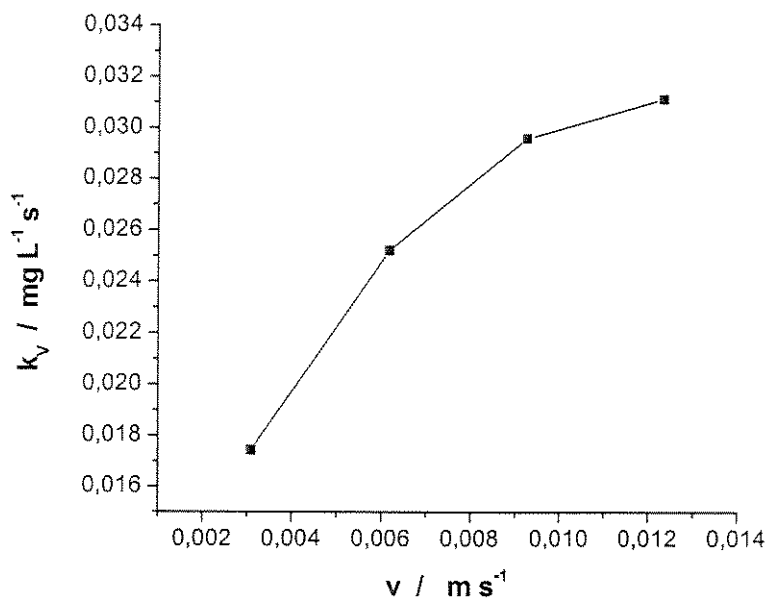


Figura 4.9. Gráfico do comportamento do constante média de velocidade de formação de peróxido de hidrogênio (k_v) em relação a velocidade linear do fluido. Dados operacionais da Figura 4.8. Reator de fluxo paralelo da Figura 3.4 (a).

4.3.1.3 - Consumo energético e eficiência de corrente

O comportamento da eficiência catódica e consumo energético em relação a velocidade do fluido foram avaliados e ilustrados na Figura 4.10. A eficiência catódica foi calculada a partir da equação 4.7, enquanto que o consumo energético específico obteve-se pela razão entre a quantidade de energia fornecida ao sistema num intervalo de tempo e a quantidade de massa de peróxido de hidrogênio produzida neste período, segundo a expressão:

$$CE = \frac{UQ}{\Delta m} \quad (4.8)$$

onde U é a diferença de potencial da célula medido durante o experimento (V), Q a quantidade de carga total fornecida ao sistema durante um intervalo de tempo (A s), Δm a massa de peróxido produzida (kg) e CE o consumo energético específico, em kwh kg^{-1} .

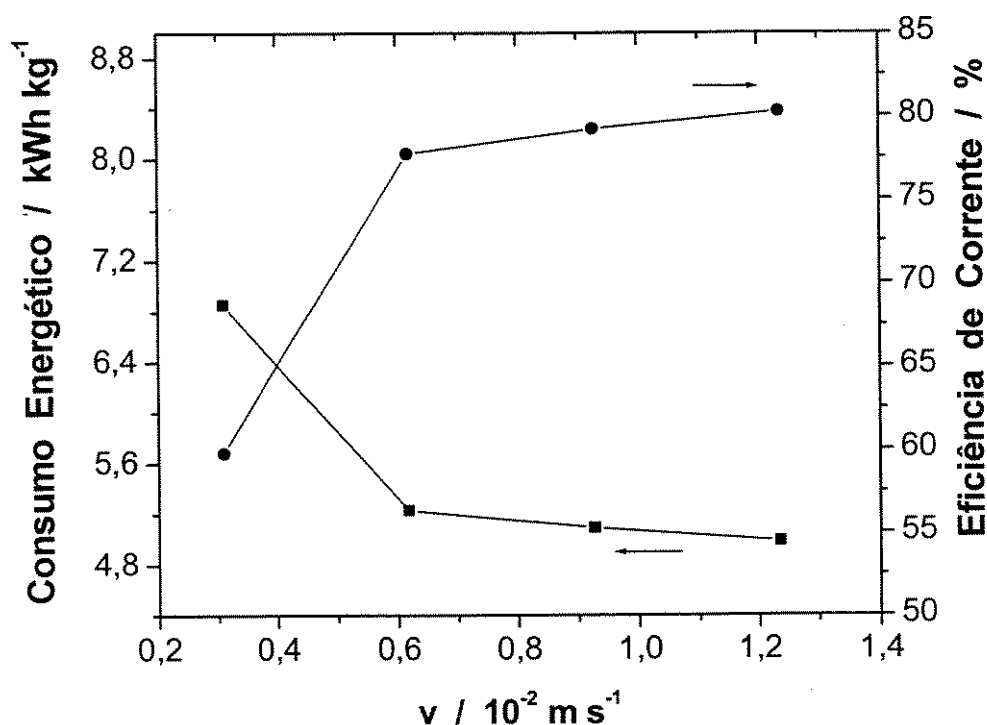


Figura 4.10 Gráfico do comportamento da eficiência de corrente e consumo energético em função da velocidade do fluido. Potencial aplicado: $-1,3 \text{ V vs. Ag/AgI}$. Solução: Na_2SO_4 $0,5 \text{ M}$, $\text{pH } 10$, saturada com O_2 . Reator de fluxo paralelo da Figura 3.4 (a).

Uma redução de 24% no consumo energético é obtida quando a velocidade é aumentada de $3,1 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ para $6,2 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$. Mas essa redução não é progressiva com o aumento da velocidade chegando a, no máximo, 2% se variada de $9,3 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ para $1,24 \cdot 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$. O mesmo ocorre com a eficiência de corrente, com um aumento inicial de 30%, e chegando a menos de 1,5% se variada de $9,3 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ para $1,24 \cdot 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$.

Levando-se em conta as condições de operação do reator nas quatro velocidades analisadas, os resultados de eficiência de corrente e o consumo energético, conclui-se que a melhor vazão de trabalho é a de 750 L h^{-1} ao invés de 1000 L h^{-1} . Isto porque, devido às limitações impostas pela própria configuração do reator, onde deve-se manter o mais próximo possível a distância entre os

eletrodos, verificou-se um aumento considerável da pressão interna da célula ao passarmos a trabalhar com 1000 L h^{-1} necessitando de uma maior vedação das placas que compõem o reator. Observou-se também uma maior sobrecarga das bombas para suprir a perda de carga imposta pelo sistema. Além disso, um desgaste maior foi observado na superfície das membranas, diminuindo o seu período de vida útil.

4.3.1.4 - Determinação dos coeficientes de transporte de massa em função dos parâmetros operacionais

Como pôde ser observado, a velocidade linear do fluido tem uma grande contribuição no aumento do coeficiente de transporte de massa, e conseqüentemente na eficiência do processo. Uma avaliação desse fenômeno pode ser feita através de uma relação matemática de números adimensionais que levam em conta os parâmetros: velocidade (v), viscosidade (μ), coeficiente de difusão (D), coeficiente de transporte de massa (k_m), e comprimento característico (L) da seção transversal ao fluxo.

Aplicando-se o Teorema de π -Buckingham [89], os dados de transporte de massa são correlacionados através de grupos adimensionais em uma equação empírica, válida para uma grande variedade de reatores:

$$Sh = a Re^b Sc^c \quad (4.9)$$

com o número de Sherwood (Sh), o número de Reynolds (Re) e o número de Schmidt (Sc) sendo definidos como:

$$Sh = \frac{k_m L}{D} \quad (4.10)$$

$$Re = \frac{vL\rho}{\mu} \quad (4.11)$$

$$Sc = \frac{\mu}{D\rho} \quad (4.12)$$

onde v , ρ , μ e D são a velocidade linear do fluxo, densidade do fluido, viscosidade do fluido e coeficiente de difusão, respectivamente. O comprimento característico, ou diâmetro hidráulico, L , baseado nas dimensões do canal, é calculado como [90]:

$$L = \frac{2WT}{(W + T)} \quad (4.13)$$

onde, W e T são o comprimento e espessura do canal, que por sua vez são as dimensões do catodo.

Uma vasta bibliografia de correlação empírica de transporte de massa tem sido relatada para células planares, onde o canal do fluido apresenta uma seção calmante na entrada da célula, garantindo assim a existência de um fluxo laminar bem definido no interior da mesma. Para essas condições, estudos teóricos feitos por Pickett [65], e confirmados na prática, levaram em consideração a relação entre o comprimento do eletrodo na direção do fluxo (S) e o diâmetro hidráulico (L) por meio de um terceiro grupo adimensional definido como:

$$Le = \frac{S}{L} \quad (4.14)$$

obtendo-se então uma correlação na forma:

$$Sh = a Re^b Sc^c Le^d \quad (4.15)$$

Já para um fluxo turbulento bem definido, cujo eletrodo não é muito pequeno ($Le > 12,5$), o coeficiente de transporte de massa mostrou-se independente de Le , sendo então mantida uma correlação segundo a equação (4.9), mesmo na presença de seção calmante. Por outro lado, se os eletrodos forem muito pequenos, Pickett [65] sugere o emprego da correlação na forma da equação 4.15.

Em contraste a essa extensa literatura, existem poucos trabalhos relevantes para células industriais e plantas piloto onde a seção calmante não está presente. Nestes tipos de reatores, o eletrólito entra diretamente no canal que contém o eletrodo de trabalho, gerando uma turbulência neste compartimento, mesmo trabalhando-se na faixa de Reynolds laminar, conforme observado por Brown e colaboradores [82]. Dessa maneira, torna-se viável o emprego da equação (4.9) para reatores de médio a grande porte mesmo quando a faixa de Reynolds analisada é inferior a 2000, como é o caso do estudo presente.

Os coeficientes de transporte de massa (k_m) foram obtidos a partir dos voltamogramas da Figura 4.4, no potencial de $-1,3$ V, de acordo com a equação

$$k_m = \frac{I_L}{nFAC} \quad (4.16)$$

onde I_L é a corrente limite do processo controlado por transporte de massa, A a área catódica ($A = A_e V$) e C a concentração de saturação de oxigênio. Conforme demonstrado na Figura 4.11, a relação entre o coeficiente de transporte de massa e a velocidade do fluido, para o reator em estudo, é linear, o que permitiu ajustar os resultados numa equação linear do tipo:

$$k_m = av^b \quad (4.17)$$

onde, k_m e v são expressos em unidades de $m\ s^{-1}$. Os valores das constantes a e b dependem, em geral, da natureza do eletrodo e do comportamento hidrodinâmico. Para o reator em questão, a equação que rege o gráfico da Figura 4.11 é:

$$k_m = 6,794 \cdot 10^{-5} v^{0,15} \quad (4.18)$$

Convertendo a equação 4.18 para a forma de uma correlação de transporte de massa, obteve-se a seguinte expressão na forma de grupos adimensionais:

$$Sh = 132 Re^{0,15} Sc^{-1/3} \quad (4.19)$$

que é válida para $400 < Re < 2000$ e $Sc = 685,62$, assumindo o valor usual de $1/3$ para o expoente do número de Schmidt. A Tabela 4.2 apresenta os dados usados para o cálculo dos números adimensionais através das equações 4.10, 4.11, 4.12 e 4.13.

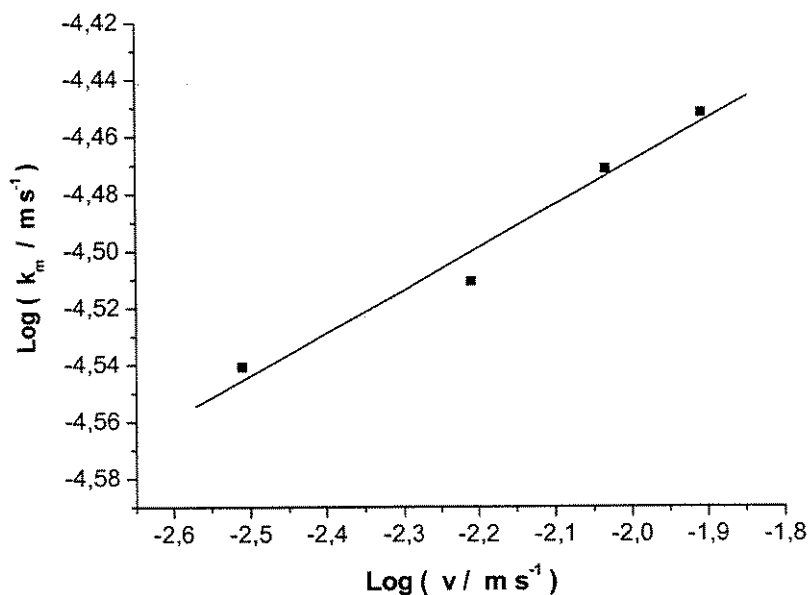


Figura 4.11 – Coeficiente de transporte de massa em função da velocidade linear do fluido.

Tabela 4.2. Dados utilizados para o cálculo dos números adimensionais Re , Sh e Sc .

<i>Diâmetro Hidráulico</i> $L = 0,15 \text{ m}$	<i>Vazão - Velocidade Linear</i> $L \text{ h}^{-1} \quad \text{m s}^{-1}$	Re	Sh	Sc
<i>Viscosidade Dinâmica</i> $\mu = 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$	250 - $3,1 \cdot 10^{-3}$	463	2958	685,62
<i>Densidade</i> $\rho = 10^3 \text{ kg m}^{-3}$	500 - $6,2 \cdot 10^{-3}$	926	3170	
<i>Coeficiente de Difusão</i> $D = 1,46 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	750 - $9,3 \cdot 10^{-3}$	1388	3471	
	1000 - $12,4 \cdot 10^{-3}$	1851	3631	

A Figura 4.12 apresenta a relação entre $Sh/Sc^{1/3}$ e o número de Reynolds, para a célula analisada, sem promotor de turbulência, juntamente com as de outras células, com catodos planares ou tridimensionais, relatadas na literatura. As correlações de transporte de massa obtidas para os vários tipos de reatores aqui apresentados encontram-se na Tabela 4.3.

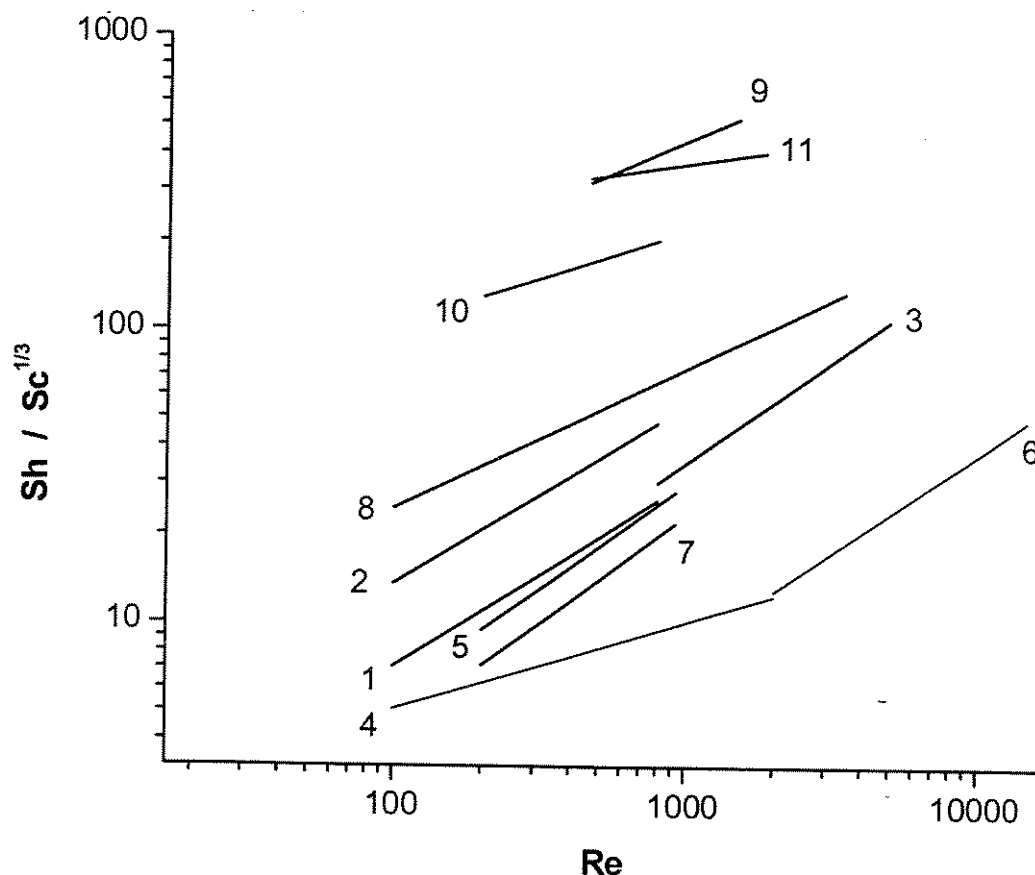


Figura 4.12. Correlações de transporte de massa em números adimensionais ($Sh/Sc^{1/3}$ vs. Re) para o reator em estudo, sem promotores de turbulência, e sua comparação com outras correlações apresentadas na literatura. 1. ElectroSynCell - eletrodo plano, equação 4.20; 2. ElectroSynCell - eletrodo de metal expandido, equação 4.21; 3. Reator filtro prensa pequeno – eletrodo plano, equação 4.22; 4. Fluxo laminar bem definido, equação 4.23 com $Le = 0,1$; 5. Eletrolisador FM01-LC – eletrodo plano de Ni, equação 4.24; 6. Fluxo turbulento bem definido, equação 4.25 com $Le = 0,1$; 7. Eletrolisador FM01-LC – eletrodo de carbono, equação 4.26; 8. Reator de fluxo transversal – catodo de CVR, equação 4.27; 9. Reator de fluxo paralelo pequeno – esponja de Nb, equação 4.28; 10. Reator de fluxo paralelo – catodo de CVR, equação 4.29; 11. Reator piloto de fluxo paralelo – catodo de CVR-80 ppi usado neste estudo, equação 4.19.

Tabela 4.3. Correlações de transporte de massa em grupos adimensionais para várias configurações de reatores, sem a presença de promotores de turbulência.

Equação	$Sh = a Re^b Sc^c$			Condições	Ref.	Linha
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>			
(4.20)	0,39	0,63	1/3	ElectroSynCell; eletrodo plano; 70 < Re < 800	[78]	1
(4.21)	0,82	0,61	1/3	ElectroSynCell; eletrodo de metal expandido; 70 < Re < 800	[78]	2
(4.22)	0,28	0,70	1/3	Reator filtro prensa pequeno; 148 < Re < 6109	[80]	3
(4.23)	2,54	0,3	0,3	Fluxo laminar bem definido; 58 < Re < 2000 $Sh = a(ReScLe)^{0,3}$, com Le < 12,5	[65]	4
(4.24)	0,22	0,71	0,33	Eletrolisador FM01-LC; eletrodo plano de Ni; 200 < Re < 1000	[82]	5
(4.25)	0,145	2/3	1/3	Fluxo turbulento bem definido; 2000 < Re < 20000 $Sh = aRe^bSc^{1/3}Le^{1/4}$, Le < 7,5	[65]	6
(4.26)	0,15	0,73	0,33	Eletrolisador FM01-LC; eletrodo plano de carbono; 200 < Re < 1000	[83]	7
(4.27)	2,7	0,48	0,33	Reator fluxo transversal; catodo de CVR; 38 < Re < 3448	[13]	8
(4.28)	22,9	0,43	0,33	Reator fluxo paralelo; feltro de Nb; 200 < Re < 1600	[70]	9
(4.29)	24	0,32	0,33	Reator fluxo paralelo; catodo de CVR; 165 < Re < 700	[91]	10
(4.19)	132	0,15	1/3	Reator de fluxo paralelo; catodo de CVR; 400 < Re < 2000		11

As correlações de transporte de massa obtidas para os reatores contendo seção calmante são representadas pelas linhas 4 e 6 (equação 4.23 e 4.25) [65]. Observa-se que para reatores de placas paralelas a transição do fluxo laminar para turbulento é evidenciada por um aumento do coeficiente angular da reta ao redor de $Re = 2300$, de acordo com o encontrado na literatura [65]. Para uma grande variedade de reatores comerciais, essa mudança não é observada. O fluxo mantém-se turbulento mesmo para número de Reynolds abaixo de 2000, com expoentes de Reynolds variando de 0,50 a 0,73, sendo próximo do valor do expoente de $2/3$ obtido para um fluxo turbulento bem definido em um reator contendo seção calmante e $Le < 7,5$. Este comportamento turbulento mesmo para baixas vazões ocorre devido a turbulência presente no canal de entrada desses reatores, cuja presença de uma “seção calmante” não pode ser justificada devido a problemas de espaço e custos. Sabemos que em células comerciais, para obter-se valores de voltagem das células viáveis economicamente, principalmente quando trabalha-se com eletrólitos de baixa condutividade, é necessário manter uma distância muito pequena entre os eletrodos, o que acaba limitando as dimensões dos canais de entrada do fluido, tanto nos reatores do fluxo transversal como nos de fluxo paralelo.

Em contrapartida, no reator analisado neste estudo, embora seja um reator de escala piloto, o expoente do número de Reynolds é menor que 0,3, valor este obtido para fluxo laminar bem definido (equação 4.23). Expoentes de Re próximos a este valor também foram obtidos nos reatores representados pela linhas 9 e 10 (equação 4.28 e 4.29) [70,90], cujos coeficientes angulares são semelhantes ao da linha 4 (equação 4.65) [65]. A Figura 4.11 também mostra que altas taxas de transferência de massa são atingidas nesses e em nosso reator (linha 11 – equação 4.19), chegando a valores consideravelmente maiores do que o previsto para aqueles com fluxo laminar bem definido. Nota-se que esses reatores, assim como o deste estudo, diferenciam-se dos demais sistemas comparados somente pelo modo de operação. Enquanto eles são do tipo fluxo paralelo os demais são do tipo fluxo transversal. Provavelmente, a própria trajetória do fluido no primeiro modo já funciona como uma “seção calmante”, não dando ao fluido o mesmo efeito de turbulência observado nos reatores de fluxo transversal. Ou também, pode ser que este efeito de entrada esteja presente, mas somente em uma das superfícies do eletrodo (a que está voltada para o canal de entrada). Ao percolar o catodo o fluido se orienta, adquirindo um comportamento laminar, e numa avaliação global o efeito predominante se sobressai (neste caso, o laminar),

mesmo atingindo altos valores de transferência de massa, como ocorre no reator estudado (linha 11) e nos sistemas representados pelas linhas 9 e 10 (equação 4.28 e 4.29) [70,90].

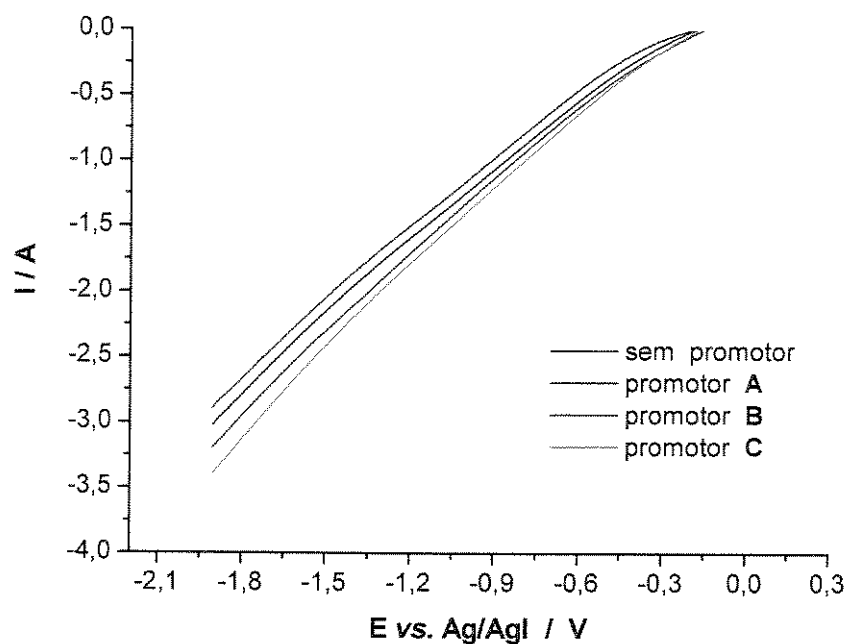
4.3.1.5 - Desempenho de promotores de turbulência na produção de peróxido de hidrogênio

Os promotores de turbulência normalmente são utilizados para aumentar a taxa de fornecimento de reagentes para o eletrodo e uniformizar as condições de transporte de massa dentro da célula. A presença destes promotores tem uma forte influência sobre o valor da densidade de corrente, assim como na sua distribuição, tanto na direção transversal como na direção paralela ao fluxo do eletrólito. Este efeito impede que a distribuição de corrente seja limitada a uma pequena área do catodo próxima à entrada do eletrólito, como observado em trabalhos publicados por Brown e colaboradores [81,82].

No estudo presente foram selecionados três tipos de promotores de turbulência, cujas características encontram-se descritas no capítulo 3, e investigou-se o efeito destes na eletrogeração de peróxido de hidrogênio como função da velocidade do fluido. Os promotores de turbulência foram posicionados próximos às duas faces do CVR e o fluxo do eletrólito era transversal às diagonais das malhas.

A Figura 4.13 mostra as curvas potencial-corrente obtidas na ausência e presença dos três tipos de promotores de turbulência, para as velocidades lineares do fluido de $3,1 \cdot 10^{-3}$ e $6,2 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$. Conforme o esperado, observou-se um aumento nos valores de corrente na presença dos promotores. O promotor C, cujas dimensões das malhas são bem menores que as dos outros, apresentou uma maior eficiência, seguido pelo promotor B e por último o promotor A. Estudos anteriores, realizados em reatores de fluxo transversal, concluíram que a presença de promotores de turbulência em sistemas operando sob regime laminar provoca aumento na densidade de corrente em decorrência do aumento da turbulência na superfície do eletrodo. Embora a direção do fluxo neste estudo não seja igual à dos casos já apresentados na literatura, um comportamento semelhante foi observado. Essa melhora pode ser observada através do coeficiente de transporte de massa (equação 4.16), como mostra a Tabela 4.4.

a)



b)

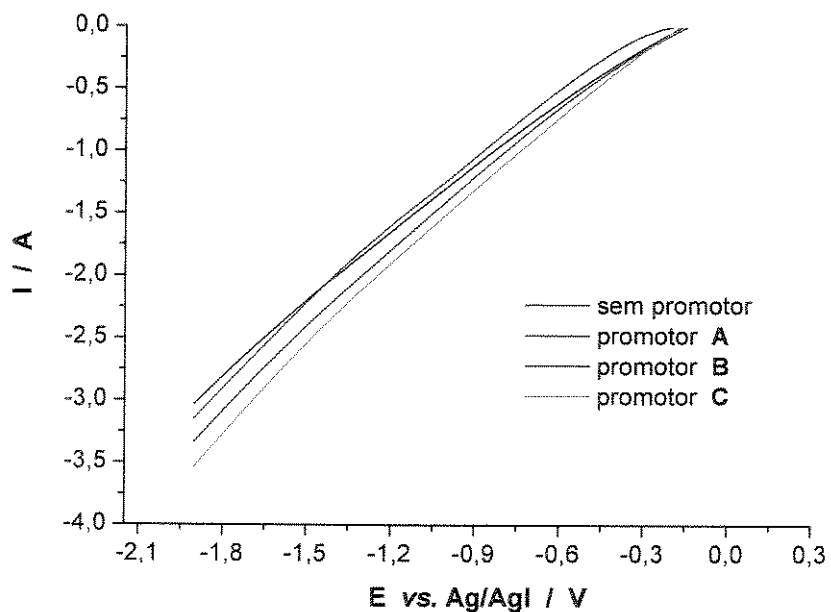


Figura 4.13. Curvas potencial-corrente obtidas para a eletrogeração de H_2O_2 sobre CVR numa célula de fluxo paralelo, na presença e ausência de promotores de turbulência, para as velocidades lineares de: (a) $3,1 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ e (b) $6,2 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$. Potencial aplicado: $-1,3 \text{ V vs. Ag/AgI}$. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} . Solução: Na_2SO_4 $0,5 \text{ M}$, $\text{pH}10$.

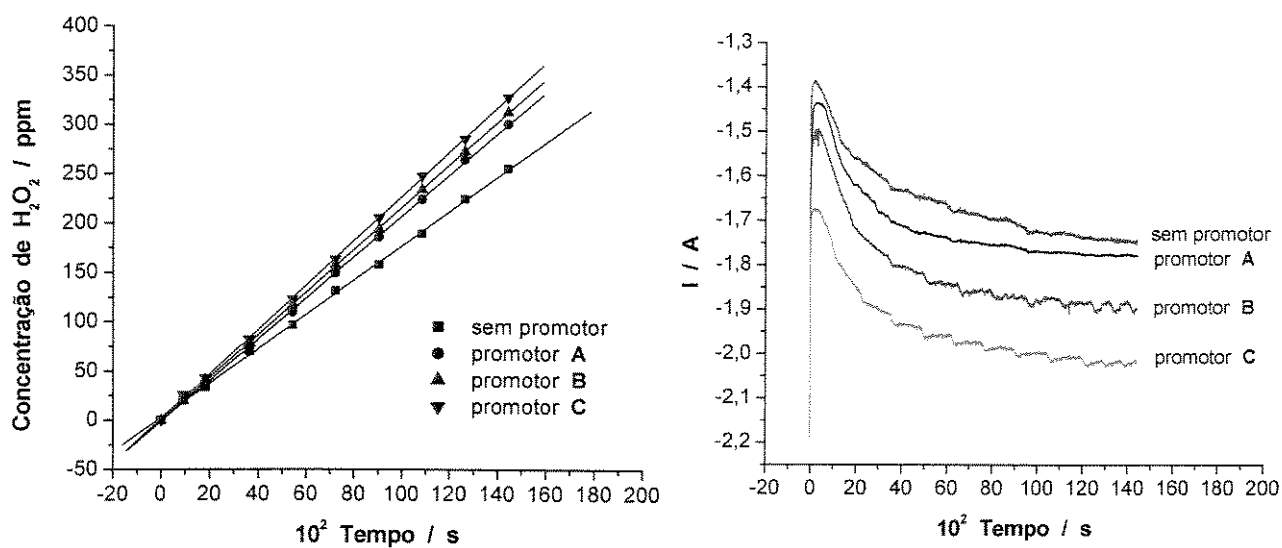
Tabela 4.4. Coeficiente de transferência de massa entre o fluido e o catodo.

<i>Veloc. Linear /</i> <i>m s⁻¹</i>	<i>k_m / m s⁻¹</i>			
	<i>Sem Promotor</i>	<i>Promotor A</i>	<i>Promotor B</i>	<i>Promotor C</i>
0,31.10 ⁻²	2,88.10 ⁻⁵	3,05.10 ⁻⁵	3,29.10 ⁻⁵	3,43.10 ⁻⁵
0,62.10 ⁻²	3,10.10 ⁻⁵	3,15.10 ⁻⁵	3,43.10 ⁻⁵	3,64.10 ⁻⁵
0,93.10 ⁻²	3,38.10 ⁻⁵	3,38.10 ⁻⁵	3,47.10 ⁻⁵	3,58.10 ⁻⁵

Perfis da concentração de peróxido de hidrogênio e da corrente aplicada para diferentes vazões, com e sem promotores de turbulência, são mostrados na Figura 4.14. Observa-se que a presença destes gera um aumento significativo na eletrogeração de peróxido e na densidade de corrente para a vazão de 250 L h⁻¹ ($v = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$). Resultados semelhantes aos obtidos para a vazão de 500 L h⁻¹ ($v = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$) sem promotores de turbulência foram alcançados trabalhando-se com vazão de 250 L h⁻¹ na presença do promotor de turbulência tipo C. Mas o mesmo não aconteceu com a vazão de 500 L h⁻¹ ($v = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$), onde o ganho de peróxido de hidrogênio eletrogerado não foi tão significativo. Comportamento similar ocorreu com a vazão de 750 L h⁻¹ ($v = 9,3 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$), onde nenhum acréscimo relevante foi observado tanto nas curvas potencial-corrente como na produção de peróxido de hidrogênio. Este comportamento é refletido no coeficiente de transferência de massa, apresentado na Tabela 4.4, onde um aumento máximo de 5% é alcançado para a maior vazão, enquanto que, para as velocidades mais baixas, esse aumento varia de 20 a 16%. É provável que exista um determinado momento no qual a influência da velocidade do fluido supera os efeitos de turbulência gerados pelos promotores, tornando assim, dispensável a sua presença.

A Figura 4.15 ilustra a variação do coeficiente de transporte de massa (k_m) em função da velocidade do fluido (v), para os três promotores de turbulência, e os compara com a obtida para o caso do canal do reator vazio. A relação linear entre as variáveis permitiu o ajuste dos resultados obtidos em uma expressão linear segundo a equação 4.17. A Tabela 4.5 apresenta os valores das constantes a e b da equação 4.17, para o canal sem e com os promotores de turbulência, obtidos a partir do gráfico de $\log k_m$ vs. $\log v$ da Figura 4.15.

a)



b)

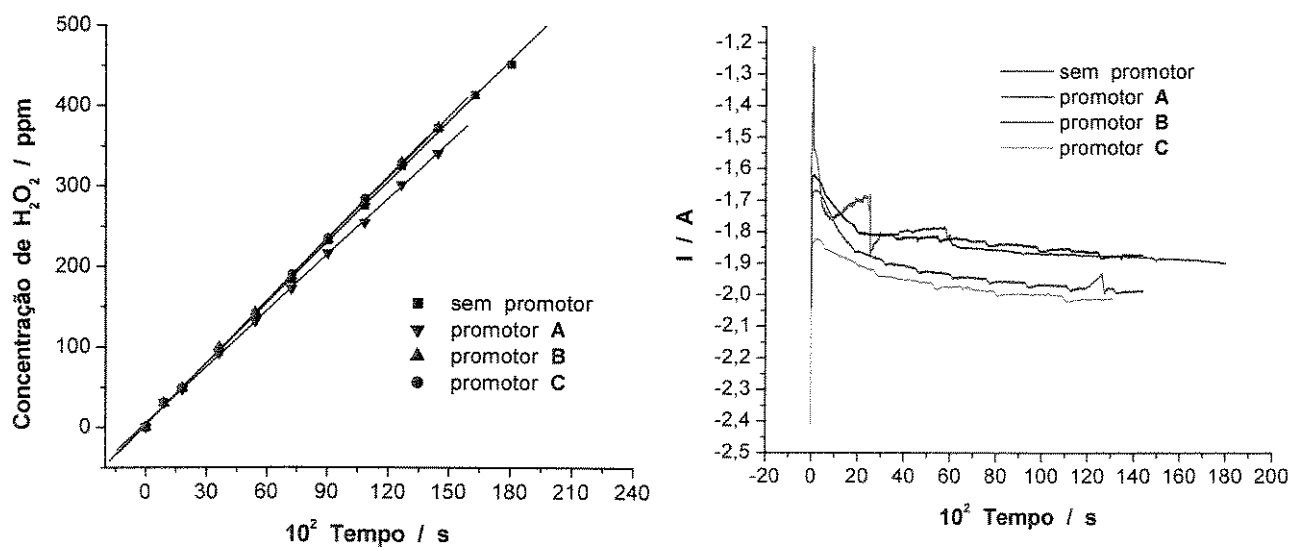


Figura 4.14. Perfis da concentração de peróxido de hidrogênio e da corrente aplicada nas velocidades de (a) $3,1 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ e (b) $6,2 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ para vários tipos de promotores de turbulência. Potencial aplicado: -1,3 V vs. Ag/AgI. Reator de fluxo paralelo da Figura 3.4 (a). Solução: Na_2SO_4 0,5 M, pH10, saturada com O_2 .

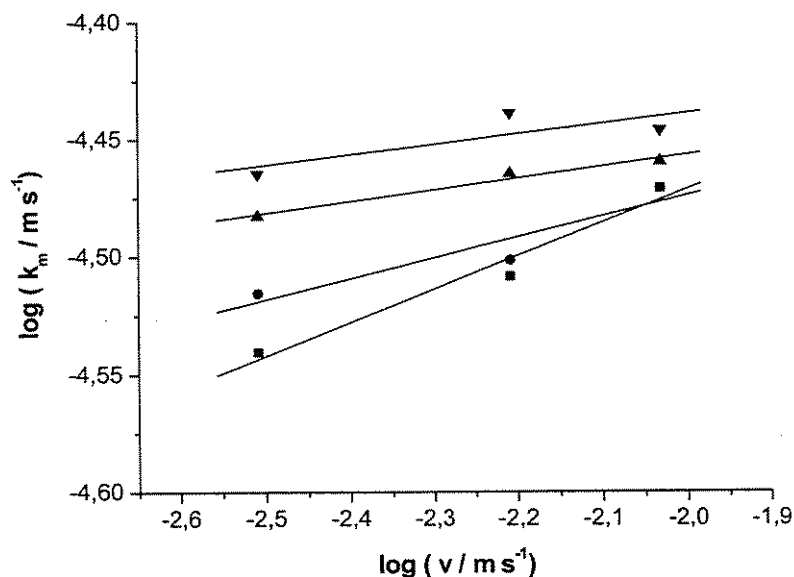


Figura 4.15. Variação de k_m com v para o canal vazio (■) e com os seguintes promotores de turbulência: (●) promotor A, (▲) promotor B e (▼) promotor C, no potencial de $-1,3$ V vs. Ag/AgI. Dados calculados a partir da Figura 4.13 e equação 4.17.

Tabela 4.5. Valores das constantes a e b da equação 4.17 na presença dos promotores de turbulência e para o canal do reator vazio, obtidos a partir do gráfico $\log k_m$ vs. $\log v$ da Figura 4.15.

Promotor	Constante, a	Constante, b
canal vazio	$6,477 \cdot 10^{-5}$	0,15
A	$4,457 \cdot 10^{-5}$	0,044
B	$4,393 \cdot 10^{-5}$	0,05
C	$5,044 \cdot 10^{-5}$	0,09

Os valores de a e b obtidos na presença de promotores de turbulência foram inferiores àqueles com o canal do reator vazio, sugerindo assim uma queda na turbulência do fluido, e conseqüentemente nas taxas de transferência de massa. No entanto, este fato só foi observado quando se trabalhou com velocidades do fluido maiores que $6,2 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$. Para vazões mais baixas, um bom desempenho na eletrogeração de peróxido de hidrogênio foi observado na presença dos promotores de turbulência, decorrente de um aumento de aproximadamente 20 % nos coeficientes de transferência de massa. A ordem de desempenho dos promotores analisados neste reator de fluxo paralelo foi: promotor C > promotor B > promotor A.

4.3.1.6 – Distância anodo/catodo

O parâmetro distância anodo/catodo não foi avaliado neste reator devido a limitações operacionais impostas pelo sistema. Um aumento significativo da perda de carga no interior do reator ocorreu ao diminuir a distância entre os eletrodos para 1,0 cm de cada lado, inviabilizando assim o funcionamento da célula.

4.3.1.7 – Comentários finais sobre o reator de fluxo paralelo

Considerando os resultados dos parâmetros avaliados, como potencial aplicado, velocidade linear do fluido, promotor de turbulência, e distância entre o anodo e catodo, e as dificuldades de operação sob determinadas condições, como por exemplo o funcionamento do sistema sob altas velocidades do fluido, conclui-se que a condição ideal de operação deste reator para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio é: a) potencial aplicado de $-1,3 \text{ V vs. Ag/AgI}$, b) distância anodo/catodo de 1,5 cm, c) velocidade linear do fluido de $9,3 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$, correspondente a uma vazão de 750 L h^{-1} , e d) o emprego do promotor de turbulência tipo C.

Nesta condição, o coeficiente de transporte de massa é em torno de $3,4 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$, a constante de velocidade de eletrogeração de peróxido de hidrogênio é de $2,6 \cdot 10^{-2} \text{ mg L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, o consumo energético é de aproximadamente $5,0 \text{ kWh kg}^{-1}$ e a eficiência de corrente obtida de 80%.

4.3.2 - Célula de fluxo transversal

Visando uma comparação posterior entre os dois tipos de reatores analisados, a faixa de velocidade empregada neste estudo foi escolhida de tal forma que os números de Reynolds obtidos fossem iguais aqueles estudados no reator de fluxo paralelo. Neste caso, voltametrias lineares para a redução de oxigênio, foram realizadas para as velocidades do fluido de $1,70 \cdot 10^{-2}$, $3,40 \cdot 10^{-2}$, $5,09 \cdot 10^{-2}$ e $6,79 \cdot 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$, referente às vazões de 140, 280, 410 e 550 L h^{-1} , respectivamente, como mostra a Figura 4.16. Pode-se observar nas curvas potencial-corrente a

presença de um único patamar, ainda que mal definido, entre $-0,7$ V e $-1,5$ V vs. Ag/AgI, que vai tornando-se menos visível à medida que aumenta-se a vazão. Este comportamento, semelhante ao obtido para o reator de fluxo paralelo, já era esperado, pois a única alteração desta célula em relação a anterior é o sentido do fluxo, agora transversal às linhas de corrente. O material do catodo, a distância anodo/catodo, o eletrodo de referência, a solução de trabalho e a metodologia de trabalho mantiveram-se os mesmos. Logo, considerando as análises e resultados obtidos anteriormente, escolheu-se o potencial de $-1,3$ V vs. Ag/AgI para a realização dos experimentos a potencial constante, onde verificou-se a influência da velocidade do fluido, da presença de promotores de turbulência e da distância anodo/catodo na eletrogeração de peróxido de hidrogênio.

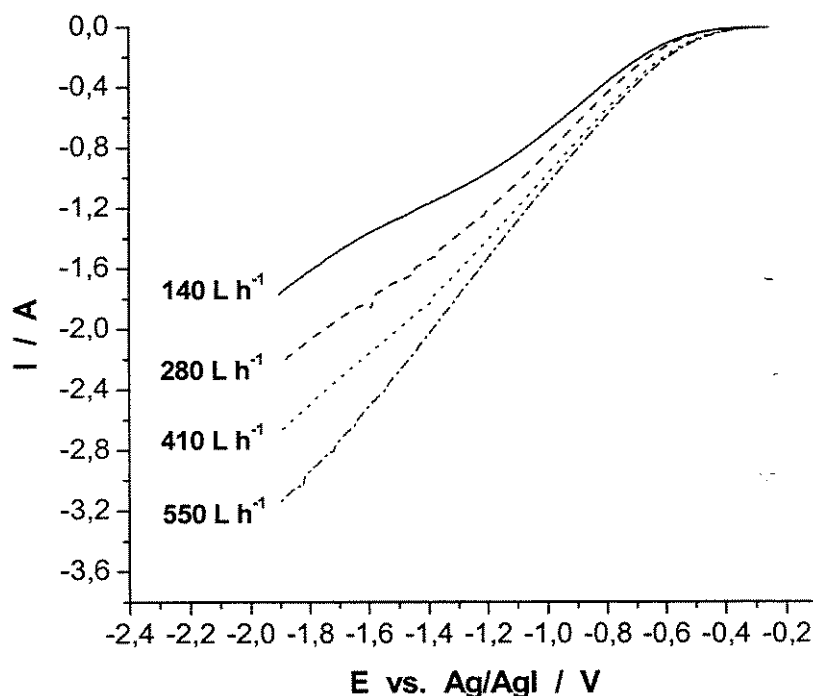


Figura 4.16. Curvas potencial-corrente obtidas para a redução de oxigênio sobre CVR em uma célula de fluxo transversal (Figura 3.4 (b)) para as vazões descritas na figura. Solução: Na_2SO_4 0,5 M, pH10, saturada com O_2 . Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} .

4.3.2.1 - Estudo da influência da velocidade linear do fluido

Determinadas as condições de operação (potencial aplicado e faixa de vazão), verificou-se a influência da velocidade linear do fluido na eletrogeração de peróxido de hidrogênio.

A Figura 4.17 mostra os perfis de (a) concentração de peróxido de hidrogênio e de (b) corrente em função do tempo de eletrólise para as vazões de 140, 280, 410 e 550 L h⁻¹, em uma solução de sulfato de sódio 0,5 M, pH 10, saturada com oxigênio dissolvido. Observa-se que a concentração de peróxido de hidrogênio aumenta linearmente com o tempo e o coeficiente angular das retas é fortemente influenciado pela velocidade do fluido. Um aumento de aproximadamente 100% na produção de H₂O₂ foi obtido ao se alterar a vazão de 140 L h⁻¹ para 550 L h⁻¹. Este fato deixa claro a influência da vazão do eletrólito na eficiência do processo, característica marcante de processos que operam sob controle por transporte de massa.

Com relação aos perfis de corrente observa-se que o sistema atinge o estado estacionário uma hora após o início do funcionamento do reator. Isto é refletido na concentração de peróxido de hidrogênio eletrogerado, que também oscila e não demonstra com muita clareza a influência dos parâmetros analisados durante este período. Daí a necessidade de experimentos longos, com no mínimo três horas de eletrólise.

Ao contrário do que ocorreu com o reator de fluxo paralelo, a espessura mínima da camada de difusão não foi atingida para a mesma faixa do número de Reynolds analisada no reator anterior. Esta observação é confirmada pelo comportamento crescente da constante média de velocidade de formação de peróxido de hidrogênio (k_v) mostrado na Figura 4.18. O valor de k_v foi calculado a partir da equação 4.6.

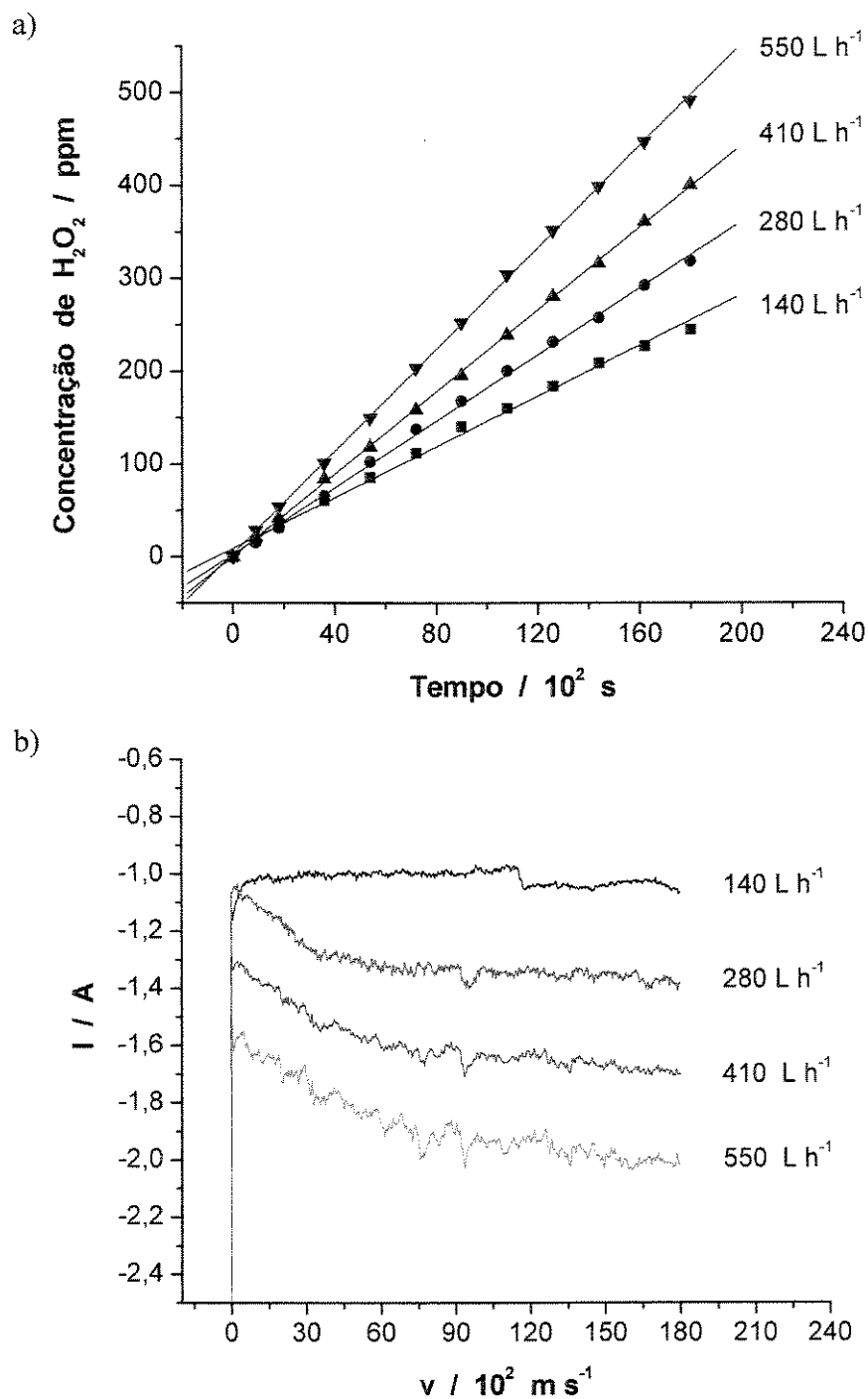


Figura 4.17. Perfis de concentração de peróxido de hidrogênio (a) e de corrente (b) em função do tempo de eletrólise para valores de vazão identificados no gráfico. Solução: Na_2SO_4 0,5 M, pH 10, saturada com oxigênio dissolvido. Potencial: -1,3 V vs. Ag/AgI. Reator de fluxo transversal da Figura 3.4 (b).

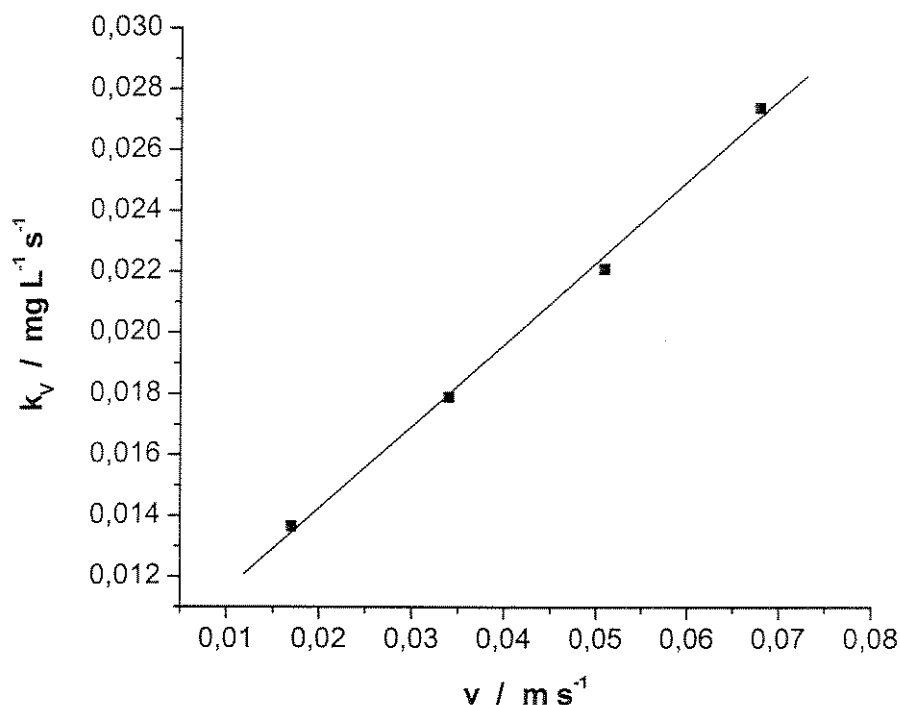


Figura 4.18. Comportamento da constante média de velocidade de formação de peróxido de hidrogênio em função da velocidade linear do fluido. Reator de fluxo transversal da Figura 4.3
(b). Dados operacionais da Figura 4.17.

4.3.2.2 - Consumo energético e eficiência de corrente

O efeito da velocidade do fluido sobre a eficiência de corrente e consumo energético para a produção de peróxido de hidrogênio no reator em questão, para uma solução de Na_2SO_4 0,5 M, pH 10, saturada com oxigênio dissolvido, é mostrado Figura 4.19. Na faixa de velocidade linear analisada, a eficiência de corrente variou de 76 a 83%, enquanto que o consumo energético caiu de 4,9 para 4,5 kWh/kg, com o aumento da vazão volumétrica. Em estudos realizados por Do e Chen [57], também foi verificado uma eficiência de corrente em torno de 85% para uma solução salina, com pH entre 10 e 12, saturada com oxigênio dissolvido. Já para Alvarez-Gallegos e Pletcher [46], ao trabalharem num reator similar ao estudado, os valores de eficiência de corrente alcançados na eletrogeração de peróxido de hidrogênio em meio aquoso de sulfato e cloreto, pH

≈ 2 , não foram superiores a 70%. Deste modo, fica mais uma vez comprovado, que além da velocidade do fluido, as características da solução de trabalho influenciam na redução catódica do oxigênio dissolvido.

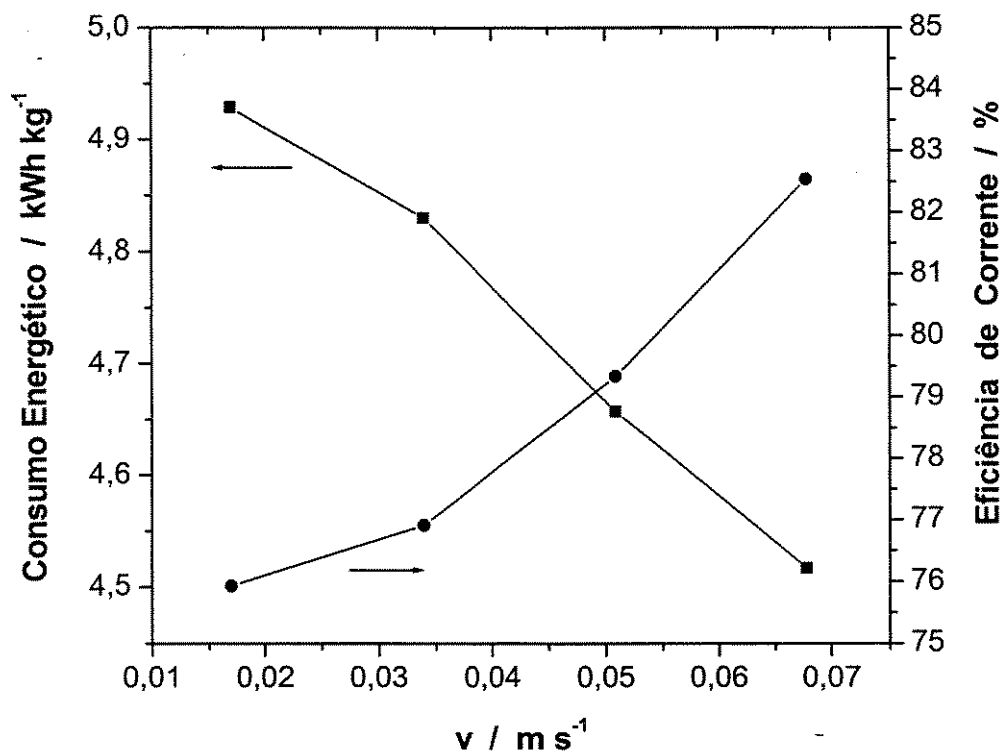


Figura 4.19. Eficiência de corrente e consumo energético em relação a velocidade do fluido, para a produção de peróxido de hidrogênio. Solução: Na_2SO_4 0,5M, pH 10, saturada com oxigênio dissolvido. Reator de fluxo transversal da Figura 3.4 (b).

4.3.2.3 - Desempenho de promotores de turbulência na produção de peróxido de hidrogênio

Nos trabalhos encontrados na literatura sobre o emprego de promotores de turbulência em células eletroquímicas [77-85], verificou-se que o aumento da densidade de corrente limite, provocada pelo uso destes nos canais vazios entre os eletrodos da célula, está diretamente ligado ao tipo de promotor utilizado e das condições hidrodinâmicas da célula. Como as duas células estudadas neste trabalho apresentam diferentes modos de operação em relação ao aspecto

hidrodinâmico, investigou-se novamente, o comportamento dos três tipos de promotores utilizados no reator de fluxo paralelo, na eletrogeração de peróxido de hidrogênio.

Como, nesta célula, o fluxo de corrente e do católito são perpendiculares, e consequentemente a espessura do promotor é perpendicular ao fluxo do católito o posicionamento dos promotores entre a membrana e o catodo foi feito de tal forma que a direção do fluxo do eletrólito fosse paralela a menor diagonal (Dc) da malha. Isto porque estudos realizados por Letord-Quemere e Coeuret [79], mais tarde comprovados por Ralph e colaboradores [80], concluíram que a intensidade de turbulência advinda da presença dos promotores dependia da orientação da malha em relação à direção do fluxo do eletrólito. Esses autores, ao trabalharem com a diagonal menor, obtiveram um aumento de 12% no transporte de massa em relação aos dados fornecidos com a diagonal maior, quando paralelas à direção do fluido. Isto ocorre porque o mecanismo de transporte de massa é aumentado pelo emprego de promotores de turbulência via formação de redemoinhos quando a corrente do fluido passa pela malha de plástico expandido. Este efeito gera um aumento na componente normal de velocidade do fluido na superfície do eletrodo que pela conservação do momento deve produzir uma redução idêntica na componente de velocidade do fluido paralela ao eletrodo. Este argumento sugere que a orientação Dc deva criar uma maior turbulência localizada e, conseqüentemente, um aumento no transporte de massa, pois o fluxo do eletrólito encontra um obstáculo mais freqüentemente nesta orientação, resultando na geração de mais redemoinhos.

A Figura 4.20 apresenta os voltamogramas obtidos para os três promotores de turbulência: promotor A, promotor B e promotor C para as seguintes vazões do fluido: 90, 140, 280, 410 e 550 L h⁻¹. É possível notar, para todos os promotores, o aumento da densidade de corrente com o aumento da vazão, mas esse ganho de corrente vai diminuindo com o aumento da velocidade do fluido. É provável que, a partir de uma determinada velocidade, seu desempenho não seja mais tão significativo. O aumento da corrente, decorrente da introdução dos promotores de turbulência, em relação ao canal vazio é visualizado na Figura 4.21, onde uma comparação das curvas potencial-corrente para o canal sem e com promotor é fornecida para cada vazão separadamente.

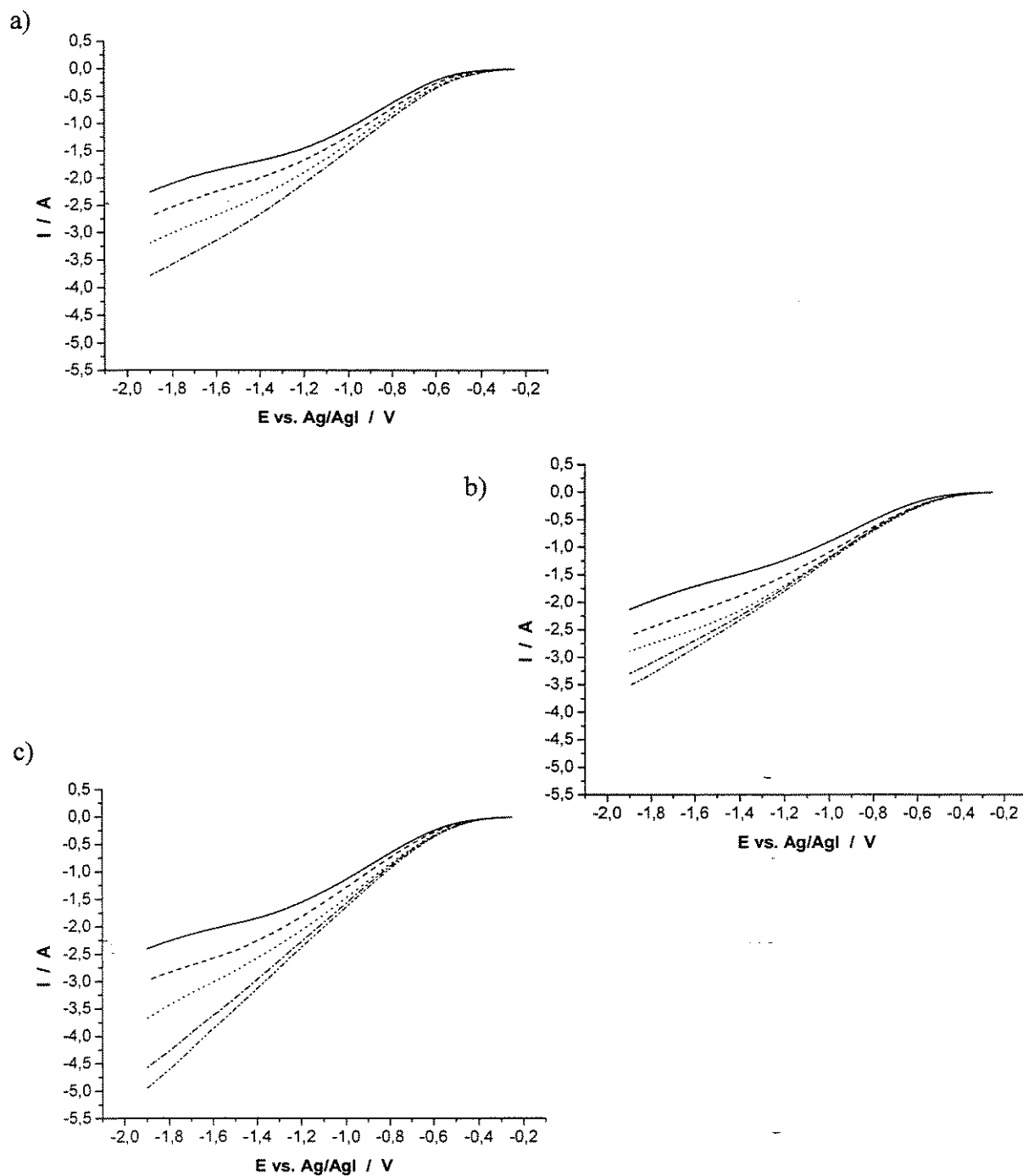


Figura 4.20. Curvas potencial-corrente obtidas para os promotores: **C** (a), **A** (b) e **B** (c) nas vazões de 90 L h⁻¹ (—), 140 L h⁻¹ (-----), 280 L h⁻¹ (·····), 410 L h⁻¹ (-·-·-·-) e 550 L h⁻¹ (-·-·-·-·).

Reator da Figura 4.3 (b). Solução: Na₂SO₄ 0,5M, pH 10, com O₂. Vel. varr.: 50 mV s⁻¹.

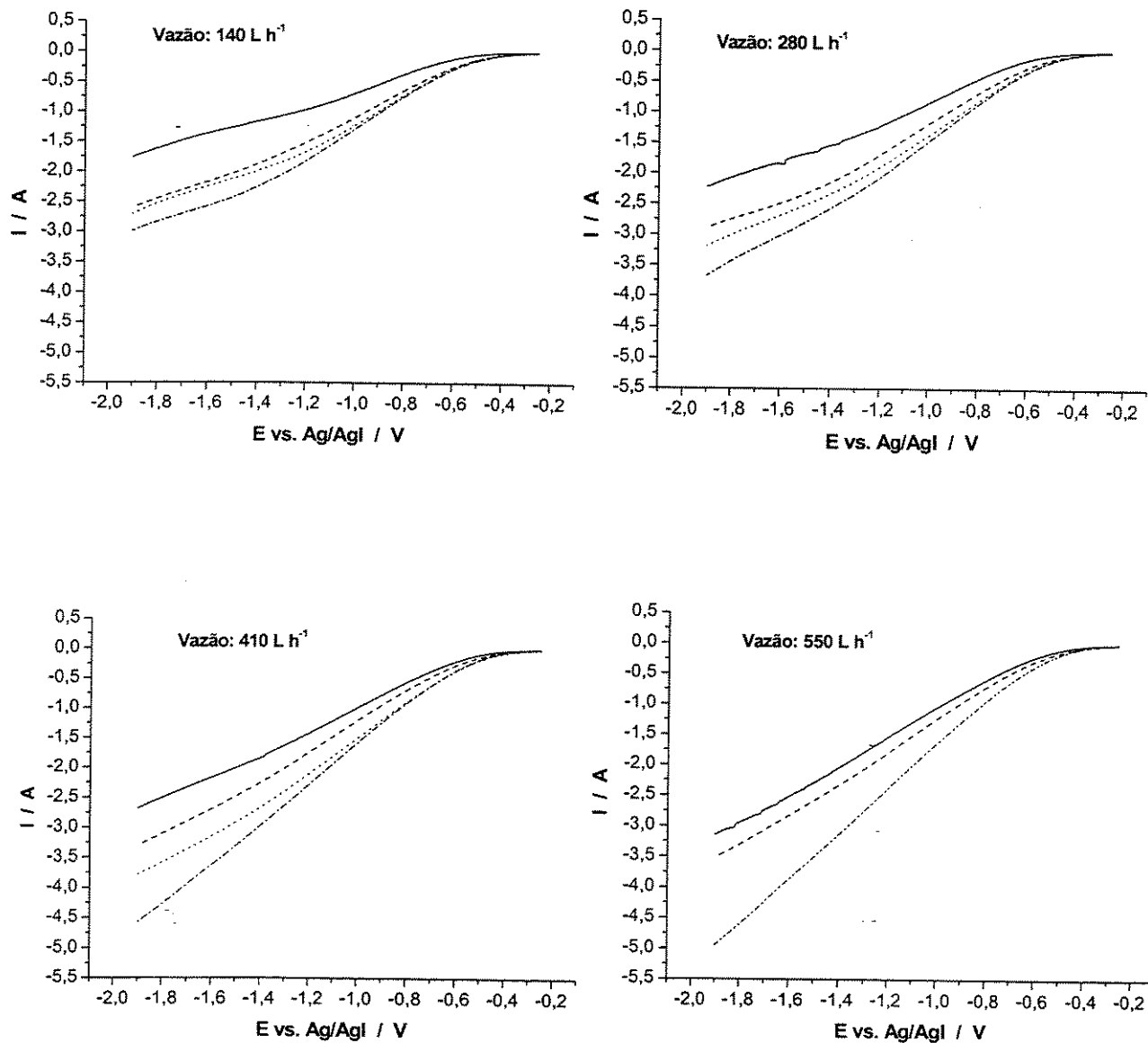


Figura 4.21. Comparação das curvas potencial-corrente para o canal sem promotor (—) e com os promotores: C (-----), A (.....) e B (-.-.-.-) para as vazões descritas nos gráficos. Reator de fluxo transversal da Figura 4.3 (b). Solução: Na_2SO_4 0,5M, pH 10, saturada com O_2 . Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} .

A partir dos voltamogramas das Figuras 4.20 e 4.16, obteve-se os valores de corrente limite para o potencial de $-1,3$ V vs. Ag/AgI, que substituídos na equação 4.14 forneceram os valores do coeficiente de transporte de massa entre o católito e o catodo. A Figura 4.22 ilustra a variação do coeficiente de transporte (k_m) com a velocidade do fluido (v), para os vários promotores de turbulência e para o canal vazio. A relação entre estas variáveis é linear e crescente no intervalo de vazão analisado. Esta relação entre o coeficiente de transporte de massa e a velocidade linear permitiu ajustar o desempenho dos promotores de turbulência numa equação linear, de acordo com a equação 4.17:

$$k_m = av^b \quad (4.17)$$

onde k_m e v são expressos em unidades de m s^{-1} . A Tabela 4.5 apresenta os valores das constantes a e b para o canal sem e com os promotores de turbulência.

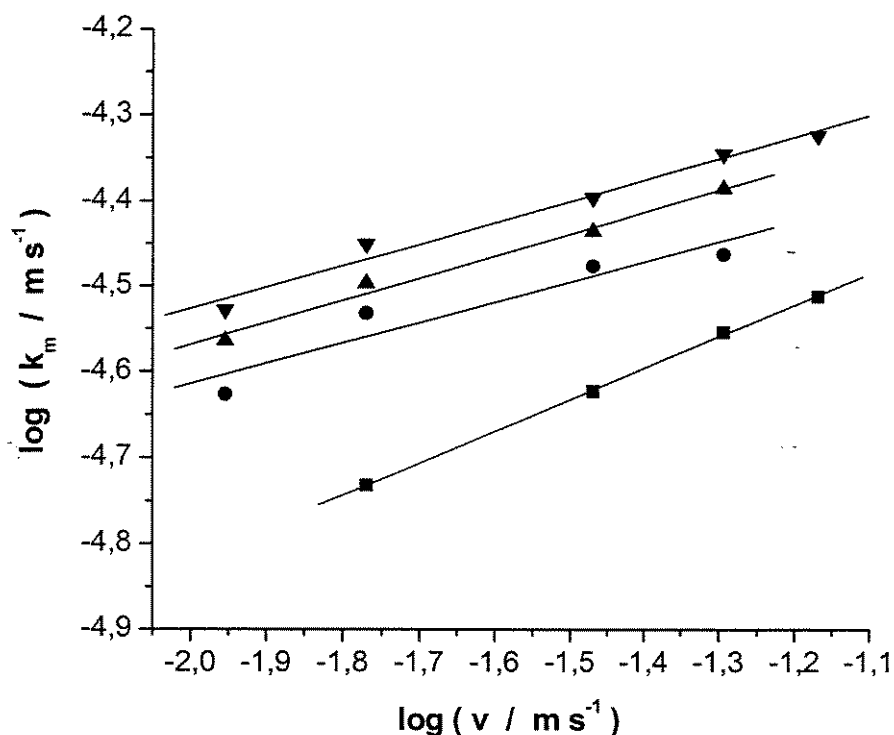


Figura 4.22. Variação de k_m com v para o canal vazio (■) e com os seguintes promotores de turbulência: (●) promotor C, (▲) promotor A e (▼) promotor B no potencial de $-1,3$ V vs. Ag/AgI. Dados calculados a partir das Figuras 4.20 e 4.16 e equação 4.17.

Tabela 4.6 Valores das constantes a e b da equação 4.17 para os promotores de turbulência e para o canal do reator vazio, obtidos a partir do gráfico $\log k_m$ vs. $\log v$ da Figura 4.22. Todos os promotores foram usados na orientação Dc.

<i>Promotor</i>	<i>Constante, a</i>	<i>Constante, b</i>
canal vazio	$8,328 \cdot 10^{-5}$	0,37
A	$8,911 \cdot 10^{-5}$	0,26
B	$9,489 \cdot 10^{-5}$	0,25
C	$7,270 \cdot 10^{-5}$	0,24

A diminuição do valor de a de $8,328 \cdot 10^{-5}$, no canal vazio, para $7,270 \cdot 10^{-5}$, no caso do promotor C, sugere a possibilidade de o fluido ter by-passado o promotor ao longo do canal entre a membrana e o catodo. Este fato deve ter ocorrido devido às características físicas desse promotor, cujo tamanho dos orifícios é muito pequeno quando comparado com o dos outros e de alguns promotores estudados na literatura [82]. Já para os promotores B e A, o valor de a aumentou, o que reflete um aumento da taxa de transferência de massa em relação ao canal vazio.

Os valores de b para os promotores avaliados foram similares, variando de 0,24 a 0,26, e inferiores ao valor obtido para o canal vazio. Isto sugere que o comportamento do fluido dentro do reator varia muito pouco na presença e ausência dos promotores. Comportamento este também observado por Ralph e colaboradores [80], embora Brown e colaboradores [82] tenham mostrado que o regime de fluxo pode variar consideravelmente na presença de promotores de turbulência.

O desempenho dos promotores de turbulência podem ser comparados através de um fator de aumento, γ , definido como:

$$\gamma = \frac{k_m(P)}{k_m(V)} \quad (4.30)$$

onde $k_m(V)$ é o coeficiente de transporte de massa para o canal vazio e $k_m(P)$ é o valor para o canal preenchido com promotor. A Figura 4.23 mostra o gráfico de γ em função da velocidade linear do fluido, para todos os promotores.

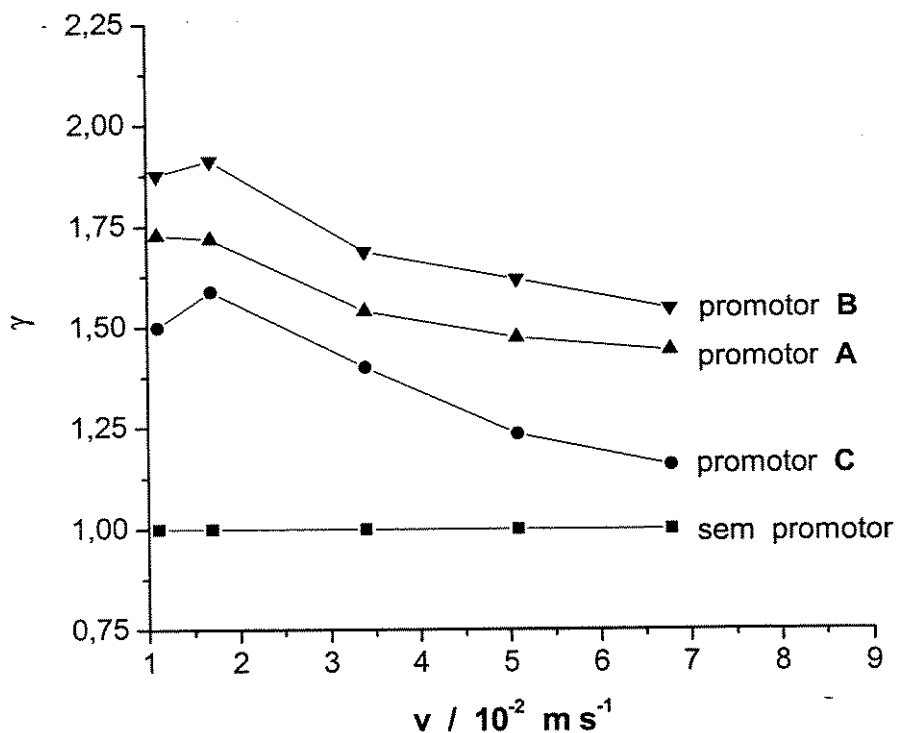


Figura 4.23. Fator de aumento de transporte de massa em função da velocidade linear do fluido para os promotores de turbulência descritos na figura.

Este gráfico permite ordenar os promotores em função do aumento de transporte de massa para uma dada vazão volumétrica. A ordem de desempenho é: promotor B > promotor A > promotor C. O promotor mais eficiente para este reator é o promotor B, produzindo um aumento de aproximadamente 70% na taxa de transporte de massa para uma dada velocidade linear do fluido. Parte desse aumento causado pelos promotores de turbulência é devido à obstrução do canal, fazendo com que a velocidade nominal do católito aumente para uma dada vazão. O motivo de alguns promotores não apresentarem um bom desempenho, como ocorreu com o promotor C, possivelmente seja porque eles possam estar funcionando como um escudo sobre a superfície do eletrodo resultando em uma distribuição de potencial não uniforme, ou então,

podem estar propiciando o acúmulo de bolhas de gás que impedem a homogeneização do eletrólito e segregação do fluxo. Isto ocorre com mais frequência em promotores cujas dimensões das malhas são muito pequenas e em processos onde a quantidade de bolhas de gases é maior. De uma maneira geral, pode-se concluir que a presença de promotores de turbulência em células eletroquímicas aumenta o coeficiente de transporte de massa, em numa dada vazão volumétrica, quando comparados com o canal vazio. Fatores de aumento do coeficiente de transporte de massa obtidos neste trabalho variaram de 1,2 a 1,7.

4.3.2.4 - Correlações adimensionais de transporte de massa

Comparações feitas entre os coeficientes de transporte de massa com o canal vazio e na presença de promotores de turbulência mostram uma diferença significativa entre eles. Logo, é interessante fazer uma comparação desses resultados com outros apresentados na literatura utilizando correlações adimensionais do tipo $Sh = a Re^b Sc^c$. Estas correlações, estabelecidas para $300 < Re < 2000$, são:

Sem promotor:

$$Sh = 4,0 Re^{0,37} Sc^{1/3} \quad (4.31)$$

Promotor A:

$$Sh = 13,4 Re^{0,26} Sc^{1/3} \quad (4.32)$$

Promotor B:

$$Sh = 15,4 Re^{0,25} Sc^{1/3} \quad (4.33)$$

Promotor C:

$$Sh = 13,6 Re^{0,24} Sc^{1/3} \quad (4.34)$$

onde os valores de Sh , Re e Sc foram obtidos a partir das equações 4.10, 4.11 e 4.12, respectivamente. Enquanto que o diâmetro hidráulico foi calculado segundo a equação 4.13.

A Figura 4.24 compara a influência das estruturas expandidas (promotores de turbulência) em relação ao canal vazio para diferentes reatores relatados na literatura através de suas correlações adimensionais de transporte de massa mostradas nas Tabelas 4.3 e 4.7. Todas as correlações com promotor de turbulência são referentes àqueles cujo desempenho foi melhor. No caso em questão, esta comparação é feita com relação ao promotor B.

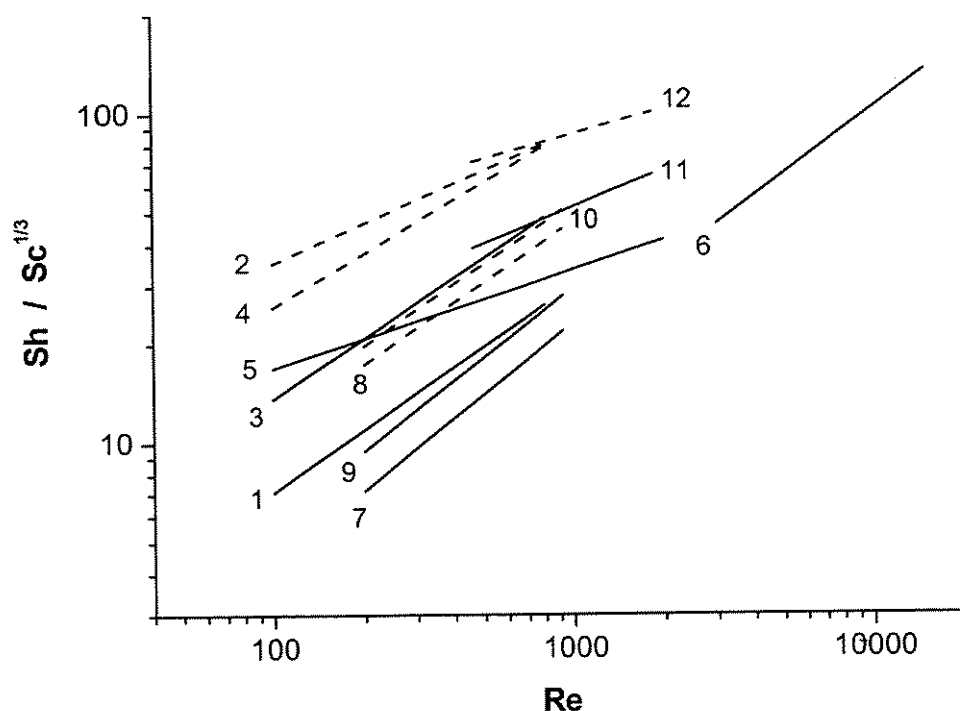


Figura 4.24. Correlações de transporte de massa em números adimensionais ($Sh/Sc^{1/3}$ vs. Re) para o reator em estudo, com e sem promotores de turbulência, e sua comparação com outras correlações encontradas na literatura. 1. ElectroSynCell - eletrodo plano, equação 4.20; 2. ElectroSynCell - eletrodo plano/com promotor, equação 4.35; 3. ElectroSynCell - eletrodo de metal expandido, equação 4.21; 4. ElectroSynCell - eletrodo de metal expandido/com promotor, equação 4.36; 5. Fluxo laminar bem definido, equação 4.23 com $Le = 5,5$; 6. Fluxo turbulento bem definido, equação 4.25 com $Le = 5,5$; 7. Eletrolisador FM01-LC – eletrodo de carbono, equação 4.26; 8. Eletrolisador FM01-LC – eletrodo de carbono/com promotor, equação 4.37; 9. FM01-LC electrolyser – eletrodo plano de Ni, equação 4.24; 10. Eletrolisador FM01-LC – eletrodo plano de Ni, equação 4.38; 11. Reator piloto de fluxo transversal – catodo de CVR-80 ppi usado neste estudo, equação 4.31; 12. Reator de fluxo transversal deste estudo com promotor B – CVR de 80 ppi, equação 4.33. Todos os promotores foram usados na orientação Dc.

Tabela 4.7. Correlações de transporte de massa em grupos adimensionais para várias configurações de reatores, com a presença de promotores de turbulência. As correlações referentes ao canal vazio encontram-se na Tabela 4.3.

<i>Equação</i>	$Sh = a Re^b Sc^c$			<i>Condições</i>	<i>Ref.</i>	<i>Linha</i>
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>			
(4.35)	5,57	0,40	1/3	ElectroSynCell; eletrodo plano; grade - SU 70 < Re < 800	[78]	2
(4.36)	2,15	0,54	1/3	ElectroSynCell; eletrodo de metal expandido; grade - SU; 70 < Re < 800	[78]	4
(4.37)	0,74	0,62	0,33	Electrolisador FM01-LC; eletrodo plano de Ni; promotor Greenhouse Shading; 200 < Re < 1000	[82]	8
(4.38)	0,65	0,65	0,33	Electrolisador FM01-LC; eletrodo plano de carbono; promotor Greenhouse Shading 200 < Re < 1000	[83]	10
(4.31)	4,0	0,37	1/3	Reator de fluxo transversal; catodo de CVR; 300 < Re < 2000		11
(4.33)	15,4	0,25	1/3	Reator de fluxo transversal; catodo de CVR; promotor B; 300 < Re < 2000		12

Com a introdução de promotores de turbulência, há um aumento na taxa de transferência de massa para todas as células mencionadas na Figura 4.24. Este efeito é refletido pelo aumento da constante *a* da correlação adimensional do transporte de massa, representado pela equação 4.15. Esta variação é em torno de três vezes maior que para o canal vazio, como demonstra a tabela 4.7. Dentre as razões para esse comportamento, a principal delas é a turbulência gerada pela presença dos promotores de turbulência, fazendo com que haja uma distribuição de corrente mais uniforme sobre o eletrodo, e também um aumento na componente de velocidade do fluido normal a superfície do catodo, conforme já foi comentado.

Para eletrodos planos verifica-se que a influência dos promotores de turbulência é maior do que para eletrodos de metal expandido e porosos. Este contraste pode ser observado comparando a distância das linhas 1 e 2 (equação 4.20 e 4.35) [78], com as obtidas com os demais eletrodos. Isto ocorre porque os próprios catodos não planares funcionam como um promotor de turbulência. O mesmo acontece com o reator de fluxo transversal deste trabalho, representado pelas linhas 11 e 12 (equação 4.31 e 4.33), onde uma distância menor entre as linhas é observada. Estudos feitos por Carlsson e colaboradores [78] também chegaram a essa mesma conclusão.

Outro fato importante que deve ser observado, é a inclinação das retas em relação as linhas 5 e 6, descritas pelas equações 4.23 e 4.25 [65], características de fluxo laminar e turbulento bem definido, respectivamente, considerando $Le = 5,5$ (valor calculado pela equação 4.14 com os dados da célula em estudo). Como já foi observado anteriormente, mesmo trabalhando numa faixa de Reynolds de fluxo laminar, todas as linhas referentes ao canal vazio, inclusive a do reator em estudo, apresentaram inclinações superiores ao da linha 5 [65]. Este fato é confirmado pelos expoentes do número de Re , superiores a 0,3. Mas com a introdução dos promotores de turbulência uma pequena diminuição desses valores é observada, embora alguns pesquisadores[80] considerem essa alteração insignificante e admitem não ocorrer nenhuma mudança no regime do fluido quando na presença de promotores de turbulência.

Após comprovada a eficiência dos promotores de turbulência nas células eletroquímicas do tipo fluxo transversal, experimentos utilizando o promotor B na eletrogeração de peróxido foram realizados sob as mesmas condições de trabalho dos ensaios anteriores. Optou-se em trabalhar com a vazão de 410 L h^{-1} devido a maior estabilidade do sistema. A Figura 4.25 mostra os perfis da concentração de peróxido de hidrogênio em função do tempo de eletrólise obtidos para a vazão de 410 L h^{-1} com o canal preenchido com promotor B e os compara com os resultados referentes as vazões de 410 e 550 L h^{-1} com o canal vazio. Em relação a este último obteve-se uma aumento de aproximadamente 25% na produção de peróxido, enquanto que para a mesma vazão este aumento foi de 50%. Estes resultados foram satisfatórios e condizentes com o esperado, deixando claro a importância dos promotores de turbulência nas células eletroquímicas.

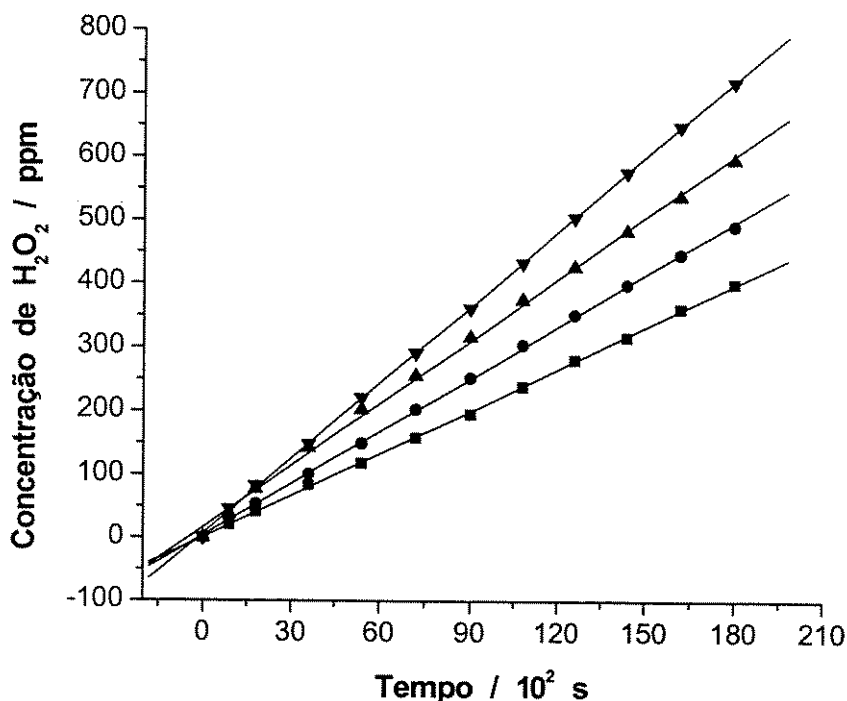


Figura 4.25. Perfis de concentração de peróxido de hidrogênio em relação ao tempo de eletrólise para: vazões de (■) 410 L h⁻¹ e (●) 550 L h⁻¹, sem promotor; vazão de (▲) 410 L h⁻¹, com promotor B e vazão (▼) 410 L h⁻¹, com promotor B e distância anodo/catodo igual a 0,5cm. Solução: 0,5M Na₂SO₄, pH 10, saturada com O₂. Reator de fluxo transversal da Figura 3.4 (b).

4.3.2.5 – Distância anodo/catodo

Ao contrário do reator de fluxo paralelo, nesse caso foi possível reduzir para mais da metade a distância entre o catodo e anodo de cada lado, sem que o aumento na queda de pressão inviabilizasse o processo. Sendo assim, não houve necessidade de bombas potentes, o que encareceriam o produto eletrogerado. Grande parte dos estudos relativos a promotores de turbulência também verificaram um aumento na perda de carga (ΔP) do sistema com o emprego de promotores de turbulência. Mas esse aumento não foi muito significativo, podendo variar com o tipo de promotor e a quantidade de malha utilizada, no caso de sobreposição de promotores.

A Figura 4.25 mostra o aumento da quantidade de peróxido de hidrogênio eletrogerado em função do tempo de eletrólise ao se variar a distância anodo/catodo de 1,5 cm para 0,5 cm, mantendo as demais condições de operação constantes. Como consequência desta aproximação houve uma melhora na penetração de corrente no catodo, resultando em um aumento de aproximadamente 20% na eletrogeração de peróxido de hidrogênio.

4.3.2.6 – Comentários finais sobre o reator de fluxo transversal.

Levando em consideração os parâmetros avaliados, como potencial aplicado, velocidade do fluido, promotor de turbulência, e distância anodo/catodo, concluiu-se que a condição ideal de operação deste reator para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio é: a) potencial aplicado de – 1,3 V vs. Ag/AgI, b) distância entre o anodo e catodo de 0,5 cm, c) velocidade do fluido de $6,79 \cdot 10^{-2} \text{ m s}^{-2}$, e d) o emprego do promotor de turbulência tipo B.

Nesta condição, o coeficiente de transporte de massa é superior a $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$, a constante de velocidade de eletrogeração de peróxido de hidrogênio é em torno de $4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mg L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, o consumo energético é de $4,5 \text{ kWh kg}^{-1}$ e a eficiência de corrente obtida de 82%.

4.3.3 – Comparações entre os reatores de fluxo paralelo e transversal investigados

Dando continuidade ao estudo de otimização da eletrogeração de peróxido de hidrogênio em reatores de fluxo, será feita uma comparação entre os reatores de fluxo paralelo e transversal estudados neste trabalho.

A Figura 4.26 mostra a variação da concentração de peróxido de hidrogênio em função do tempo de eletrólise para os dois tipos de fluxo investigados (paralelo e transversal), nas várias velocidades do fluido analisadas. Observa-se um aumento gradativo da concentração de peróxido de hidrogênio para o reator de fluxo transversal, enquanto que no de fluxo paralelo o ganho de peróxido de hidrogênio não é proporcional ao aumento da vazão. Nota-se também que a partir de

uma determinada velocidade ($v = 0,93 \cdot 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$) a formação de H_2O_2 neste reator sofre um acréscimo de apenas 5%, ao passo que para o reator de fluxo transversal um aumento constante, em torno de 25%, é mantido com a variação da velocidade. No entanto, maiores concentrações de peróxido de hidrogênio foram obtidas com o reator de fluxo paralelo sob as mesmas condições de distância anodo/catodo, número de Reynolds e sem a presença de promotor de turbulência. Mas com a introdução dos promotores de turbulência a situação se inverte, o reator de fluxo transversal passa a ser o mais eficiente. Concentrações de peróxido de hidrogênio superior àquelas obtidas com o reator de fluxo paralelo, na velocidade de $1,24 \cdot 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$ ($\text{Re} = 1850$), foram alcançadas com o reator de fluxo transversal, com o promotor de turbulência tipo B e velocidade do fluido de $5,09 \cdot 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$ ($\text{Re} = 1400$), como mostra a Figura 4.26.

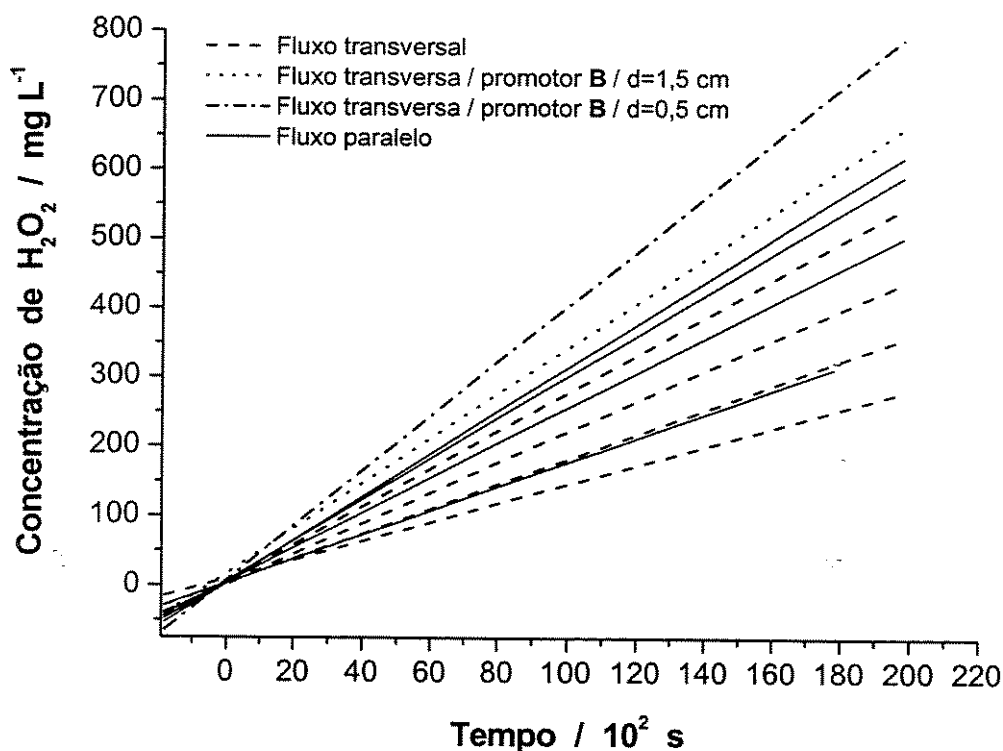


Figura 4.26. Perfis de concentração de peróxido de hidrogênio em relação ao tempo de eletrólise para o reator de fluxo: (—) paralelo e (---) transversal, sem promotor, e distância anodo/catodo de 1,5 cm em ordem crescente de velocidades apresentadas nas Figura 4.8 e 4.17, respectivamente; e para de (-·-·-·) reator de fluxo transversal com velocidade de $5,09 \cdot 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$, com promotor B e distância anodo/catodo igual a 0,5cm. Solução: Na_2SO_4 0,5M, pH 10, saturada com O_2 . Reatores de fluxo da Figura 3.4 (a) e (b).

A Figura 4.27 apresenta a variação do coeficiente de transporte de massa (k_m) em função da velocidade do fluido, para as configurações otimizadas dos dois reatores, sem e com o melhor promotor de turbulência. Como se pode observar um aumento significativo na taxa de transferência de massa ocorre com a introdução do promotor tipo B no reator de fluxo transversal. Já o mesmo não acontece com o reator de fluxo paralelo, onde a contribuição dos promotor foi mínima.

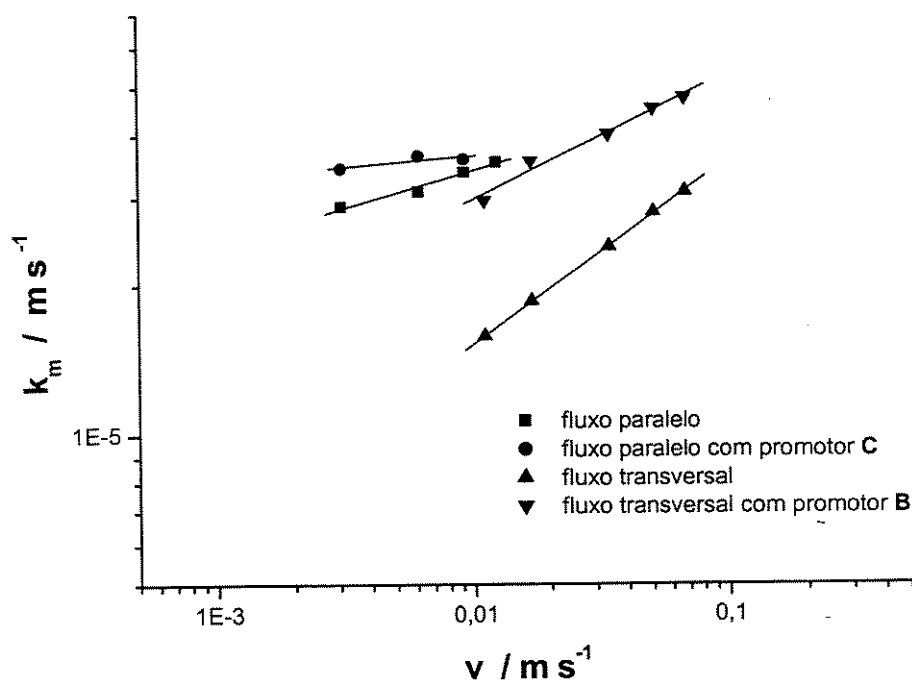


Figura 4.27. Variação de k_m com a velocidade do fluido para reatores de fluxo paralelo e transversal, sem e com promotor de turbulência, conforme indicado, no potencial de $-1,3 \text{ V vs. Ag/AgI}$. Dados obtidos das Figuras 4.15 e 4.22.

Com relação à eficiência de corrente, uma variação de 70 a 83% foi observada para o reator de fluxo transversal, enquanto que para o de fluxo paralelo essa variação foi maior, de 60 a 80%. Comportamento similar foi observado para o consumo energético, variando de 7 a 5 kWh kg^{-1} , para o reator de fluxo paralelo, e de 5 a 4,5 kWh kg^{-1} para a célula de fluxo transversal. A Figura

4.28 ilustra essa comparação entre os reatores com relação à eficiência de corrente e ao consumo energético, sob as mesmas condições de operação da Figura 4.26.

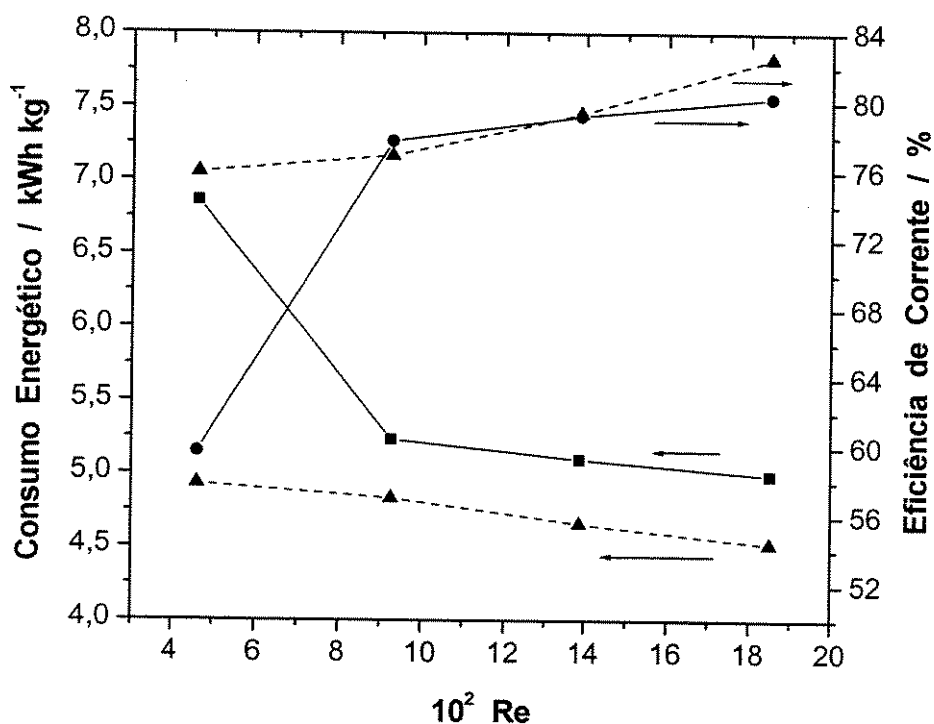


Figura 4.28. Comparação entre o consumo energético e a eficiência de corrente na eletrogeração de peróxido de hidrogênio dos reatores de fluxo (—) paralelo e (---) transversal, sem promotor de turbulência e distância anodo/catodo de 1,5 cm.

Levando em consideração esses resultados e as dificuldades e limitações pertinentes ao funcionamento dos dois reatores avaliados, conclui-se que o reator de fluxo transversal é melhor que o de fluxo paralelo, principalmente quando se trabalha com altas velocidades.

4.4 – Degradação de corantes reativos usando peróxido de hidrogênio eletrogerado

Visando, também, a aplicação dos reatores desenvolvidos neste estudo no tratamento de corantes têxteis, foi feito um acompanhamento da degradação do corante reativo preto remazol via peróxido de hidrogênio eletrogerado, *in situ*, nas configurações otimizadas dos reatores de fluxo paralelo e fluxo transversal. Os resultados obtidos serão, a seguir, apresentados, discutidos e comparados com um padrão permitido, definido pela literatura [92], o qual pode ser usado para controlar o tratamento de efluentes têxteis.

4.4.1. – Estudos preliminares do corante preto remazol

O corante preto remazol, cuja estrutura molecular é mostrada na Figura 4.29, pertence à classe dos corantes reativos. Estes corantes apresentam a propriedade de se ligarem às fibras têxteis por meio de ligações covalente, o que facilita a interação com as fibras do tecido [92,93]. Por outro lado, esta categoria de corante é extremamente tóxica, pois os grupos aminas e hidroxilas com os quais reagem eficientemente também estão presentes em todos os organismos vivos constituídos de proteínas, enzimas, entre outras. Daí então, a crescente preocupação quanto aos aspectos ecológicos e o interesse em novas técnicas para o tratamento desta classe de corantes.

Antes de se iniciarem os experimentos nos reatores eletroquímicos, foram feitos alguns testes preliminares, em bancada, onde verificou-se o comprimento de onda de máxima absorvância na região do UV-Vis, a influência da variação do pH na coloração da solução, a inexistência de adsorção do corante pelo CVR e a possibilidade do corante preto remazol sofrer ou não redução no catodo. Isto porque, existem alguns corantes que quando submetidos a processos catódicos sofrem redução na superfície do catodo, resultando na descoloração da solução, enquanto que outros simplesmente mudam de cor ao variar o pH da solução.

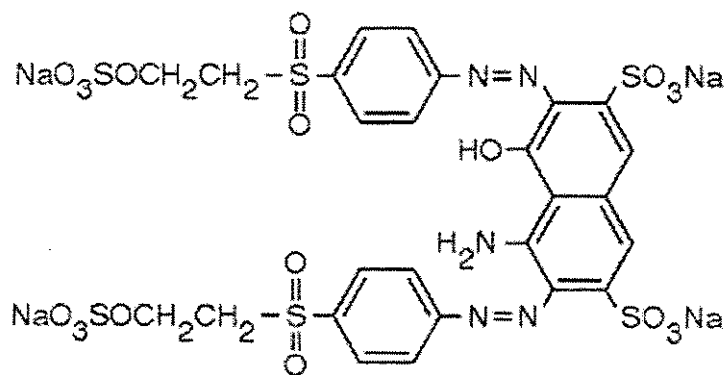


Figura 4.29. Estrutura molecular do corante preto remazol.

Espectros de absorvância foram obtidos para uma solução de sulfato de sódio 0,5 M, pH 10, com uma concentração do corante preto remazol de 15 mg L⁻¹, para uma faixa de comprimento de onda de 800 nm a 200 nm, a fim de verificar qual o comprimento de onda de máxima absorção. Conforme pode ser visto na Figura 4.30, a absorção máxima ocorreu no comprimento de onda de 597 nm, estando de acordo o valor indicado na literatura [94].

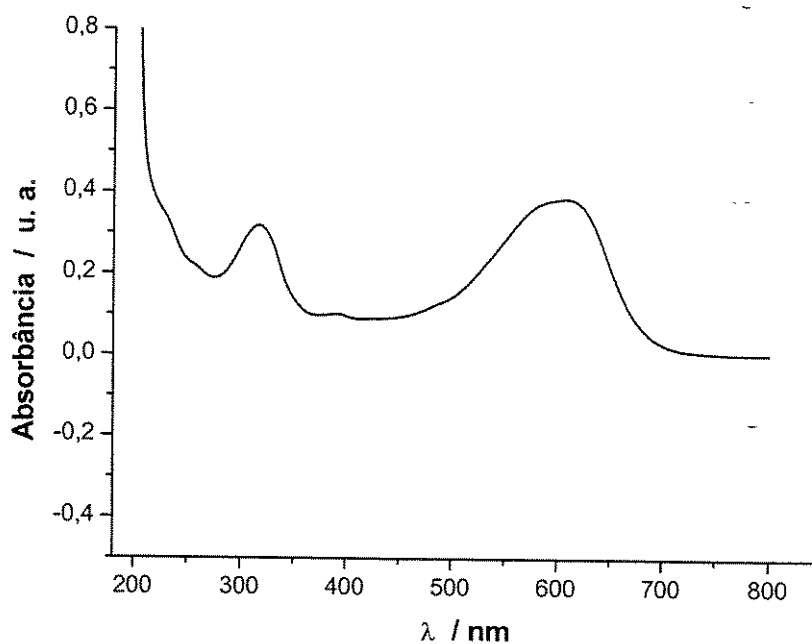


Figura 4.30. Espectro de absorção do corante preto remazol.

A influência do pH foi observada em três amostras contendo, cada uma, 250 mL de solução de sulfato de sódio 0,5 M com 15 mg L^{-1} de corante preto remazol dissolvido, preparadas com os seguintes valores de pH: 3,0; 7,0 e 11. A coloração das soluções foi acompanhada através da variação da absorbância, logo após a sua preparação e depois de 24 horas. Os espectros obtidos para as três soluções após este período foram comparados com os iniciais, e nenhuma alteração foi observada em toda a faixa de comprimento de onda varrida (800 nm a 200nm). Este resultado demonstrou que a variação do pH não provoca descoloração do corante preto remazol.

Dando continuidade aos testes preliminares, 50 mL da solução de Na_2SO_4 0,5 M com 15 mg L^{-1} de corante preto remazol, pH 11, foram introduzidos em um recipiente contendo uma placa de carbono vítreo reticulado de 80 ppi (7,0 cm x 6,0 cm x 1,2 cm), de tal maneira que todo o carbono ficou imerso na solução. A coloração da solução foi monitorada através de espectros de absorbância em intervalos de tempo de 0, 24 e 48 horas. Uma comparação entre os espectros obtidos foi feita e nenhuma alteração foi observada, garantindo assim a inexistência de adsorção do corante pelo substrato de carbono vítreo.

Com o objetivo de saber se o corante preto remazol sofre redução na superfície do carbono vítreo, foram realizadas voltametrias lineares em um eletrodo de disco rotatório de carbono vítreo monolítico em uma solução de sulfato de sódio 0,5 M, pH 10, saturada com nitrogênio, na ausência e na presença de 15 mg L^{-1} de corante preto remazol na solução. O potencial foi varrido de 0,0 V a -1,3 V em relação ao eletrodo de calomelano saturado, com uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . Em todos os ensaios, o borbulhamento de nitrogênio foi mantido durante as polarizações.

A Figura 4.31 mostra as curvas corrente-potencial para a solução saturada com nitrogênio, com e sem corante, na velocidade de rotação do eletrodo de 400 rpm. É possível notar que ambas as curvas apresentam o mesmo comportamento, ou seja, baixos valores de corrente, variando de 0 a $17 \text{ }\mu\text{A}$. Não foi possível observar ondas de redução ao longo de toda a faixa de potencial varrida, que caracterizassem a redução do corante. Este comportamento, já esperado para a solução sem o corante, garantiu a inexistência de qualquer processo de redução na superfície do carbono vítreo envolvendo o corante preto remazol.

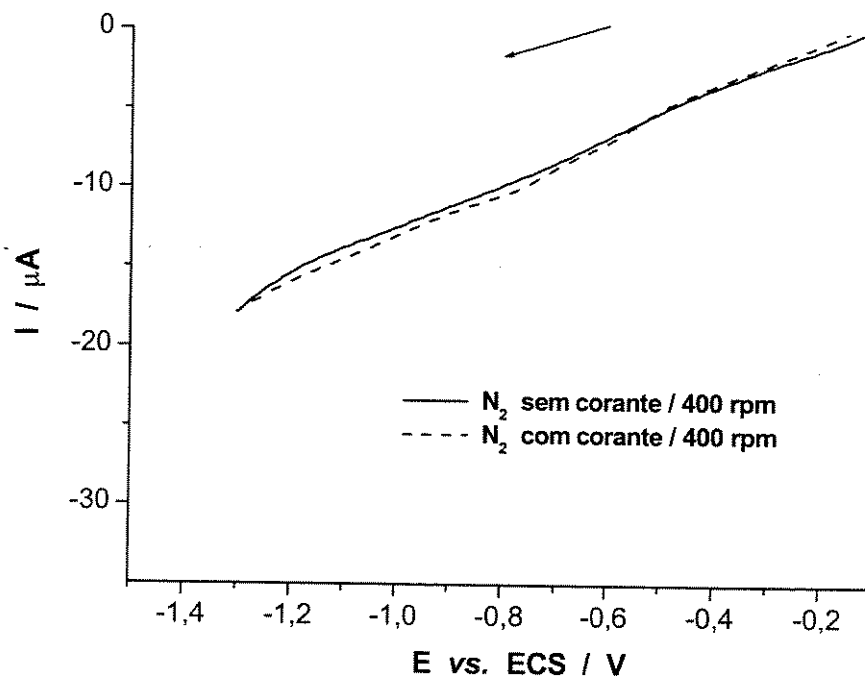
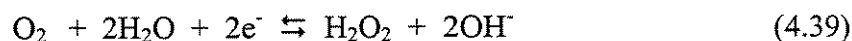


Figura 4.31. Voltamogramas obtidos sobre um eletrodo de disco rotatório de carbono vítreo monolítico. Solução: sulfato de sódio 0,5 M, pH 10, saturada com nitrogênio, com e sem a presença de 15 mg L⁻¹ do corante preto remazol, conforme indicado no gráfico. Velocidade de varredura: 50 mV s⁻¹. Velocidades de rotação do eletrodo: 400 rpm.

4.4.2 – Reações de formação de radicais e íons oxidantes a partir do peróxido de hidrogênio em meio alcalino

Neste item serão discutidas as reações envolvidas no processo de formação de íons e radicais hidroxila a partir do peróxido de hidrogênio eletrogerado, em meio alcalino, na ausência e na presença da radiação ultravioleta.

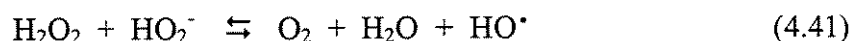
De acordo com a literatura [57,95], em meio alcalino, a reação envolvendo a redução de oxigênio para peróxido de hidrogênio é da forma:



e pela dissociação do peróxido de hidrogênio tem-se a formação do íon peróxido, HO_2^- , segundo a reação:



Este ânion peróxido formado, embora menos reativo do que o radical hidroxila, $\text{HO}^\bullet$, pode reagir com compostos orgânicos, resultando na sua degradação parcial ou total, ou pode reagir com o próprio H_2O_2 eletrogerado, formando o radical hidroxila $\text{HO}^\bullet$ através da reação:



Logo, os compostos orgânicos são oxidados pelo ânion peróxido, HO_2^- , ou pelo radical hidroxila, $\text{HO}^\bullet$. Porém, nessas condições, a geração de $\text{HO}^\bullet$ é mínima e concorre com a degradação do H_2O_2 para O_2 .

Já na presença de luz ultravioleta, dois radicais hidroxilas são produzidos para cada quantum de radiação absorvida pela molécula de peróxido de hidrogênio, como demonstra a reação a seguir:



A taxa de fotólise aumenta quanto mais alcalina for a condição do meio utilizada [48]. Mas as recombinações destes radicais também devem ser levadas em consideração. Quando uma alta concentração de radicais hidroxila é gerada eles se dimerizam para H_2O_2 , (equação 4.43), enquanto que, se houver um excesso de peróxido de hidrogênio, eles reagirão com o radical $\text{HO}^\bullet$ produzindo radicais peróxidos (equação 4.44) que são muito menos reativos. Como no

sistema em estudo a concentração de peróxido é aumentada gradativamente, estima-se que o efeito deste último fenômeno seja mínimo.



Um esquema ilustrativo dos possíveis caminhos para a formação de radicais hidroxila a partir da molécula de peróxido de hidrogênio, em meio alcalino, é proposto e demonstrado na Figura 4.32, baseado em estudos feitos na literatura e na discussão aqui apresentada.

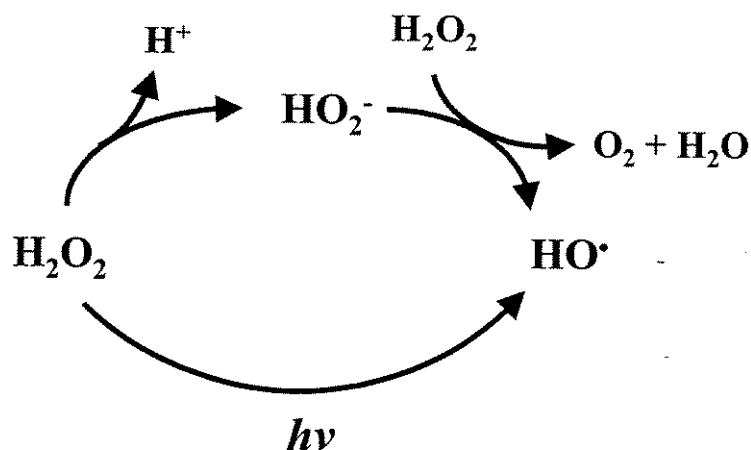


Figura 4.32. Diagrama esquemático da formação de radicais hidroxila em meio alcalino.

A seguir, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no tratamento eletroquímico, com e sem radiação UV, do corante reativo preto remazol nos dois reatores desenvolvidos neste estudo e avaliados no item 3 deste capítulo.

4.4.3 – Estudo da degradação do corante preto remazol via peróxido de hidrogênio eletrogerado *in situ* nos reatores de fluxo paralelo e fluxo transversal

As configurações dos reatores de fluxo utilizadas nos ensaios de degradação do corante preto remazol foram as configurações otimizadas obtidas a partir dos estudos de transporte de massa, eficiência de corrente e consumo energético realizados no item 3 deste capítulo. Logo, as características de operação do reator de fluxo paralelo foram: distância anodo/catodo de 1,5 cm de cada lado, promotor de turbulência tipo C e velocidade linear do fluido de $9,3 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$. Já para o reator de fluxo transversal utilizou-se uma distância anodo/catodo de 0,5 cm de cada lado, o promotor de turbulência tipo B e uma velocidade linear do fluido de $5,09 \cdot 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$. Em ambos os reatores o potencial aplicado foi de $-1,3 \text{ V vs. Ag/AgI}$ e a concentração inicial de corante foi de 15 mg L^{-1} .

As Figuras 4.33 a₁ e b₁ apresentam os perfis de decaimento da coloração do corante preto remazol durante o tratamento eletroquímico, para o reator de fluxo paralelo e de fluxo transversal, respectivamente, em $\lambda = 597 \text{ nm}$. Observa-se que ambas as curvas apresentam um decaimento exponencial, sendo este comportamento mais acentuado para o reator de fluxo transversal. Com três horas de experimento, a redução da cor do corante obtida em 597 nm no reator de fluxo paralelo foi em torno de 20%, enquanto que para o outro reator esse valor foi em torno de 87%, chegando a 93% após cinco horas de tratamento. Essa diferença de desempenho entre os reatores analisados já era de se esperar, uma vez que a concentração de peróxido de hidrogênio eletrogerado no reator de fluxo transversal, sob estas condições de trabalho, é quase 40% maior que a obtida no reator de fluxo paralelo.

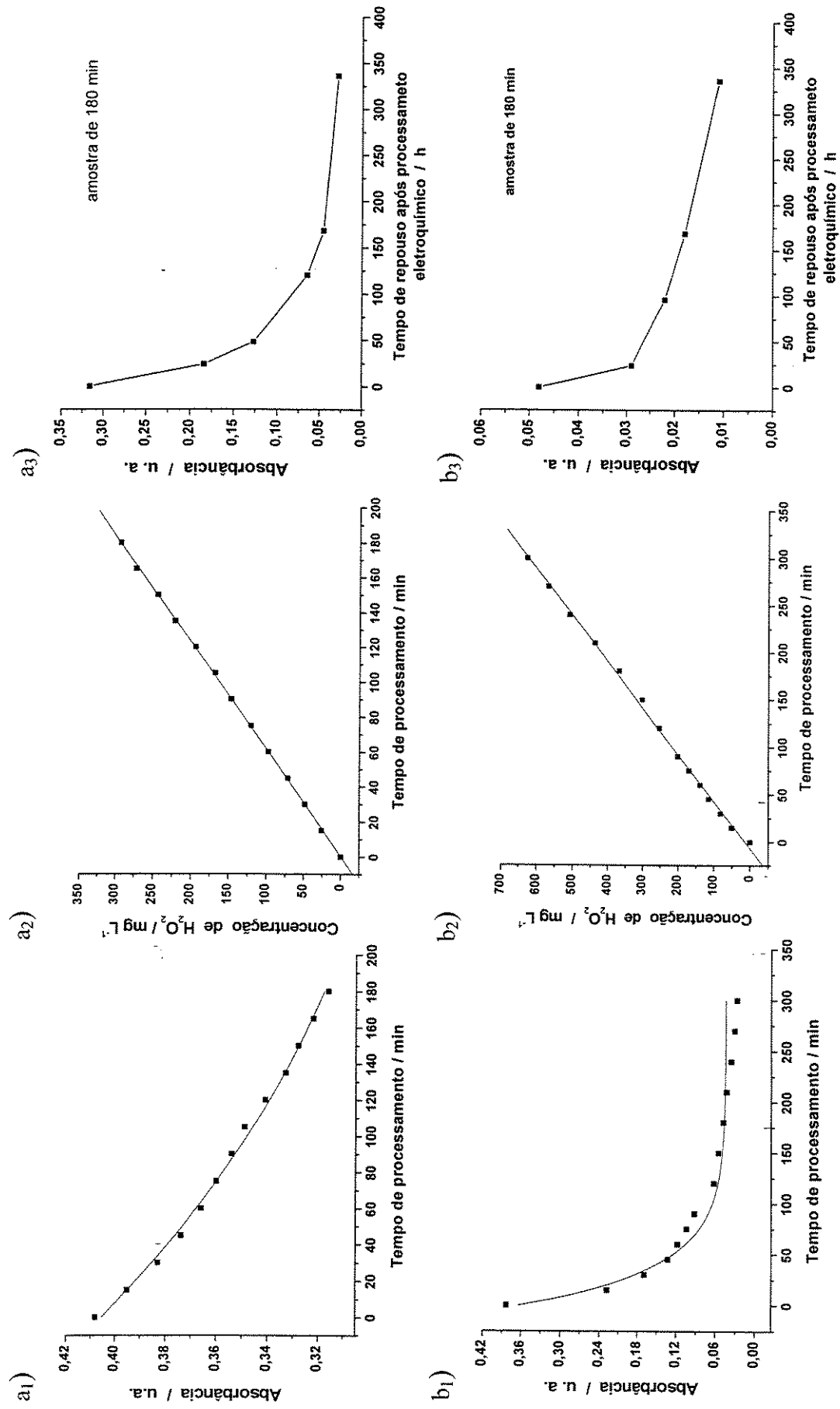


Figura 4.33. Comparação entre os tratamentos eletroquímicos do corante preto remazol nos reatores de fluxo (a) paralelo e (b) transversal em relação ao comportamento (1) da absorbância, em $\lambda = 597$ nm, e (2) da concentração de H_2O_2 remanescente durante o experimento; e (3) da absorbância do corante após 180 min de repouso após processamento ou até todo o agente oxidante ser consumido.

Paralelamente às medidas de absorvância realizadas ao longo do tratamento eletroquímico, monitorou-se também a concentração de peróxido de hidrogênio presente na solução, como mostram as Figuras 4.33 a₂ e b₂. Após encerrado o tratamento eletroquímico, esse peróxido de hidrogênio remanescente foi reagindo lentamente com o corante. Conseqüentemente, vai havendo uma redução gradativa da coloração do corante ao longo deste período, chegando a atingir, no reator de fluxo paralelo, uma redução final da cor em torno de 90%, e não de 20% conforme havia sido observado. Já para o reator de fluxo transversal, como obteve-se uma redução significativa da cor durante o experimento, níveis de absorvância muito próximos de zero foram alcançados, para $\lambda = 597$ nm, após todo o agente oxidante ser consumido. Essa descoloração, proveniente da reação do corante com o peróxido de hidrogênio remanescente na solução, pode ser acompanhada pelos gráficos das Figuras 4.33 a₃ e b₃, referentes às amostras que receberam um processamento de 180 minutos nos reatores de fluxo paralelo e de fluxo transversal, respectivamente. Este efeito remanescente deve ocorrer porque o íon peróxido, HO_2^- , resultante da redução do oxigênio em meio alcalino (equação 4.39), não é um oxidante tão reativo como o radical hidroxila, $\text{HO}^\bullet$, tornando a degradação do corante lenta e demorada.

Para uma melhor visualização do efeito do peróxido de hidrogênio remanescente na descoloração do corante preto remazol, fotos de algumas amostras, após serem processadas no reator de fluxo paralelo, foram tiradas em diferentes intervalos de tempo, como mostra a Figura 3.34. No caso do reator de fluxo transversal este efeito é mais visível quando comparam-se as fotos de amostras obtidas durante e após 96 horas do tratamento eletroquímico, como ilustra a Figura 3.35. Durante o experimento no reator de fluxo paralelo nenhuma alteração da cor foi detectada a olho nu, mas à medida que o peróxido de hidrogênio remanescente vai reagindo com o corante, a sua descoloração vai se tornando mais visível, chegando a uma tonalidade muito próxima à da água pura, conforme comparação feita na Figura 4.34 (c). Já com relação ao experimento feito no reator de fluxo transversal, uma variação significativa da cor pôde ser observada durante o tratamento eletroquímico (ver Figura 3.35 (a)), dando um aspecto de degrade, que vai se tornando cada vez mais claro e uniforme à medida que o peróxido de hidrogênio remanescente vai sendo consumido.

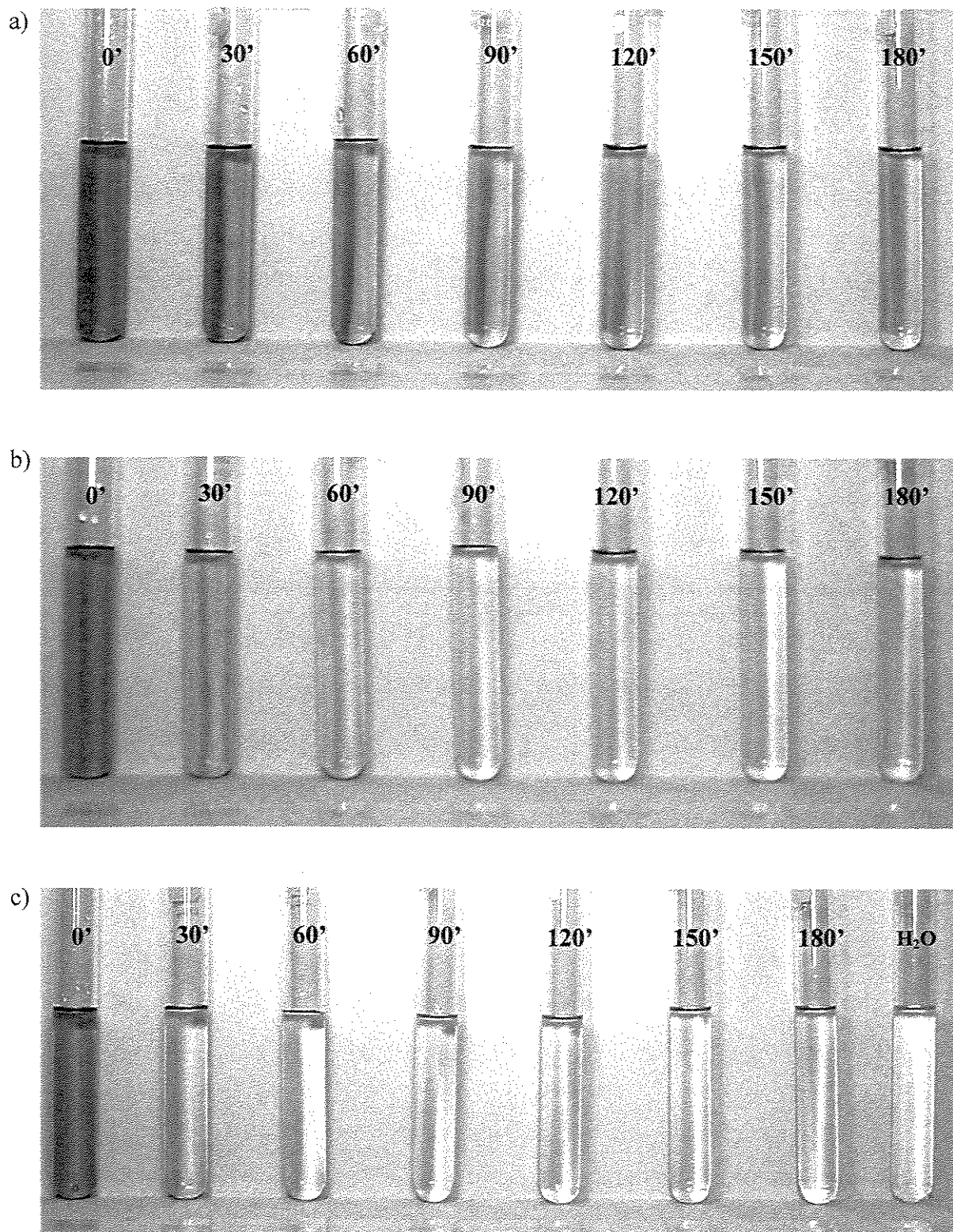
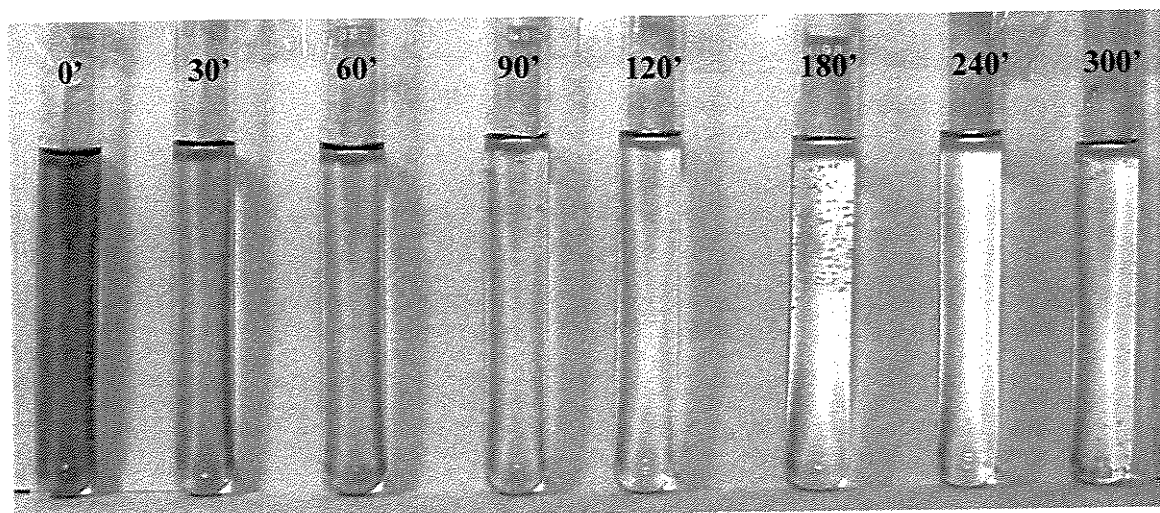


Figura 4.34. Foto ilustrativa da variação da cor da solução contendo o corante preto remazol para os intervalos de tempo de (a) 24, (b) 84 e (c) 168 horas, depois de efetuado o tratamento eletroquímico no reator de fluxo paralelo.

a)



b)

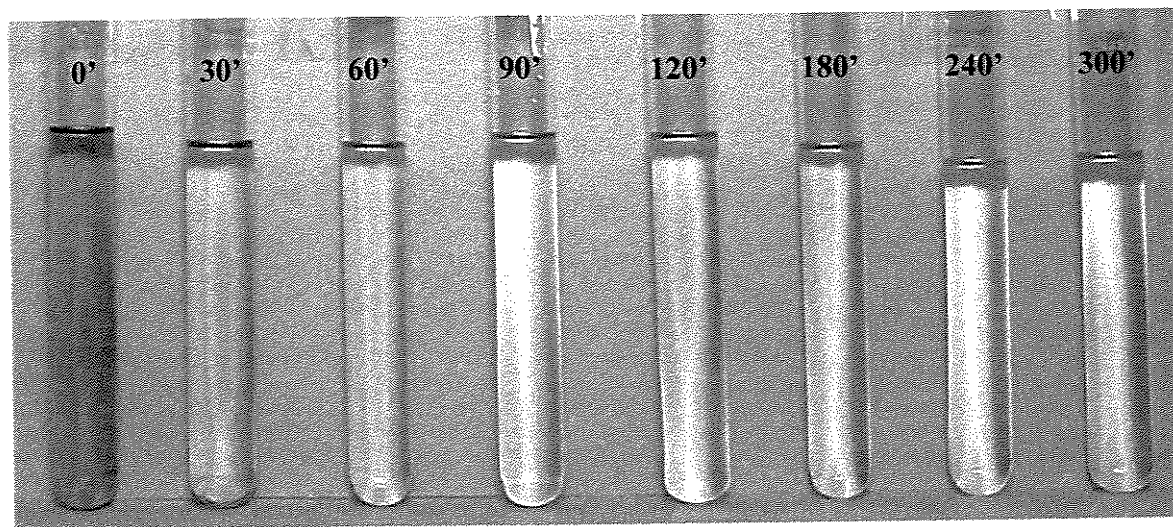


Figura 4.35. Foto ilustrativa da variação da coloração do corante preto remazol para algumas amostras (a) durante o ensaio experimental e (b) 96 horas após o encerramento do tratamento eletroquímico no reator de fluxo transversal.

As diferentes tonalidades de coloração que vão surgindo durante o processo de degradação do corante preto remazol foram detectadas nos espectros de absorção na região do UV-Visível, através do aparecimento de picos de menor intensidade e em diferentes comprimentos de onda. Observando o espectro de absorção da solução, após 180 minutos de tratamento no reator de fluxo paralelo, ilustrado na Figura 4.36, verifica-se uma redução no pico de absorção em 597 nm e o aparecimento de outro na faixa de 440-560 nm após todo o peróxido de hidrogênio remanescente ser consumido. Provavelmente, outros compostos de menor coloração estão sendo formados a partir da oxidação da molécula do corante preto remazol pelo íon peróxido.

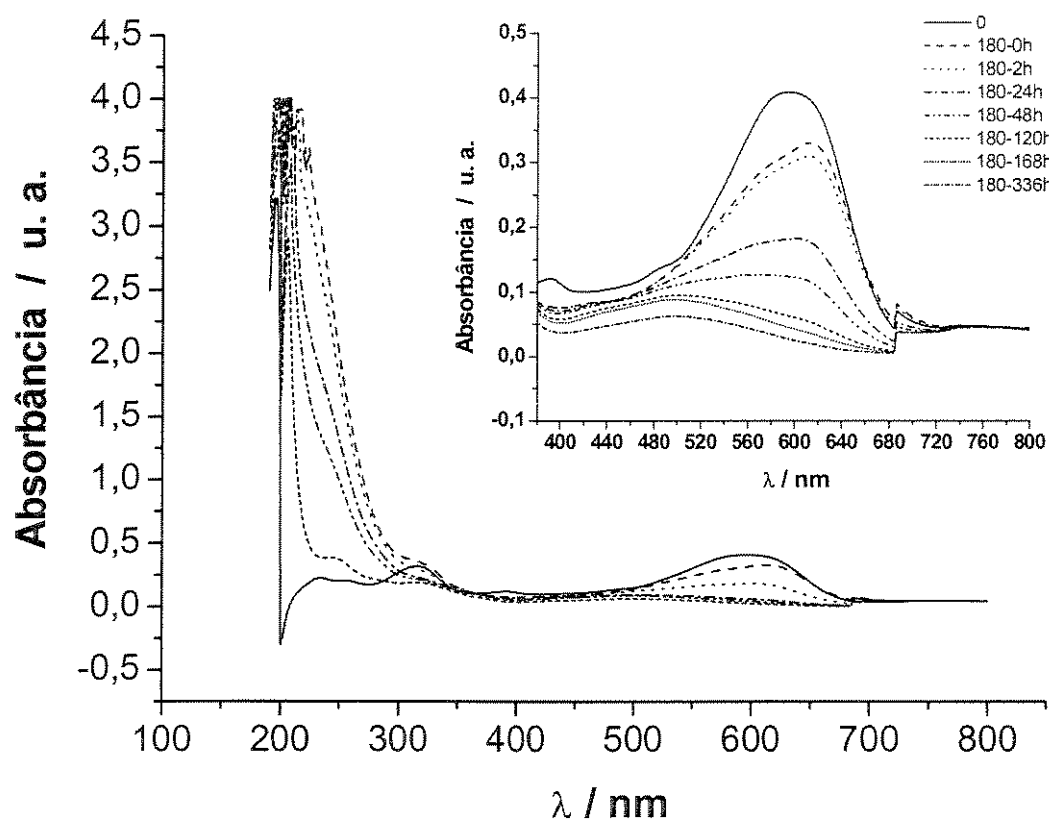


Figura 4.36. Monitoramento da coloração do corante preto remazol por espectroscopia de UV-vis para a amostra com 180 minutos de processamento, durante a eletrólise (0 h) e em intervalos de tempo após o tratamento eletroquímico, conforme indicado no gráfico. Concentração inicial do corante: 15 mg L^{-1} . Potencial aplicado: $-1,3 \text{ V vs. A/AgI}$. Reator de fluxo paralelo da Figura 3.4

(a). Velocidade linear do fluido: $9,3 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$.

A fim de verificar a eficiência do tratamento eletroquímico do corante reativo preto remazol realizado nos dois tipos de reatores, foi feita uma comparação da descoloração obtida para algumas amostras, após todo o agente oxidante ter sido consumido, com um padrão permitido, definido na literatura [92], como mostra a Figura 4.37.

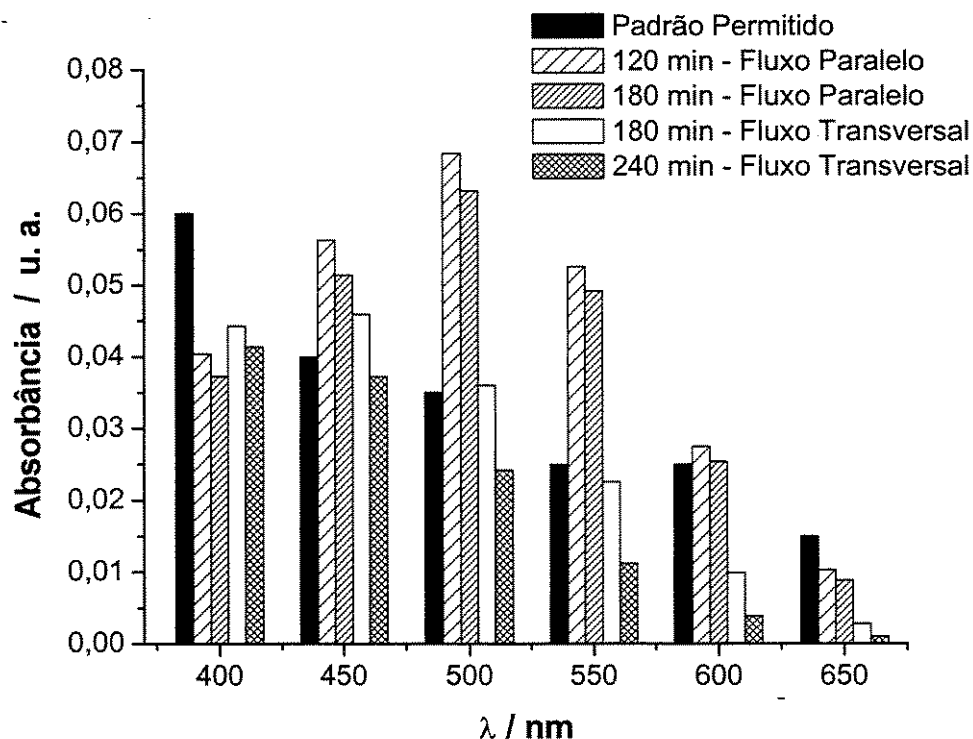


Figura 4.37. Análise espectrofotométrica das amostras identificadas no gráfico comparadas a um padrão definido.

Através dessa comparação, é possível verificar, para ambos os reatores, que com 180 minutos de tratamento a coloração do corante, medida em vários comprimentos de onda, ainda encontra-se acima dos padrões exigidos para descarte. No entanto, estes níveis podem ser alcançados com um tempo maior de eletrólise, como ocorreu com o reator de fluxo transversal. Nota-se que com apenas uma hora a mais de tratamento eletroquímico os valores de absorbância diminuiriam consideravelmente, alcançando níveis abaixo do permitido. O mesmo talvez aconteça com o reator de fluxo paralelo, pois uma diminuição da absorbância é observada entre o tratamento de 120 e 180 minutos. Contudo, é possível destacar a importância dos resultados obtidos neste reator quando comparados com os resultados provenientes do tratamento

convencional de uma indústria têxtil da região de Campinas, para a mesma concentração de corante analisada neste estudo, como mostra a Figura 4.38. Vale a pena lembrar que as principais técnicas disponíveis no mercado para a redução de efluentes têxteis envolvem principalmente processos de adsorção, precipitação, degradação química, biodegradação e outros, que na maioria dos casos geram rejeitos que são separados e acumulados. Ao contrário do tipo de tratamento aqui avaliado, onde nenhum outro tipo de resíduo foi formado, a não ser os subprodutos, resultantes da degradação da molécula do corante, dissolvidos na solução.

Embora a eliminação da cor de um corante por processo eletroquímico indique que a molécula foi degradada, isto não significa que ela tenha sido mineralizada. Esse fato só pode ser atestado através da redução do teor de carbono orgânico total (TOC). Este tipo de análise foi feita duas semanas após o tratamento realizados nos dois reatores, mas nenhuma alteração significativa foi observada, mantendo um valor próximo de 10 ppm.

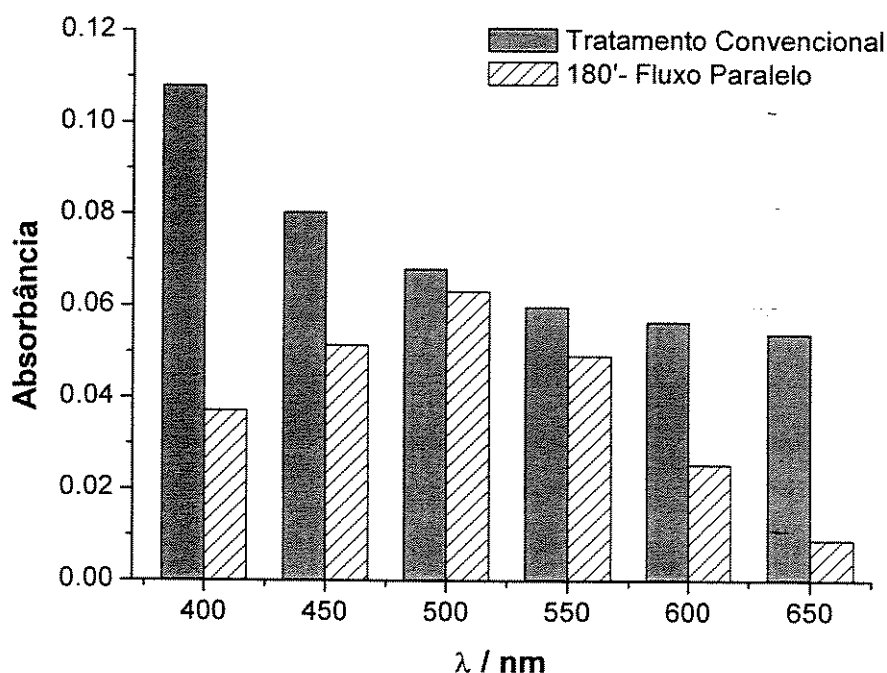


Figura 4.38. Análise espectrofotométrica da amostra do corante após 180 minutos de tratamento no reator de fluxo paralelo comparada a um tratamento convencional.

4.4.4 – Estudo da degradação do corante preto remazol através da fotólise do peróxido de hidrogênio eletrogerado *in situ*.

Este estudo foi realizado na configuração otimizada do reator de fluxo transversal. Logo, as características de operação foram: distância anodo/cátodo de 0,5 cm de cada lado, o promotor de turbulência tipo B e uma velocidade linear do fluido de $5,09 \cdot 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$. O potencial aplicado foi de $-1,3 \text{ V vs. Ag/AgI}$ e a concentração inicial de corante foi de 15 mg L^{-1} . A lâmpada de radiação UV foi inserida no reservatório do cátodo.

A Figura 4.39 apresenta o decaimento da coloração do corante preto remazol durante o tratamento combinado $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, no comprimento de onda 597 nm. Com quinze minutos de tratamento foi obtida uma redução de 80% da coloração do corante, atingindo valores próximos de 100% após quarenta minutos de ensaio. O uso associado de peróxido de hidrogênio e luz UV gera uma quantidade maior de radicais hidroxilas (equação 4.42) do que na ausência de radiação. Mas uma das desvantagens desse processo seria o controle da quantidade de peróxido a ser utilizada para que as reações competitivas (equação 1.15, 1.16, 1.17) não produzam um efeito inibidor da degradação do radical reativo $\text{HO}^\bullet$. No entanto, quando trabalhamos com a eletrogeração *in situ* de peróxido de hidrogênio essa desvantagem é minimizada. A formação de radicais hidroxila é gradativa e proporcional à quantidade de peróxido eletrogerado.

Paralelamente às medidas de absorbância realizadas ao longo do tratamento, monitorou-se também a concentração de peróxido de hidrogênio presente na solução, como mostra a Figura 4.40. A pequena quantidade de peróxido de hidrogênio remanescente encontrada foi menor do que a obtida nos ensaios de degradação realizados sem a presença de radiação. Encerrado o experimento, esse peróxido remanescente foi reagindo lentamente com o corante. A diminuição na absorbância resultante da ação deste peróxido remanescente é mostrada na Figura 4.39, após 96 horas do processamento.

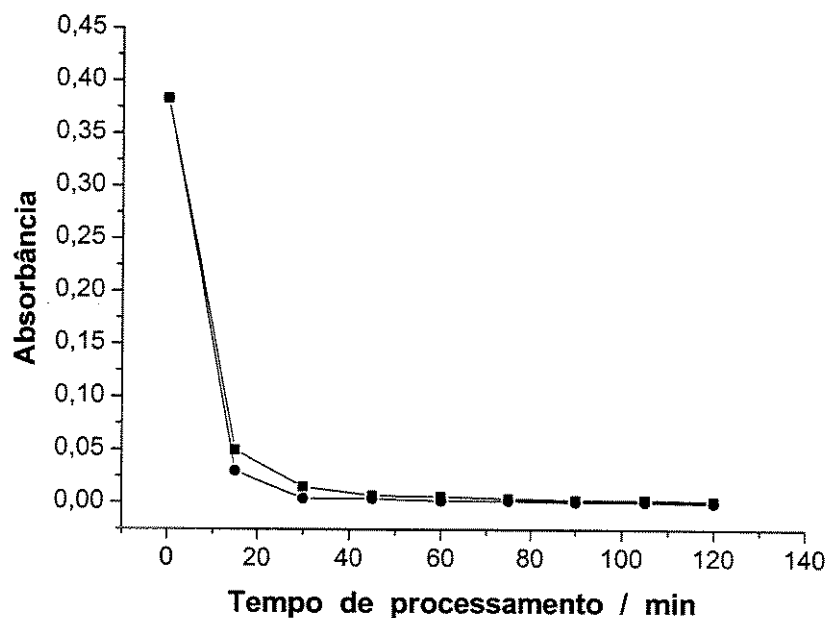


Figura 4.39. Comportamento da absorbância em $\lambda = 597 \text{ nm}$ (■) durante o tratamento e (●) após 96 horas de repouso depois do tratamento ou até todo o agente oxidante ser consumido. Concentração inicial do corante preto remazol: 15 mg L^{-1} . Solução: Na_2SO_4 0,5 M, pH 10, saturada com O_2 . Reator de fluxo transversal da Figura 3.4 (b).

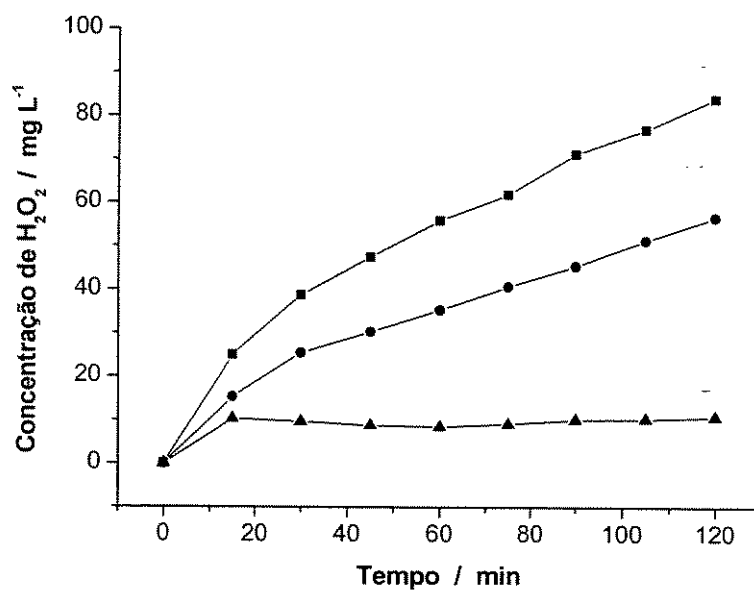


Figura 4.40. Concentração de peróxido de hidrogênio: (■) durante o tratamento, e (●) 24 horas e (▲) 96 horas de repouso após o processamento.

A Figura 4.41 ilustra a variação de cor do corante para determinados intervalos de tempo durante o ensaio. Como é possível observar, há uma diminuição brusca da coloração até atingir uma tonalidade muito próxima à da água, conforme comparação feita na Figura 4.41. As diferentes colorações que vão surgindo durante o processo de degradação do corante preto remazol foram detectadas nos espectros de absorção na região do UV-Visível, através do aparecimento de picos de menor intensidade em diferentes comprimentos de onda, como é mostrado no espectro da Figura 4.42. Comparando esse espectro com o obtido para o tratamento sem radiação, ilustrado na Figura 4.36, verifica-se a rápida descoloração do corante obtida para o tratamento combinado de luz UV e H_2O_2 eletrogerado.

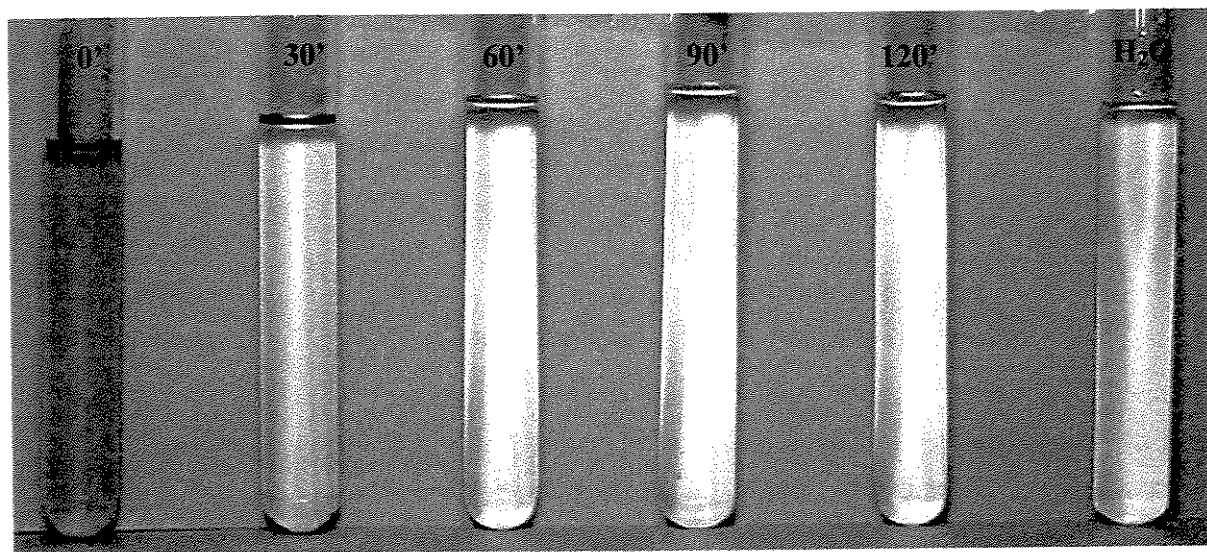


Figura 4.41. Foto ilustrativa da variação da cor da solução contendo o corante preto remazol durante o ensaio experimental, e sua comparação com a água. Tempo de processamento das amostras indicados na figura. Concentração inicial do corante: 15 mg L^{-1} . Processo combinado: UV/ H_2O_2 eletrogerado *in situ*. Reator de fluxo transversal da Figura 3.4 (b).

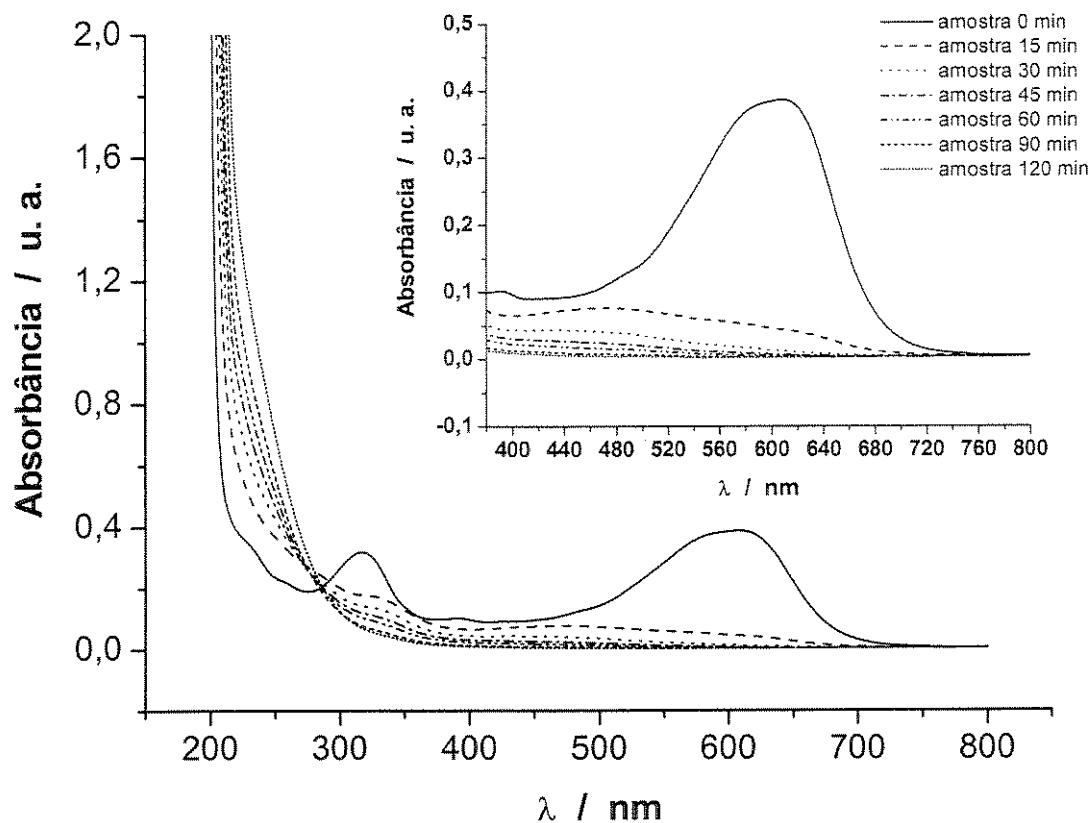


Figura 4.42. Monitoramento da coloração do corante preto remazol por espectroscopia de UV-Vis em intervalos de tempo durante o tratamento, conforme indicado no gráfico. Concentração inicial do corante: 15 mg L^{-1} . Potencial aplicado: $-1,3 \text{ V vs. Ag/AgI}$. Reator de fluxo transversal da Figura 3.4 (b). Velocidade linear do fluido: $5,09 \cdot 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$.

A fim de verificar a eficiência do tratamento do corante preto remazol pela fotólise do peróxido de hidrogênio eletrogerado, foi feita uma comparação da descoloração obtida, após todo o peróxido remanescente ter sido consumido, com um padrão permitido para descarte, definido na literatura [92], como mostra a Figura 4.42. É possível notar, que com apenas 45 minutos de tratamento, a coloração do corante, medida em vários comprimentos de onda, atingiu níveis abaixo dos padrões permitidos para descarte. Valores mais baixos podem ser obtidos com um tempo maior de tratamento, favorecendo uma maior degradação da molécula orgânica. No

entanto, análises de carbono orgânico total (TOC) foram realizadas e nenhuma alteração significativa foi observada entre as amostras de 45 e 120 minutos, após todo o agente oxidante remanescente ser consumido. Ambas apresentaram um valor em torno de 9,5 ppm.

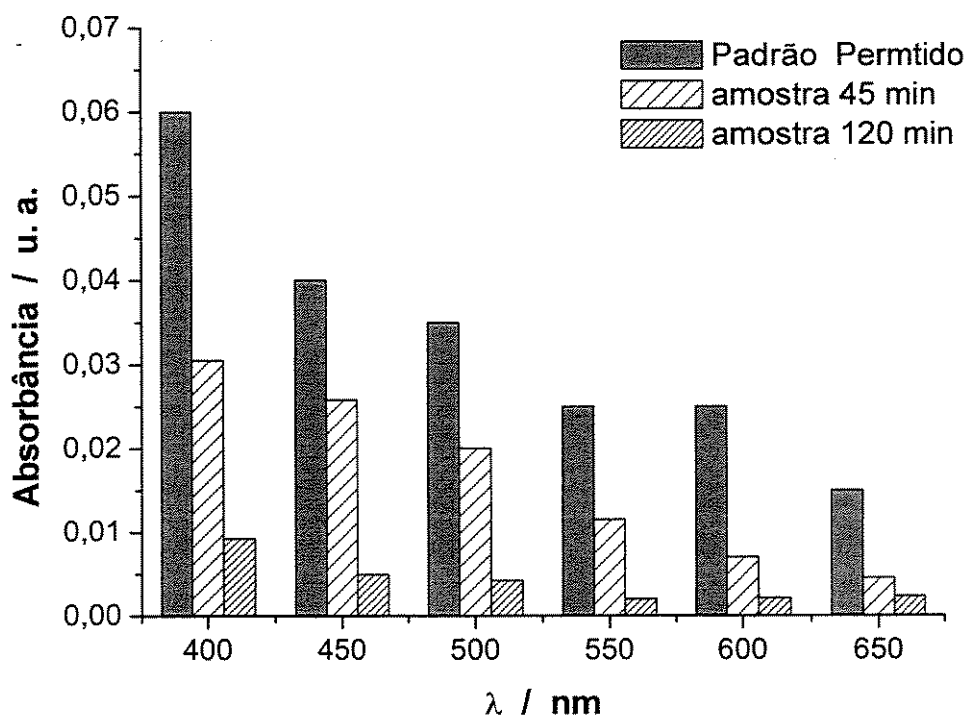


Figura 4.43. Análises espectrofotométricas das amostras identificadas no gráfico comparadas à de um padrão permitido [92].

Com o intuito de verificar a ação exclusiva da luz UV na descoloração do corante preto remazol, dois ensaios foram efetuados sob as mesmas condições do trabalho realizado no tratamento com radiação, sem a aplicação de potencial. A única diferença, entre eles, foi o borbulhamento de oxigênio. A Figura 4.44 mostra a variação da absorbância do corante preto remazol, no comprimento de onda de 597 nm, na presença e ausência de oxigênio dissolvido.

O ensaio realizado sem o contínuo borbulhamento de oxigênio na solução apresentou uma redução em torno de 30% na descoloração do corante após 180 minutos de tratamento, ao passo

que na presença de oxigênio o valor, obtido para o mesmo intervalo de tempo foi de aproximadamente 40%.

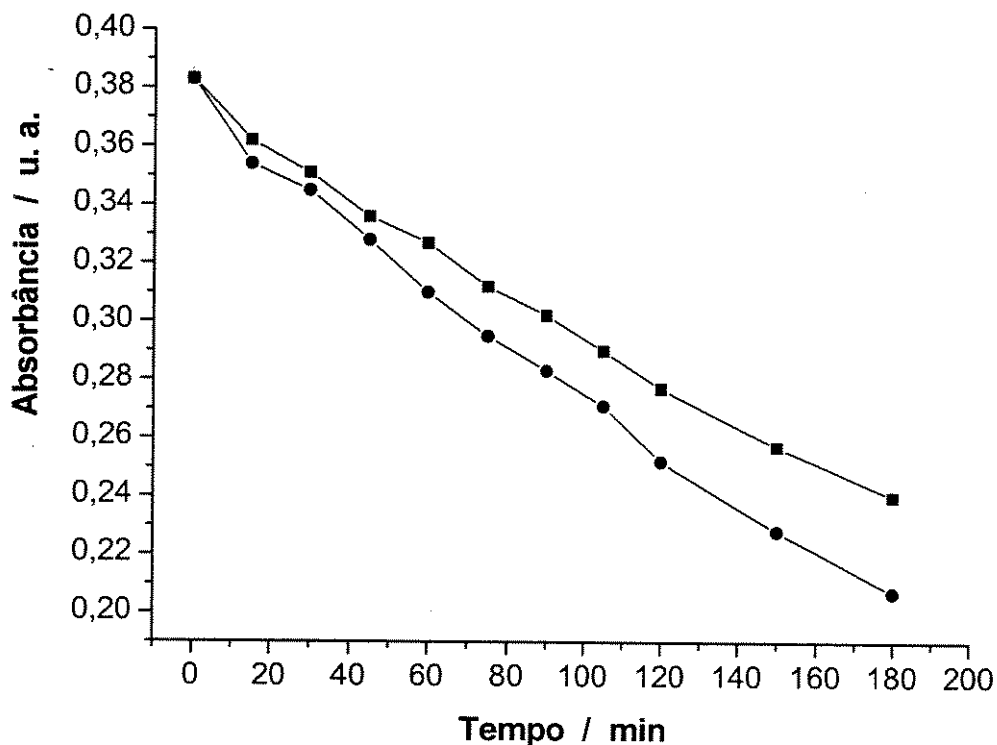


Figura 4.44. Absorbância do corante preto remazol em função do tempo, em $\lambda = 597$ nm, sob a ação única da luz UV: (■) sem, e (●) com oxigênio. Concentração inicial: 15 mg L^{-1} . Solução: Na_2SO_4 0,5 M, pH 10. Reator de fluxo transversal da Figura 3.4 (b).

Os espectros de absorção para os dois ensaios analisados com radiação, na ausência e presença de oxigênio, foram semelhantes. Ambos apresentaram uma diminuição gradativa da absorbância ao longo de toda a faixa analisada do espectro (200 nm a 800 nm), como mostra a Figura 4.45. Os valores de absorbância obtidos após 180 minutos de tratamento, nos dois ensaios, ficaram bem acima do padrão permitido para descarte. Demonstrando, assim, a necessidade da presença de uma espécie reativa como, por exemplo, o radical hidroxila, para que a descoloração do corante preto remazol seja eficiente.

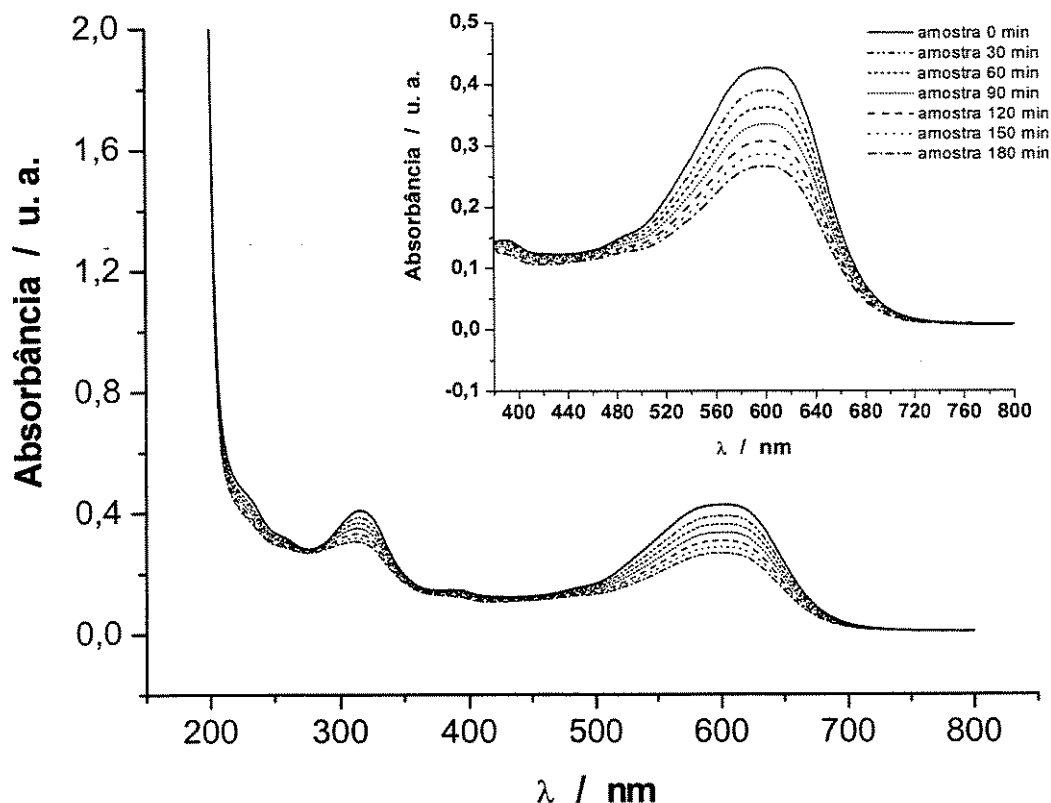


Figura 4.45. Monitoramento da coloração do corante preto remazol por espectroscopia de UV-Vis em intervalos de tempo durante a ação exclusiva da luz UV, conforme indicado na gráfico.

Concentração inicial do corante: 15 mg L^{-1} . Reator de fluxo transversal da Figura 3.4 (b).

Velocidade linear do fluido: $5,09 \cdot 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$.

4.4.5 - Comparação dos tratamentos do corante reativo preto remazol: com e sem radiação

A Figura 4.46 mostra uma comparação do tratamento do corante preto remazol na presença de peróxido de hidrogênio, com e sem radiação e presença somente de luz UV, sem e com o borbulhamento de oxigênio, realizados todos na condição otimizada do reator de fluxo transversal. Como se pode observar, o tratamento combinado é muito mais eficiente que os demais. Em tempos menores, altas taxas de remoção de coloração são obtidas e os níveis de absorbância exigidos para descarte também atingidos, conforme mostra a Figura 4.47. Conclui-se, então, a eficiência do processo combinado UV/H₂O₂ eletrogerado *in situ* e as vantagens associadas a esse

processo, como por exemplo a preocupação com o manuseio e armazenamento de soluções concentradas de peróxido de hidrogênio.

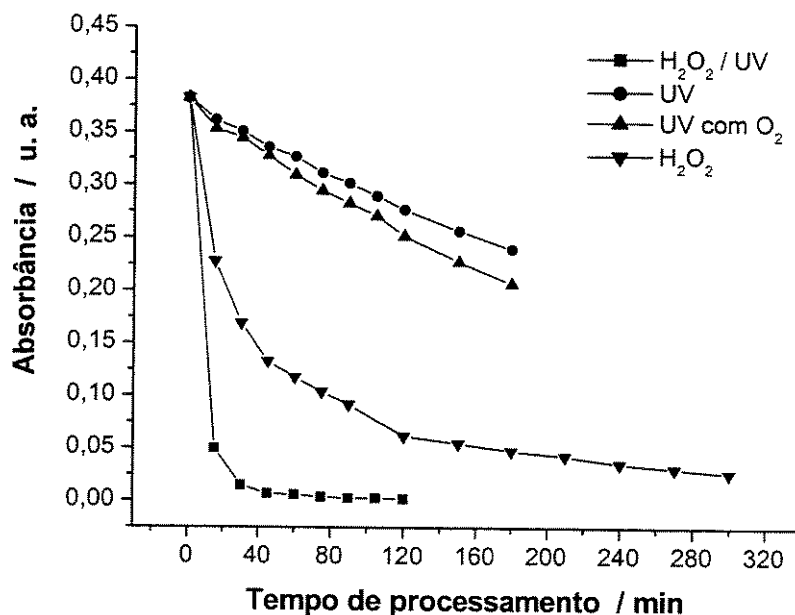


Figura 4.46. Absorbância do corante preto remazol, em $\lambda = 597$ nm em função do tempo, para os tipos de tratamento indicados na figura. Concentração inicial: 15 mg L^{-1} . Solução: Na_2SO_4 0,5 M, pH 10. Reator de fluxo transversal da Figura 3.4 (b).

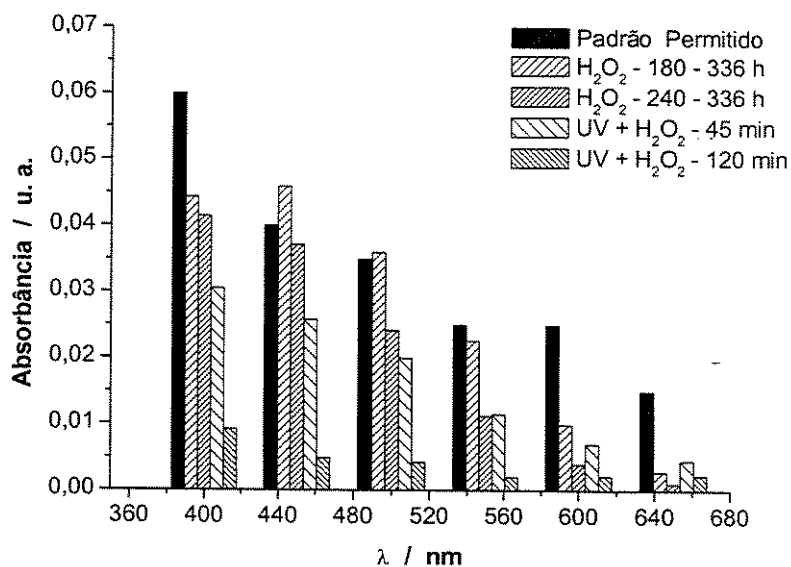


Figura 4.47. Análise espectrofotométrica das amostras identificadas no gráfico comparadas a um padrão permitido [92].

Capítulo 5

Conclusões

A seguir são apresentadas as conclusões deste trabalho, baseadas nos resultados de otimização da eletrogeração de peróxido de hidrogênio.

1. O carbono vítreo mostrou-se ser um material adequado pois, além de ser encontrado na forma reticulada, separa os processos de produção da água e do peróxido de hidrogênio em torno de 1000 mV.
2. Como a eletrogeração de peróxido de hidrogênio ocorre a partir da redução do oxigênio dissolvido no meio eletrolítico, é importante que se trabalhe com o eletrólito na concentração de saturação de oxigênio, e que o oxigênio reduzido possa ser prontamente reposto na solução. Neste caso, estudos cinéticos da dissolução de oxigênio realizados em diferentes meios levaram à conclusão que a solução Na_2SO_4 0,5 M, pH 10, é um eletrólito ideal, pois apresenta uma velocidade de transferência de massa para a fase líquida ($k_L a_c$) de $0,0037 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$, correspondente a uma velocidade de dissolução do oxigênio de $0,116 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, além de apresentar uma condutividade iônica alta e boa estabilidade do peróxido de hidrogênio eletrogerado.
3. Experimentos voltamétricos com eletrodo rotatório de carbono vítreo reticulado, e mais tarde, aqueles realizados no reator eletroquímico, mostraram que os patamares de corrente

limite não se definem muito bem e a seleção do potencial mais adequado para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio pode ser feita através do acompanhamento da eficiência catódica e da constante de velocidade média de formação de H_2O_2 (k_v) em experimentos a potencial constante. O potencial de $-1,3 \text{ V vs. Ag/AgI}$ mostrou-se como o mais indicado para a realização dos experimentos a potencial constante.

4. Estudos de geração de peróxido de hidrogênio em reatores eletroquímicos de fluxo paralelo e transversal, para uma mesma variação do número de Reynolds, operando nas mesmas condições com relação à distância anodo/catodo, potencial aplicado e concentração de saturação de oxigênio na solução, demonstraram que o reator de fluxo paralelo apresenta uma maior eficiência em relação ao de fluxo transversal sem o emprego de promotores de turbulência.
5. A introdução de promotores de turbulência mostrou-se bastante eficiente no aumento do coeficiente de transporte de massa para o reator de fluxo transversal para toda a faixa de velocidade avaliada, enquanto que no reator de fluxo paralelo o seu desempenho foi mais significativo somente para as vazões mais baixas. O promotor de turbulência de malha mais fechada (Promotor C) foi o que apresentou um melhor desempenho na eletrogeração de peróxido de hidrogênio no reator de fluxo paralelo, enquanto que no reator de fluxo transversal o uso do promotor B mostrou-se mais eficiente. Um aumento de aproximadamente 20% na produção de H_2O_2 foi obtido com o emprego deste promotor no reator de fluxo transversal.
6. Devido às limitações operacionais, não foi possível variar a distância anodo/catodo no reator de fluxo paralelo, enquanto que para o reator de fluxo transversal uma redução de 1,5 cm para 0,5 cm entre as placas permitiu um aumento na produção de peróxido de hidrogênio em torno de 20%, sob condições de operação idênticas.
7. A melhor configuração obtida para o reator de fluxo paralelo para a geração de peróxido de hidrogênio foi: a) potencial aplicado de $-1,3 \text{ V vs. Ag/AgI}$, b) distância anodo/catodo de 1,5 cm, c) velocidade linear do fluido de $9,3 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$, correspondente a uma vazão de 750 L h^{-1} , e d) emprego do promotor de turbulência tipo C. Nesta condição, o coeficiente

de transporte de massa é em torno de $3,4 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$, a constante de velocidade de eletrogeração de peróxido de hidrogênio é de $2,6 \cdot 10^{-2} \text{ mg L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, o consumo energético é de aproximadamente $5,0 \text{ kWh kg}^{-1}$ e a eficiência de corrente obtida de 80%. Para o reator de fluxo transversal, a condição ideal de operação é: a) potencial aplicado de $-1,3 \text{ V vs. Ag/AgI}$, b) distância entre anodo e catodo de $0,5 \text{ cm}$, c) velocidade do fluido de $6,79 \cdot 10^{-2} \text{ m s}^{-2}$, e d) emprego do promotor de turbulência tipo B. Nesta condição, o coeficiente de transporte de massa é superior a $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$, a constante de velocidade de eletrogeração de peróxido de hidrogênio é em torno de $4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mg L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, o consumo energético é de $4,5 \text{ kWh kg}^{-1}$ e a eficiência de corrente obtida de 82%.

8. Comparação entre os reatores nas condições otimizadas acima descritas demonstraram um desempenho melhor para o reator de fluxo transversal, comprovado também pelos resultados obtidos no tratamento do corante preto remazol. Nesse caso obteve-se uma remoção superior a 90% da coloração foi obtida no reator de fluxo transversal após 240 minutos de tratamento, atingindo níveis de absorbância abaixo do padrão permitido para descarte.
9. O processo de descoloração na presença de radiação UV mostrou-se ser consideravelmente melhor que na ausência desta. Reduções de quase 100% da coloração do corante preto remazol foram alcançadas com 45 minutos de tratamento, com níveis de absorbância abaixo do permitido.

Referências Bibliográficas

- [1] Braile, P. M., Cavalcanti, J. E. W. A. *Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais*, CETESB, 1993.
- [2] Legislação do Est. de S. Paulo. Lei 997 de 31 de maio de 1976.
- [3] Tchobanoglous, G., Burton, F. L. *Wastewater Engineering*, McGraw-Hill, 1991.
- [4] Rajeshwar, K., Ibañez, J. *Environmental Electrochemistry*, Academic Press, 1997.
- [5] Chemellec Cell- BEWT (Water Engineering) Ltd., Inglaterra; EnviroCell-Deutsche Carbone, Alemanha; Retec Cell, EES Corporation, EUA; FM Cell, Electrosynthesis, EUA.
- [6] Bertazzoli, R. Efluentes industriais - Novo desafio para a eletroquímica. *Tratamento de Superfície*, n.53, p. 25, março/abril 1992.
- [7] Wang, J., Dewald, H. D. Deposition of metals at a flow-through reticulated vitreous carbon electrode couple with on line monitoring of the effluent. *J. Electrochem. Soc.*, v.130, p.1814-1818, 1983.
- [8] Alkire, R., Ng, P.K. Studies on flow-by porous electrodes having perpendicular directions of current and electrolyte flow. *J. Electrochem. Soc.*, v.124, p.1220-1227, 1977.
- [9] Tentorio, A., Casolo-Ginelli, U. Characterization of reticulate, three-dimensional electrodes. *J. Appl. Electrochemistry*, v.8, p.195-205, 1978.

- [10] Sioda, R. E., Piotrowska, H. Flow-through electrode for retention of copper. *Electrochim. Acta*, v.25, p.331-334, 1980.
- [11] Simonsson, D. A flow-by packed electrode for removal of metal ions from wastewaters. *J. Appl. Electrochemistry*, v.14, p.595-694, 1984.
- [12] Carta, R., Palmas, S., Polcaro, A. M., Tola, G. Behaviour of a carbon felt flow by electrodes. Part I: Mass transfer characteristics. *J. Appl. Electrochemistry*, v.21, p.793-798, 1991.
- [13] Pletcher, D., White, I., Walsh, F. C., Millington, J. P. Reticulated vitreous carbon cathodes for metal ion removal from process streams. Part I: Mass transport studies. *J. Appl. Electrochemistry*, v.21, p.659-666, 1991.
- [14] Pletcher, D., White, I., Walsh, F. C., Millington, J. P. Reticulated vitreous carbon cathodes for metal ion removal from process streams. Part II: Removal of copper (II) from acid sulphate media. *J. Appl. Electrochemistry*, v.21, p.667-671, 1991.
- [15] Abda, M., Gavra, Z., Oren, Y. Removal of chromium from aqueous solutions by treatment with fibrous carbon electrodes: column effects. *J. Appl. Electrochemistry*, v.21, p.734-739, 1991.
- [16] Oren, Y., Soffer, A. Graphite felt as an efficient porous electrode for impurity removal and recovery of metals. *Electrochim. Acta*, v.28, p.1649-1654, 1983.
- [17] Matlosz, M., Newman, J. Experimental investigation of a porous carbon electrode for the removal from contaminated brine. *J. Electrochem. Soc.*, v.133, p.1850-1859, 1986.
- [18] Langlois, S., Nanzer, J. O., Coeuret, F. Mass transfer to percolated porous materials in a small-scale cell operating by self-pumping. *J. Appl. Electrochemistry*, v.19, p. 736-743, 1989.
- [19] Bockris, J. O'M., Bahardwaj, R. C., Tennakoon, C. L. K. Electrochemistry of waste removal. *Analyst*, v.119, p.781-789, 1994.

- [20] Widner, R.C., Sousa, M. F. B., Bertazzoli, R. Electrolytic removal of lead using a flow-through cell with a reticulated vitreous carbon cathode. *J. Appl. Electrochemistry*, v.28, p.201-207, 1998.
- [21] Clarke, R., Kuhn, A., Okoh, E. Indirect electrochemical processes. *Chem. Brit.*, v.11, n.2, p.59-64, 1975.
- [22] Hickman, R. G., Farmer, J. C., Chiba, Z., Proc. 6th Int. Forum on Electrolysis, Electrosynthesis Co., East Amherst, N. York, 1992.
- [23] Jonhson, D. C., Popovic, N., Feng, J., Houk, L. L., Karragoe, K. T., *The Electrochem. Soc. Proceedings*, 176 (1995) 95-126.
- [24] Comninellis, C. Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment. *Environmental Oriented Electrochemistry*, C. A. C. Sequeira Ed., Elsevier, Amsterdam, 1994, p. 77-115.
- [25] Simond, O., Schaller, V., Comninellis, Ch. Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. *Electrochim. Acta*, v.42, p.2009-2012, 1997.
- [26] Comninellis, Ch., Pulgarin, C. Electrochemical oxidation of phenol for waste-water treatment using SnO₂ anodes. *J. Appl. Electrochemistry*, v.23, n.2, p.108-112, 1993.
- [27] Comninellis, Ch., De Battisti, A. Electrocatalysis in anodic oxidation of organics with simultaneous oxygen evolution. *J. Chim. Phys*, v.93, p.673-679, 1996.
- [28] Simond, O., Comninellis, Ch. Anodic oxidation of organics on Ti/IrO₂ anodes using Nafion(R) as electrolyte. *Electrochim. Acta*, v.42, p.2013-2018, 1997.
- [29] Murphi, O. J., Hitchens, G. D., Kaba, L., Verostko, C. E. Direct electrochemical oxidation of organic for waste treatment. *Wat. Res.*, v.26, p.443, 1992.

- [30] Fugivara, C. S., Sumodjo, P. P. A., Cardoso, A. A., Benedetti, A. V. Electrochemical decomposition of cyanides on tin dioxide electrodes in alkaline media. *The Analyst*, v.121, p.541-545, 1996.
- [31] Correa-Lozano, B., Comninellis, Ch., De Battisti, A. Service life of Ti/SnO₂-Sb₂O₅ anodes. *J. Appl. Electrochemistry*, v.27, p.970-974, 1994.
- [32] Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technologies*, 3rd Edition, 1981, v. 13.
- [33] Dodson, M. Beyond the year 2000 – Peroxide uses in the paper-industry. *TAPPI J.*, v.73, p.82, 1990.
- [34] Shearman, J. The clean oxidizer. *Chem. Eng.*, v.99, p.55, 1992.
- [35] Wilson, S. Peroxygen technology in the chemical-industry. *Chem. Ind.*, v.7 p.255-258, 1994.
- [36] Reisch, M. S. High demand, low price hurt hydrogen-peroxide producers. *Chem. & Eng. News*, v.73, p.15-16, 1995.
- [37] Bockris, J. O'M., Srinivasan, S. *Fuel Cells: Their Electrochemistry*, McGraw-Hill, 1969, 437 p.
- [38] Southampton Electrochemistry Group, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood, 1990, 243 p.
- [39] Ragnini, C. A. R., Di Iglia, R., Bertazzoli, R. Considerações sobre a eletrogeração de peróxido de hidrogênio. *Quím. Nova*, v.24, p.252-256, 2001.
- [40] Pletcher, D., Walsh, F. *Industrial Electrochemistry*, Chapman and Hall, 1990.
- [41] Oloman, C. *Electrochemical Processing for the Pulp and Paper Industry*, The Electrochemical Consultancy, 1996.
- [42] Oloman, C., Watkinson, A. P. Hydrogen-peroxide production in trickle-bed electrochemical. *J. Appl. Electrochem.*, v.9, p.117-123, 1979.

- [43] Oloman, C. Trickle bed electrochemical reactors. *J. Electrochem. Soc.*, v.126, p.1885-1892, 1979.
- [44] Foller, P. C., Bombard, R. T. Processes for the production of mixtures of caustic soda and hydrogen peroxide via reduction of oxygen. *J. Appl. Electrochem.*, v.25, p. 613-627, 1995.
- [45] Follen, P. C., Allen, R. J., Bombard, R. T., Vora, R. *The Fifth International Forum of Electrolysis in the Chemical Industry*, Fort Lauderdale (EUA), Novembro, 1991.
- [46] Alvarez-Gallegos, A., Pletcher, D. The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell. Part 1. The electrosynthesis of hydrogen peroxide in aqueous acidic solutions. *Electrochim. Acta*, v.44, p.853-861, 1998.
- [47] Dong, D. *The Ninth International Forum of Electrolysis in the Chemical Industry*, Clearwater Beach (EUA), novembro 1995.
- [48] Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A. M. Photochemical processes for water-treatment. *Chem. Rev.*, v.9, p.671-698, 1993.
- [49] Glaze, W. H., Kang, J. W., Chapin, D. H. The chemistry of water-treatment processes involving ozone, hydrogen-peroxide and ultraviolet-radiation. *Ozone Sci. & Technol.*, v.9, p.335-352, 1987.
- [50] Beltrán, F. J., González, M., Rivas, J., Marín, M., Oxidation of mecoprop in water with ozone and ozone combined with hydrogen-peroxide. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.3, n.3, p.125-136, 1994.
- [51] Chamorro, E., Marco, A., Esplugas, S. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Wat. Res.*, v.35, p.1047-1051, 2001.
- [52] Hsiao, Y-L., Nobe, K. Hydroxylation of chlorobenzene and phenol in a packed bed flow reactor with electrogenerated Fenton's reagent. *J. Appl. Electrochem.*, v.23, p.943-946, 1993.

- [53] Alvarez-Gallegos, A., Pletcher, D. The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell. Part 2. The removal of phenols and related compounds from aqueous effluents. *Eletrochim. Acta*, v.44, p.2483-2492, 1999.
- [54] Bigda, R. J. Consider Fenton's chemistry for waste treatment. *Chem. Eng. Progress*, v.91, n.12, p.62-66, 1995.
- [55] Davison, J. B., Kacsir, J. M., Pearce-Landers, P. J., Jasinsk, R. A voltammetric investigation of oxygen reduction in a trickle bed cell using graphite chip and RVC cathodes. *J. Electrochem. Soc.*, v.130, p.1497-1501, 1983.
- [56] Kalu, E. E., Oloman, C. Simultaneous electrosynthesis of alkaline hydrogen-peroxide and sodium-chlorate. *J. Appl. Electrochem.*, v.20, p.932-940, 1990.
- [57] Do, J-S., Chen, C-P. In situ oxidative degradation of formaldehyde with electrogenerated hydrogen peroxide. *J. Electrochem. Soc.*, v.140, p.1632-1637, 1993.
- [58] Do, J-S., Chen, C-P. In situ oxidative degradation of formaldehyde with hydrogen peroxide electrogenerated on the modified graphites. *J. Appl. Electrochem.*, v.24, p. 936-942, 1994.
- [59] Ponce de Leon, C., Pletcher, D. Removal of formaldehyde from aqueous solutions via oxygen reduction using a reticulated vitreous carbon cathode cell. *J. Appl. Electrochem.*, v.25, p.307-314, 1995.
- [60] Di Iglia, R., Rodrigues, C. A., Bertazzoli, R. Remoção de formaldeído de soluções aquosas via formação de peróxido de hidrogênio na superfície de catodos porosos de nióbio. In: *XI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, Maragogi-AL, p.691, 1999.
- [61] Brillas, E., Bastida, R. M., Llosa, E., Casado, J. Electrochemical destruction of aniline and 4-chloroaniline for wastewater treatment using a carbon-PTFE O₂-Fed cathode. *J. Electrochem. Soc.*, v.142, p.1733-1741, 1995.
- [62] Brillas, E., Mur, E., Casado, J. Iron (II) catalysis of the mineralizations of aniline using a carbon-PTFE O₂-FED cathode. *J. Electrochem. Soc.*, v.143, p.L49-L52, 1996.

- [63] Brillas, E., Sauleda, R., Casado, J. Peroxi-coagulation of aniline in acidic medium using an oxygen diffusion cathode. *J. Electrochem. Soc.*, v.144, p.2374-2379, 1997.
- [64] Goodridge, F., Scott, K. *Electrochemical Process Engineering – A Guide to the Design of Electrolytic Plant*. Plenum Press, 1995. Cap. 5: Electrolytic reactor design, selection, and scale-up, p. 177-244.
- [65] Pickett, D. J. *Electrochemical Reactor Design*. 2^a ed. Elsevier, 1979.
- [66] RECEMAT® International metal foam – Open cell material engineering. <http://www.recemet.com/en/index.html>. Data: 06/12/2000.
- [67] Langois, S., Coeuret, F. Flow-through and flow-by porous electrodes of nickel foam. I. Material characterization. *J. Appl. Electrochemistry*, v.19, p.43-50, 1989.
- [68] Langois, S., Coeuret, F. Flow-through and flow-by porous electrodes of nickel foam. II. Diffusion-convective mass transfer between the electrolyte and the foam. *J. Appl. Electrochemistry*, v.19, p.51-60, 1989.
- [69] Lizárra, D. S., Bisang, J. M. Mass transfer studies at iron felts. *J.-Appl. Electrochemistry*, v.26, p.1209-1215, 1996.
- [70] Ragnini, C. A. R., Di Iglia, R. A., Bizzo, W., Bertazzoli, R. Recycled niobium felt as an efficient three-dimensional electrode for electrolytic metal ion removal. *Wat. Res.*, v.34, p.3269-3276, 2000.
- [71] Marracino, J. M., Coeuret, F., Langois, S. A first investigation of flow-through porous electrodes made of metallic felts or foams. *Electrochim. Acta*, v.32, p. 1303-1309, 1987.
- [72] Wang J. Reticulated vitreous carbon – A new versatile electrode material. *Electrochim. Acta*, v.26, p.1721-1726, 1981.
- [73] BULLETIN CHEMOTRONICS CARBON ANN-ARBOR. Reticulated vitreous carbon – an exciting new material. Michigan, 1992.

- [74] Ponce de Leon C., Pletcher D. The removal of Pb(II) from aqueous solutions using a reticulated vitreous carbon cathode cell – The influence of the electrolyte medium. *Electrochim. Acta*, v.41, p.533-541, 1996.
- [75] Carone, R. A. I. *A Redução de Cr(IV) Sobre Carbono Vítreo Reticulado: Ensaios Preliminares de sua Remoção Eletrolítica*. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, p.32-45, 1997.
- [76] Lanza, M. R. V. *Desenvolvimento de um Processo para a Remoção Eletrolítica de Zinco em Efluentes Aquosos*. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, p. 20-40, 1997.
- [77] Storck, A., Hutin, D. Improvement of copper recovery in electrochemical reactors using turbulence promoters. *Electrochim. Acta*, v.26, p.117-125, 1981.
- [78] Carlsson, L., Sandergrén, B., Somonsson, D., Rihovsky, M. Design and performance of a modular, multi-purpose electrochemical reactor. *J. Electrochem. Soc.*, v.130, p.342-346, 1983.
- [79] Letord-Quemere, M. M., Coeuret, F. Mass transfer at the wall of a thin channel containing on expanded turbulence promoting structure. *J. Electrochem. Soc.*, v.135, p.3063-3067, december 1988
- [80] Ralph, T. R., Hitchman, M. L., Millington, J. P., Walsh, F. C. Mass transport in an electrochemical laboratory filterpress reactor and its enhancement by turbulence promoters. *Electrochim. Acta*, v.41, p.591-603, 1996.
- [81] Brown, C. J., Pletcher, D., Walsh, F. C., Hammond, J. K., Robinson, D. Local mass transport effects in the FM01 laboratory electrolyser. *J. Appl. Electrochemistry*, v.22, p.613-619, 1992.
- [82] Brown, C. J., Pletcher, D., Walsh, F. C., Hammond, J. K., Robinson, D. Studies of space-average mass transport in the FM01 laboratory electrolyser. *J. Appl. Electrochemistry*, v.23, p.38-43, 1993.

- [83] Walsh, F., Trinidad, P., Szánto, D. Evaluation of carbon electrodes and electrosynthesis of coumestan and catecholamine derivatives in the FM01 electrolyser. *J. Appl. Electrochemistry*, v.28, p.251-258, 1998.
- [84] Taama, W., Scott, K., Plimley, R. E. M. Mass transfer rates in a DEM electrochemical cell. *Electrochim. Acta*, v.41, p.543-548, 1996.
- [85] Stankovic, V. D. Limiting current density and specific energy consumption in electrochemical cells with inert turbulence promoters. *J. Appl. Electrochemistry*, v.24, p.525-530, 1994.
- [86] Bard A. J., Faulkner L. R., *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, 1980, 718p.
- [87] Lanza, M. R. V., Bertazzoli, R. Removal of Zn (II) from chloride medium using a porous electrode: current penetration within the cathode. *J. Appl. Electrochem.*, v.30, p. 61-70, 2000.
- [88] Ferrari, P. E., Rezende, M. C., Widner, R. C., Di Iglia, R. A., Sousa, M. F. B., Bertazzoli, R. Utilização do carbono vítreo reticulado nacional para remoção de metais em descartes aquosos da indústria meta/mecânica. *50º Congresso Anual da ABM*, São Pedro-SP, v. 5, p. 339-352, 1995.
- [89] Sisson, L. E., Pitts, D. R. *Fenômenos de Transporte*. Editora Guanabara S.A., 1979, 765 p.
- [90] Fox, R. W., Mc Donald, A. T. *Introduction to Fluid Mechanics*. J. Wiley & Sons, 1985, 334p.
- [91] Bertazzoli, R., Rodrigues, C. A., Dallan, E. J., Fukunaga, M. T., Lanza, M. R. V., Leme, R. R., Widner, R. C. Mass transport properties of a flow-through electrolytic reactor using a porous electrode: performance and figures of merit for Pb(II) removal. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v.15, p.396-405, 1998.
- [92] Guaratini, C. C. I., Zanoni, M. V. B. Corantes têxteis. *Quím. Nova*, v.23, p.71-78, 2000.

- [93] Cooper, P. Removing color from dyehouse waste-waters; A critical-review of technology available, P. E. *J. Soc. Dyes and Colour.*, v.109, p.97-100, 1993.
- [94] Catalog Handbook of Fine Chemicals, ALDRICH[®]. Brasil, 1998-1999. p.1462.
- [95] Sequeira, C. A. C. *Environmental oriented electrochemistry*. Elsevier, 1994, p. 111-115.

Anexo A

A.1 - Preparação do eletrodo de referência Ag/AgI

Na confecção do eletrodo de Ag/AgI foi utilizada uma célula eletroquímica com dois compartimentos, um contendo o contra eletrodo (eletrodo de platina) e o outro, os eletrodos de trabalho e de referência. Esses últimos foram constituídos de um fio ou uma placa de prata, desengordurado e lixado com lixa d'água de forma a retirar os óxidos presentes, e um eletrodo de calomelano saturado (ECS), respectivamente, como mostrado na Figura A.1. Ambos os compartimentos foram preenchidos com solução de iodeto de potássio 0,1M (pH = 4), e a célula eletroquímica submetida a um tratamento amperométrico, com uma diferença de potencial de 0,08V vs. ECS durante 1800 segundos.

Após a formação do filme de iodeto de prata (AgI), o eletrodo foi mergulhado em uma solução de NaOH, pH=10 durante uma hora, a fim de favorecer a fixação do iodeto e evitar a formação de argentato de prata. Em seguida, o eletrodo foi imerso em água destilada por um período de 3 a 5 dias, sendo a água renovada pelo menos quatro vezes por dia.

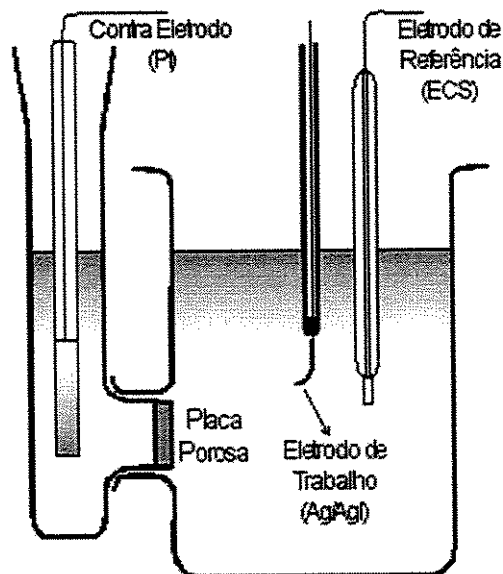


Figura A.1. Esquema de uma célula eletroquímica com dois compartimentos.

A.2 - Teste do eletrodo de Ag/AgI

Para o teste do eletrodo Ag/AgI, empregou-se uma célula eletroquímica de dois compartimentos, contendo em um deles o ECS numa solução de cloreto de sódio 0,1 M (NaCl 0,1 M), e no outro o eletrodo de Ag/AgI numa solução de KI 0,1 M.

Primeiramente, ligou-se o ECS no terminal de referência, curto circuitado com o terminal de contra eletrodo, e o eletrodo Ag/AgI como eletrodo de trabalho. Fez-se uma varredura empregando o método de voltametria cíclica num intervalo de potencial de $-0,1$ V a $0,1$ V, a uma velocidade de 50 mV s^{-1} . Em seguida inverteu-se a polaridade dos eletrodos e repetiu-se o mesmo procedimento.

Os voltamogramas obtidos estão apresentados na Figura A.2 e A.3. As retas (pequena histerese) obtidas na varredura de voltametria cíclica nos dois ensaios e a sobreposição das mesmas nos mostram a confiabilidade do eletrodo confeccionado, e sua reversibilidade.

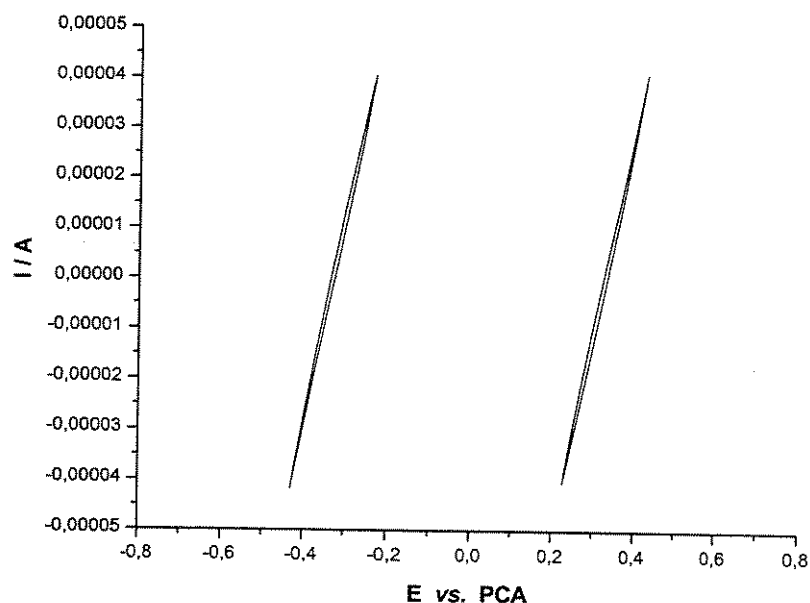


Figura A.2. Voltamogramas obtidos na caracterização do eletrodo de fio de Ag/AgI. A pequena histerese mostra que o eletrodo pode ser considerado reversível no intervalo de interesse.

Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} . Intervalo: -0,1 V a 0,1 V vs. PCA.

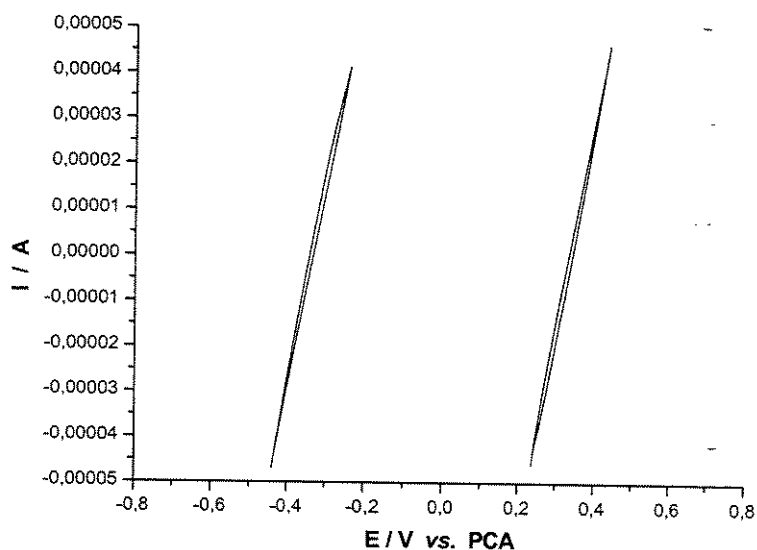


Figura A.3. Voltamogramas obtidos na caracterização do eletrodo de Ag/AgI em forma de placa.

A pequena histerese mostra que o eletrodo pode ser considerado reversível no intervalo de interesse. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} . Intervalo: -0,1 V a 0,1 V vs. PCA.