

UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
CURSO DE QUÍMICA



**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE UM REATOR
ELETROQUÍMICO DO TIPO FILTRO-PRENSA**

Ismael Carneiro Gonçalves

Diamantina

2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE UM REATOR
ELETROQUÍMICO DO TIPO FILTRO-PRENSA**

Ismael Carneiro Gonçalves

Prof. Dr. Leonardo Morais da Silva

Prof. Ms. Eduardo Henrique de Matos Lima

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Química, como
parte dos requisitos exigidos para a
conclusão do curso.

Diamantina

2010

Ficha Catalográfica - Serviço de Bibliotecas/UFVJM
Bibliotecária Viviane Pedrosa de Melo CRB6 2641

G635d
2010

Gonçalves, Ismael Carneiro

Desenvolvimento e caracterização de um reator eletroquímico do tipo filtro-prensa / Ismael Carneiro Gonçalves. – Diamantina: UFVJM, 2010. 49p.

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação em Química) Faculdade de Ciências Exatas e Tecnológicas. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Morais da Silva

1. Efluente têxtil 2. Reator filtro-prensa 3. Combustão eletroquímica I.
Título

CDD 540

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE UM REATOR
ELETROQUÍMICO DO TIPO FILTRO-PRENSA**

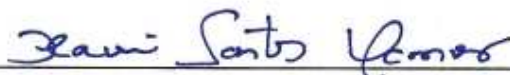
Ismael Carneiro Gonçalves

Prof. Dr. Leonardo Morais da Silva


Prof. Ms. Eduardo Henrique de Matos Lima

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Química, como
parte dos requisitos exigidos para a
conclusão do curso.

APROVADO em 18/11/2010



Prof. Dr. Flávio Santos Damos – UFVJM



Prof^a. Dr^a. Cristina Fontes Diniz – UFVJM



Prof. Dr. Leonardo Morais da Silva - UFVJM

Dedico este trabalho a Deus e toda minha família, em especial aos meus pais,
Delano Machado Gonçalves e Ana Lúcia Carneiro Gonçalves.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus em primeiríssimo lugar, pois com sua companhia, apoio e instrução sempre presente, me fez um vencedor.

Ao meu orientador e amigo, professor Dr. Leonardo Morais da Silva, por sua incontestável contribuição no âmbito do conhecimento, orientação, atenção, apoio e acima de tudo na confiança depositada em minha pessoa na execução deste importante trabalho.

“O coração do homem propõe o seu caminho, mas o Senhor lhe dirige os passos.”

(Salomão)

RESUMO

O contínuo acúmulo de substâncias orgânicas recalcitrantes nos recursos hídricos, como os azocorantes, tem gerado conseqüências indesejáveis ao meio ambiente. Com o avanço da tecnologia eletroquímica, tornou-se possível a remediação deste tipo de poluição ambiental. Reatores eletroquímicos do tipo filtro-prensa operando em condição de “zero-gap”, detêm a capacidade de operação sem a necessidade de adição de eletrólitos convencionais e, portanto, representam um grande avanço frente aos reatores convencionais. A confecção do reator eletroquímico do tipo filtro-prensa foi focada na utilização de materiais de baixo custo. A caracterização hidráulica do reator frente ao modelo de escoamento pistonado foi baseada no conceito de Distribuição do Tempo de Residência do fluido (RTD). O desempenho do processo eletroquímico para degradação de corantes por meio de eletrólises exaustivas foi avaliado mediante estudo cinético da descoloração dos efluentes têxteis. A análise da curva RTD demonstrou que o escoamento do fluido pelos canais do conjunto eletrodo-membrana (MEA) no compartimento anódico, possui um comportamento complexo. O perfil cinético de pseudo-primeira ordem sob controle do processo de transporte de massa foram obtidos para representar os coeficientes de transporte de massa no interior da microestrutura porosa do MEA. O processo de descoloração ocorre em tempo apreciável, sem, no entanto, resultar na mineralização das moléculas dos corantes. Os estudos revelam que o presente reator eletroquímico é composto por uma tecnologia alternativa promissora para tratamento de água contendo poluentes orgânicos persistentes, tais como corantes têxteis.

ABSTRACT

The continuous accumulation of recalcitrant organic substances in water resources, such as azo dyes, has generated undesirable consequences to the environment. With the advances in the electrochemical technology, it became possible to remediate this type of wastewater. Filter-press electrochemical reactors operating under zero-gap conditions have the capacity of operating without the addition of conventional electrolytes and, therefore, they do represent a great technological advance in comparison to the conventional reactors using liquid electrolytes. The manufacturing of the filter-press electrochemical reactor was mainly focused on the application of low cost materials. The hydraulic characterization of the reactor taking into account the ideal plug-flow model was conducted based upon the concept of Residence Time Distribution of the fluid (RTD). The performance of the electrochemical process for degradation of dyes during extensive electrolysis was evaluated according to the discoloration kinetic study using simulated effluents. Analysis of the RTD curves revealed a rather complex fluid pattern developing inside the distribution channels and/or membrane electrode assembly (MEA). The pseudo-first order kinetic profiles under mass transport control describing the degradation of the textile dyes were found to be representative of the mass transport coefficient inside the MEA microstructure, being the discoloration process considered a rapid one. Also verified was that only a minor mineralization degree was obtained during discoloration. The electrochemical studies revealed the present electrochemical reactor indeed comprises a promising alternative technology for treatment of wastewaters containing recalcitrant organic pollutants such as textile dyes.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Estrutura molecular característica de um grupo cromóforo de um azocorante	2
FIGURA 1.2 - Esquema representativo do Nafion [®] (esquerda) e representação da influência da hidratação no aumento de volume da membrana polimérica condutora de prótons (direita)	4
FIGURA 1.3 - Esquema representativo de um conjunto eletrodo membrana, MEA	6
FIGURA 1.4 - Esquema representativo dos processos elementares presentes nos reatores eletroquímicos do tipo MEA	7
FIGURA 1.5 - Esquema representativo de um Reator eletroquímico do tipo MEA	8
FIGURA 3.1 - Imagem referente ao anodo utilizado no reator eletroquímico. $A = 83,5 \text{ cm}^2$	11
FIGURA 3.2 - Imagens obtidas por MEV do cátodo - tela de aço ASTM 316	12
FIGURA 3.3 - Coletores de corrente perfurados utilizados no reator eletroquímico ...	13
FIGURA 3.4 - Coletores de corrente na carcaça do reator eletroquímico	14
FIGURA 3.5 - Carcaça do reator eletroquímico do tipo filtro-prensa	15
FIGURA 3.6 - Reator eletroquímico e demais acessórios utilizados nos estudos de caracterização eletroquímica	16
FIGURA 3.7 - Conjunto experimental utilizado na descoloração de efluentes têxteis simulados	17
FIGURA 3.8 - Bomba centrífuga empregada na circulação do efluente têxtil, entre o reator e o frasco reservatório, e o trocador de calor do tipo serpentina utilizado no controle de temperatura do fluido no sistema	18
FIGURA 3.9 - Esquema representativo da metodologia executada na investigação do desempenho hidráulico do reator eletroquímico do tipo filtro-prensa	19

FIGURA 3.10 - Estrutura molecular dos corantes têxteis, (a) Cibacron Marinho F-4G [®] e (b) Laranja Cassafix CA-2R [®] , utilizados nos estudos galvanostáticos com o reator eletroquímico em condição de “zero gap”	20
FIGURA 3.11 - Esquema representativo do Reator e dos processos eletródicos elementares que ocorrem no conjunto eletrodo-membrana (MEA) em “zero-gap”	21
FIGURA 3.12 - Espectrofotômetro UV-VIS da ANALYTIYKJENA [®] modelo SPECORD 210 utilizado nas análises das amostras dos efluentes têxteis tratados	22
FIGURA 3.13 - Condutivímetro da LUTRON [®] modelo CD-4303 utilizados nas análises das amostras dos efluentes têxteis tratados	23
FIGURA 3.14 - pHmetro modelo W3B da BEL [®] Engineering utilizado nas análises das amostras dos efluentes têxteis tratados.....	23
FIGURA 3.15 - Fonte de tensão da TECTROL [®] modelo TCA 10 (100A/15V) utilizada na realização dos experimentos de eletrólise dos efluentes têxteis simulados	24
FIGURA 4.1 - Curvas RTD experimentais para o compartimento anódico em diferentes fluxos	26
FIGURA 4.2 - Diferenciação gráfica da curva RTD experimental, em escala logarítmica, do compartimento anódico do reator eletroquímico. $G = 4,17 \text{ mL s}^{-1}$	27
FIGURA 4.3 - Espectros dos corantes têxteis do tipo AZO utilizados na caracterização do desempenho eletroquímico do reator filtro-prensa. (a) Cibacron Marinho F-4G [®] e (b) Laranja Cassafix CA-2R [®]	30
FIGURA 4.4 - Curva de calibração dos corantes (a) Cibacron Marinho F-4G [®] e (b) Laranja Cassafix CA-2R [®]	31
FIGURA 4.5 - Perfil de pseudo-primeira ordem referente a cinética de descoloração dos corantes (a) Laranja Cassafix CA-2R [®] e (b) Cibacron Marinho F-4G [®] . $j = 36 \text{ mA cm}^{-2}$. $G = 7,33 \text{ mL s}^{-1}$. $T = 22 \text{ }^{\circ}\text{C}$	32
FIGURA 4.6 - Transiente do potencial do reator durante a polarização galvanostática. $j = 36 \text{ mA cm}^{-2}$. $G = 7,33 \text{ mL s}^{-1}$. $T = 22 \text{ }^{\circ}\text{C}$	37
FIGURA 4.7 - Tempo de vida útil do MEA desenvolvido e utilizado nos ensaios de combustão eletroquímica de corantes têxteis do tipo AZO. $j = 36 \text{ mA cm}^{-2}$. $G = 7,33 \text{ mL s}^{-1}$. $T = 22 \text{ }^{\circ}\text{C}$	38

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1 - Parâmetros teóricos calculados com base na geometria dos canais, onde G é o fluxo do fluido, v é a velocidade linear do fluido, τ é o tempo de residência do fluido e s é a taxa de renovação do fluido no MEA	25
TABELA 4.2 - Tempo de Retenção Hidráulico Médio para as diferentes populações de fluido, devido a existência de zonas de recirculação distintas no interior do reator eletroquímico	27
TABELA 4.3 - Tempo de Retenção Modal Médio e Tempo de Residência do fluido em diferentes fluxos calculado a partir das equações (4) e (5)	28
TABELA 4.4 - Principais valores das constantes cinéticas de descoloração dos corantes Cibacron Marinho F-4G [®] e Laranja Cassafix CA-2R [®]	33
TABELA 4.5 - Condutividade iônica média das soluções de corante em $t = 0$ e após o tratamento no reator em condição de “zero-gap”	35
TABELA 4.6 - Valor de pH das soluções de corante antes e após o tratamento no reator em condição de “zero-gap”	36

LISTA DE SIGLAS

EDF – Eletrodo difusor de fluido

EPS – Eletrólito polimérico sólido

ITRMM – Índice de retenção modal médio

MEA – Conjunto eletrodo-membrana (do inglês: membrane-electrode assembly)

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

PEM – Membrana condutora de próton (do inglês: proton exchange membrane)

POA – Processo oxidativo avançado

RDH – Reação de desprendimento de hidrogênio

RDO – Reação de desprendimento de oxigênio

Re – Número de Reynolds

RTD – Distribuição do tempo de residência

TR – Tempo de Retenção

TRHM – Tempo de retenção hidráulico médio

TRMM – Tempo de retenção modal médio

ZA – Zona ativa

ZNA – Zona de nucleação anódica

ZNC – Zona de nucleação catódica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 <i>Corantes têxteis</i>	1
1.2 <i>A tecnologia eletroquímica</i>	3
1.3 <i>Eletrólito polimérico sólido (EPS)</i>	4
1.4 <i>Reatores eletrolíticos tipo filtro-prensa</i>	5
2 OBJETIVO	9
3 MATERIAIS E MÉTODOS	11
3.1 <i>Desenvolvimento do reator do tipo MEA</i>	11
3.1.1 <i>Ânodo</i>	11
3.1.2 <i>Cátodo</i>	12
3.1.3 <i>Substratos metálicos e coletores de corrente</i>	13
3.1.4 <i>O protótipo</i>	14
3.2 <i>Desenvolvimento do sistema eletroquímico</i>	16
3.3 <i>Caracterização hidráulica do reator eletroquímico</i>	18
3.4 <i>Caracterização eletroquímica</i>	20
3.4.1 <i>Caracterização espectrofotométrica dos corantes em meio aquoso</i>	20
3.4.2 <i>Construção da curva de calibração</i>	20
3.4.3 <i>Preparo dos efluentes têxteis simulados</i>	21
3.4.4 <i>Eletrólise dos efluentes têxteis simulados</i>	21
3.4.5 <i>Caracterização físico-química das amostras de efluentes têxteis tratados</i>	22
3.4.5.1 <i>Análise espectrofotométrica</i>	22
3.4.5.2 <i>Análise da condutividade</i>	22
3.4.5.3 <i>Análise do pH</i>	23
3.4.6 <i>Investigação do tempo de indução e do tempo de vida útil do MEA</i>	24
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
4.1 <i>Desempenho hidráulico do reator eletroquímico</i>	25
4.2 <i>Desempenho eletroquímico</i>	29
4.2.1 <i>Comportamento espectrofotométrico dos corantes em fase aquosa</i>	29
4.2.2 <i>Estudo da cinética de descoloração dos efluentes têxteis simulados</i>	32
4.2.3 <i>Investigação da condutividade das amostras dos efluentes têxteis tratados</i>	35
4.2.4 <i>Investigação do pH das amostras os efluentes têxteis tratados</i>	36
4.2.5 <i>Tempo de indução e vida útil do MEA</i>	36
5 CONCLUSÕES	39
REFERÊNCIAS	40

1 INTRODUÇÃO

Devido o crescimento exagerado da população mundial, e conseqüentemente, o aumento da poluição gerada pelas atividades antrópicas altamente poluidoras, os problemas ambientais tem se tornado cada vez mais críticos, como por exemplo, os efluentes das indústrias têxteis e papelreira que são lançados diretamente nos mananciais de água doce no mundo, que criam graves conseqüências ao meio ambiente (1-3).

Sabendo-se da fundamental e grandiosa importância da água para o desenvolvimento da vida é extremamente necessário o tratamento deste tipo de efluente, até o ponto em que a pureza da água seja obedecida pela legislação ambiental, antes de serem descartados nos recursos hídricos. Contudo, em países subdesenvolvidos ou em via de desenvolvimento, em sua grande maioria, não são regulamentados os níveis da coloração dos efluentes têxteis a serem descartados (1-2).

1.1 *Corantes têxteis*

A indústria têxtil descarrega consideráveis quantidades de poluentes no ambiente aquático por meio do descarte de soluções aquosas contendo corantes têxteis, substâncias recalcitrantes, efluentes estes que acabam por serem gerados devido a incompleta fixação das moléculas de corante nas fibras do tecido. Os tratamentos convencionais de água (cloração, lodo ativado) são ineficazes na remediação deste tipo de efluente o que torna necessário investimentos em alternativas eficientes para este tipo de problema ambiental, como é o caso dos processos oxidativos avançados (POA's).

Do ponto de vista químico, uma molécula de corante têxtil é composta basicamente por duas partes principais: (i) grupo cromóforo (responsável pela coloração) e (ii) estrutura responsável pela fixação à fibra do tecido (a qual age ancorando a molécula de corante à microestrutura da fibra) (1).

Vale a pena destacar os corantes que apresentam grupos cromóforos do tipo AZO (Figura 1.1), dentre os vários tipos de grupos cromóforos, pois é um tipo corante extensivamente utilizado pela indústria têxtil. Sabe-se que os azocorantes representam cerca de 60 % da demanda mundial da indústria têxtil o que corresponde a um grande

volume de efluente gerado. Este tipo de corante apresenta em sua estrutura um ou mais $-N=N-$ ligados a anéis aromáticos (1-2).

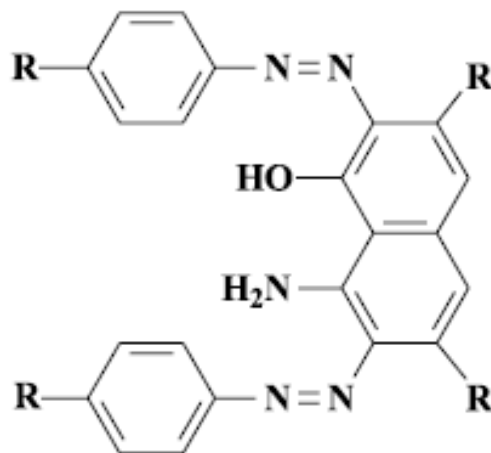


Figura 1.1 - Estrutura molecular característica de um grupo cromóforo de um azocorante. Figura extraída da ref. (1).

Devido os corantes possuírem elevada absorvidade ($\epsilon > 20.000 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$) são detectáveis a olho nu mesmo em concentrações baixíssimas (1 mg dm^{-3}).

As indústrias têxteis enfrentam regulamentações governamentais severas (principalmente nos países desenvolvidos) no que tange aos descartes de seus efluentes, contudo, essas regulamentações mudam de país para país. Para se ter uma idéia do tamanho da poluição gerada por tais indústrias, em um processo para coloração de 25 toneladas de fibras requer duas toneladas de corantes. O volume gerado é cerca de 850 dm^3 com uma concentração do corante de $1,5 \text{ g dm}^{-3}$. Em média, para descarte de tal efluente, o mesmo deve ter a concentração do corante reduzida para $1,5 \text{ mg dm}^{-3}$, uma redução de 1000 vezes da concentração do efluente não tratado (1-2).

Estudos recentes mostraram que a presença de corantes têxteis nos recursos hídricos provoca nestes, interferência nos processos fotoquímicos naturais que, conseqüentemente, provoca alterações significativas na vida aquática residente nas proximidades da descarga. Adicionalmente, a exposição destes corantes à pele e/ou ao sistema respiratório também pode ser uma rota perigosa, pela qual se pode absorver estas substâncias e promover sensibilização da pele ou das vias respiratórias. É sabido

também que os azocorantes e seus subprodutos possuem natureza carcinogênica e/ou mutagênica (1,2).

1.2 A tecnologia eletroquímica

Conforme discutido por Walsh (4) a tecnologia eletroquímica é uma tecnologia que abrange vários setores de interesse ambiental, como é o caso da remoção de poluentes em águas contaminadas e da esterilização da água. O campo da eletroquímica ambiental é uma vertente da eletroquímica aplicada, que tem ganhado destaque nos últimos anos, e seu crescimento continuado está intimamente relacionado ao projeto de reatores e conversores de energia cada vez mais eficientes. Os constantes desafios neste campo estão principalmente associados aos seguintes fatores:

- (i) Melhoria na estrutura dos eletrodos (elevada área superficial e atividade electrocatalítica, baixa razão custo/volume de produção);
- (ii) Avanços na confecção de membranas trocadoras de íons (alta estabilidade e seletividade, transporte eletro-osmótico controlado);
- (iii) Integração adequada de dispositivos eletroquímicos e reatores aos processos unitários.

A confecção de reatores eletrolíticos para uma determinada aplicação é específica para cada caso em virtude da especificidade desta tecnologia. Neste contexto tem-se que cuidados devem ser tomados com respeito a seleção da geometria e composição dos eletrodos, e com a hidrodinâmica do fluido transportado no interior do reator. Parâmetros como a distância entre os eletrodos, a condutividade eletrônica (eletrodos e coletores) e iônica (eletrólito) são muito importantes, devido estes contribuírem consideravelmente para a dissipação de energia térmica no reator, elevando portanto o custo do processo.

De acordo com a literatura (4-13), fatores importantes para a confecção de reatores eletroquímicos incluem: (i) custos moderados (componentes de baixo custo, baixo potencial de célula, e baixa queda de pressão, etc.); (ii) conveniência operacional (fácil instalação e manutenção); (iii) engenharia de reação apropriada (valores adequados e uniformes da densidade de corrente, do potencial dos eletrodos, do transporte de massa, e do fluxo), e (iv) simplicidade e versatilidade (uso de

características geométricas mais apropriadas durante a aplicação). Portanto, a confecção de reatores baseados na otimização destes parâmetros resulta na minimização de inconvenientes associados aos fatores com o elevado consumo de energia, baixa seletividade, troca de calor ineficiente, tempo de vida útil dos eletrodos, etc.

1.3 Eletrólito polimérico sólido (EPS)

Grandes avanços foram obtidos na Engenharia Eletroquímica em decorrência do desenvolvimento de novos materiais eletródicos (e.g. eletrodos tridimensionais, difusores de gás, etc.), ligas metálicas, e, especialmente, do desenvolvimento das membranas poliméricas condutoras de prótons (PEM). O uso da PEM de forma adequada permite que reatores e conversores de energia possam ser operados na ausência de “eletrólitos convencionais” (ex. ácidos, bases e sais) permitindo, portanto, uma fácil remoção dos produtos gerados durante o processo e uma maior flexibilidade no uso de materiais metálicos devido ao ambiente químico menos agressivo.

A Figura 1.2 mostra um esquema representativo da estrutura da PEM designada comercialmente como Nafion[®] e a influência da hidratação no inchaço dos ionômeros constituintes da estrutura polimérica.

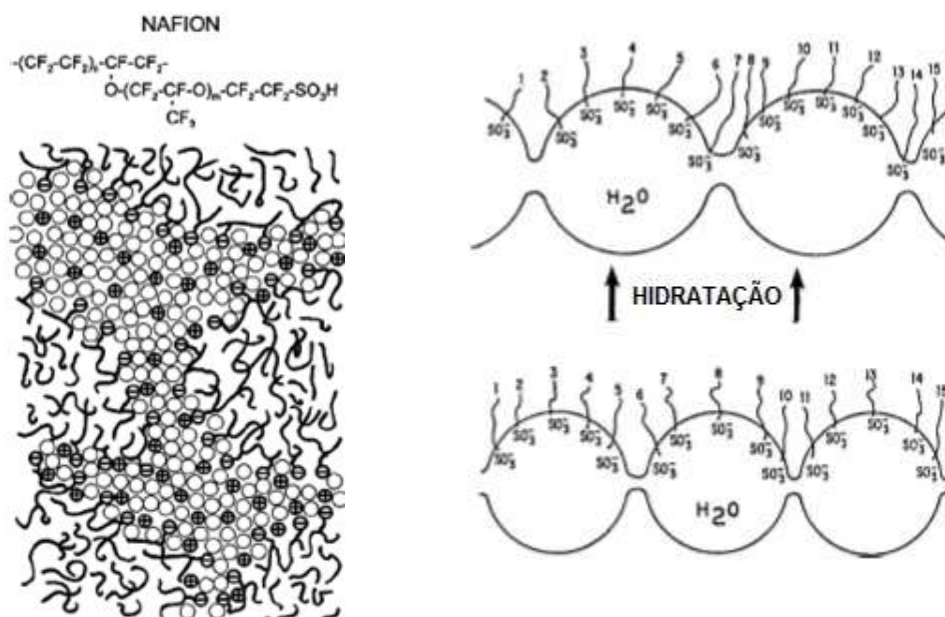


Figura 1.2 - Esquema representativo do Nafion[®] (esquerda) e representação da influência da hidratação no aumento de volume da membrana polimérica condutora de prótons (direita). Figura extraída da ref. (12).

Conforme mostrado na Figura 1.2, a estrutura polimérica constituída de carbono e flúor apresenta terminações do tipo —SO_3^- que conferem um caráter consideravelmente ácido a membrana. De acordo com a literatura (16) o transporte de prótons no interior do PEM ocorre via mecanismo do tipo Grotthus, onde a condução iônica é caracterizada pelo transporte dos prótons hidratados entre os grupamentos sulfônicos terminais. Estudos mostram que o Nafion[®] adequadamente hidratado apresenta um caráter ácido similar a uma solução de H_2SO_4 10% (m/m).

Considerando-se que a espessura nominal do Nafion[®] é de aproximadamente 240 μm (14), tem-se em condições de ‘zero-gap’, onde os eletrodos são diretamente prensados sobre o PEM, que a resistência elétrica entre os eletrodos é consideravelmente reduzida, minimizando assim a queda ôhmica.

As PEM foram originalmente desenvolvidas para o aprimoramento de células a combustível para a NASA, e atualmente são comercializadas para diversas finalidades, sendo, no entanto mais utilizadas nas células à combustível de hidrogênio. Dentre as PEM vale a pena destacar as membranas da família Nafion[®] comercializadas pela DuPont. Estas membranas apresentam propriedades diferenciadas com relação a resistência mecânica e elétrica que as tornam ligeiramente superiores as demais.

De acordo com Walsh (4) as principais vantagens associadas ao uso das PEM referem-se, principalmente, a prevenção da mistura dos reagentes ou produtos, a ausência de eletrólitos aquosos convencionais como fase iônica, a proteção do cátodo a corrosão e a redução da queda ôhmica entre os eletrodos. Como principais inconvenientes têm-se: (i) a durabilidade da PEM (necessidade dos testes de vida útil); (ii) custo de implantação em larga escala; (iii) geometria de célula mais complexa (e.g. eletrodos difusores de gás e canais de distribuição de fluido) e desempenho com características transientes.

1.4 Reatores eletrolíticos tipo filtro-prensa

Os reatores baseados na tecnologia da PEM apresentam um desempenho dependente da forma como o conjunto eletrodo membrana (MEA) é construído. Frequentemente o MEA é constituído de uma camada de metal nobre depositada em cada lado da PEM. Em outros casos, o eletrocatalisador na forma de pequenas partículas

é mantida em contato íntimo com a PEM prensando-se o coletor de corrente através de força mecânica.

Conforme já discutido anteriormente por Da Silva et al. (15,22), o uso da tecnologia MEA foi primordial para a confecção de reatores eletrolíticos mais eficientes. Isto se deve ao fato que a eletrólise convencional conduzida em meio ácido (e.g. H_2SO_4 $3,0 \text{ mol dm}^{-3}$) em elevadas densidades de corrente ($> 300 \text{ mA cm}^{-2}$) normalmente resulta numa acentuada degradação do eletrocatalisador (16,17), já que os valores correspondentes do potencial de eletrodo alcançados são capazes de propiciar a corrosão acelerada da maioria dos metais, ligas e óxidos condutores conhecidos (18).

A Figura 1.3 mostra um esquema representativo da configuração do conjunto eletrodo- membrana, MEA.

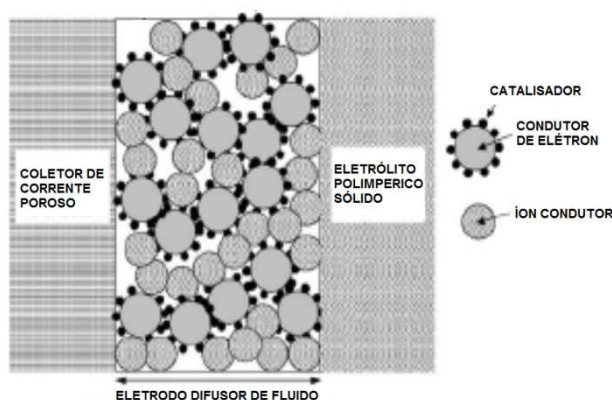


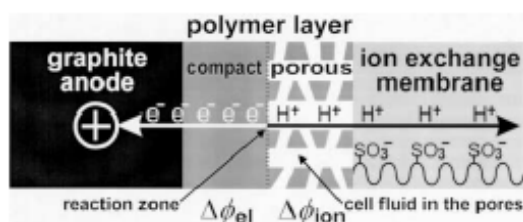
Figura 1.3 - Esquema representativo de um conjunto eletrodo membrana, MEA. Figura extraída da ref. (16).

O esquema apresentado na Figura 1.3 destaca os elementos principais do MEA, a saber, coletor de corrente poroso, eletrodo difusor de fluido (EDF) e o eletrólito polimérico sólido (EPS). Esta configuração permite que tanto o fornecimento de reagente como a eliminação dos produtos gerados na interface quase tridimensional formada na junção EDF/EPS, seja satisfatório mesmo em densidades de corrente aparente de até 1 A cm^{-2} (16). Além disso, a distribuição do eletrocatalisador pode ser feita através da deposição eletroquímica do eletrocatalisador diretamente sobre o EPS (21).

Vale a pena salientar que a principal dificuldade da confecção de um MEA está relacionada com o fato das zonas ativas na interface EDF/EPS estarem restringidas a

microfronteira quase tridimensional localizadas nos pontos onde há um contato íntimo entre as partículas do eletrocatalisador e a membrana. Portanto, no caso da MEA a densidade de corrente aparente é consideravelmente inferior ao seu valor real.

Face a estas considerações, é óbvio que fatores como a tensão mecânica, a espessura do EDF, a dimensão dos poros e das partículas são parâmetros que influenciam diretamente no desempenho dos reatores eletroquímicos que empregam a tecnologia MEA. As micro e macro regiões do MEA podem ser visualizadas no esquema abaixo (17).



Os processos elementares responsáveis pela condução iônica e geração de produtos em células do tipo MEA podem ser melhor compreendidos considerando-se a Figura 1.4.

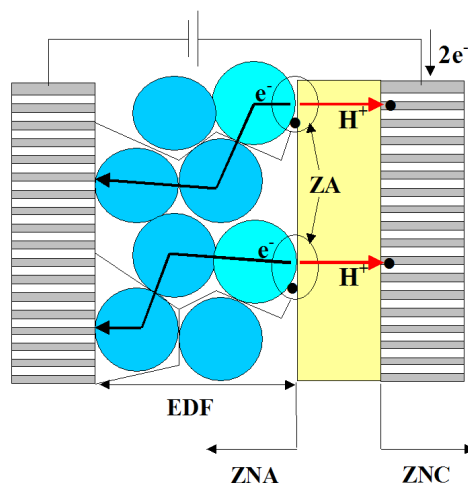


Figura 1.4 - Esquema representativo dos processos elementares presentes nos reatores eletroquímicos do tipo MEA.

Pode ser verificado na Figura 1.4 que apenas as partículas esféricas do EDF em contato com o EPS são capazes de constituir as zonas ativas (ZA) referentes à reação eletroquímica. Devido ao caráter ácido do EPS, tem-se que os prótons gerados no ânodo são quantitativamente transportados através da estrutura polimérica na sua forma

hidratada ($H^+ \cdot xH_2O$) até que estes alcancem a superfície do cátodo. Portanto, no MEA o equilíbrio eletrostático é estabelecido instantaneamente através do encontro dos prótons gerados no ânodo com os correspondentes elétrons provenientes da reação de oxidação.

Concomitantemente, os produtos gerados na ZA anódica são quantitativamente eliminados por difusão através de caminhos preferenciais disponíveis na microestrutura do EDF. Portanto, o resultado destes eventos é a criação de zonas de nucleação anódica (ZNA) e catódica (ZNC) referentes à geração contínua de produtos. Embora aparentemente haja uma tendência em se esperar uma considerável resistência ao transporte de massa devido ao transporte de espécies através de um meio poroso, tem-se na maioria dos casos que os reatores baseados na tecnologia MEA apresentam uma hidrodinâmica bastante eficiente (5-7).

A Figura 1.5 mostra um esquema de reator do tipo filtro-prensa (utilizado na produção de ozônio), onde é destacada a disposição de seus componentes principais.

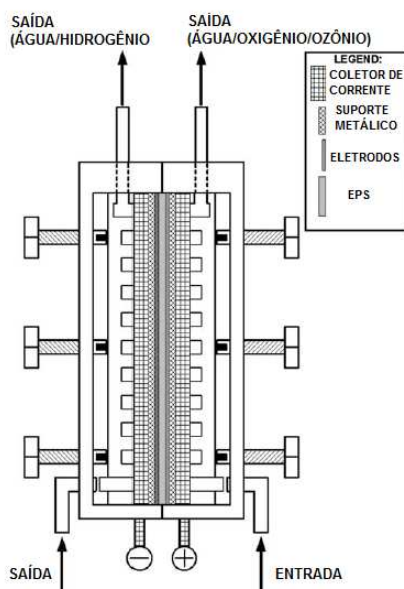


Figura 1.5 - Esquema representativo de um Reator eletroquímico do tipo MEA. Figura extraída da ref. (22).

Tendo em vista a amplitude das conseqüências inerentes aos problemas ambientais ocasionados pela poluição que é gerada pelas indústrias têxteis, é que nos dispomos na busca da aquisição de conhecimentos para podermos propor alternativas eficientes e, assim, contribuir para esta grande corrida em busca de soluções ambientalistas, que no final, visa o bem de todo o planeta e, conseqüentemente, da vida.

2 OBJETIVO

O objetivo deste projeto consiste na confecção de um reator eletroquímico do tipo filtro-prensa que opera na ausência de eletrólitos líquidos e na sua caracterização hidráulica e eletroquímica.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Desenvolvimento do reator do tipo MEA

3.1.1 Ânodo

A escolha do tipo do ânodo e da carcaça a serem utilizados foi principalmente direcionada com o objetivo de se obter um conjunto eletrodo-membrana (MEA) que possuísse quatro características principais: (i) considerável área de contato para aumentar a concentração dos centros ativos na interface eletrodo poroso/EPS, (ii) condições de preparo do eletrocatalisador inovadoras de modo a permitir a eliminação da platina como agente estabilizante dimensional e elevar a espessura da camada ativa, (iii) obtenção de um cátodo a partir materiais de baixo custo e (iv) tensão mecânica adequada sobre o EPS.

A confecção do reator eletrolítico com as características descritas acima visa minimizar consideravelmente o custo de produção do protótipo e elevar o tempo de vida útil do MEA.

O uso deste ânodo resultou num ganho expressivo da área ativa do eletrodo adjacente ao eletrólito polimérico sólido (Nafion[®] 117 – DuPont), satisfazendo portanto o requerimento básico para o uso da condição de “zero-gap” na ausência de eletrólitos ácidos convencionais. O anodo confeccionado possui uma área geométrica de 83,5 cm².

A Figura 3.1 mostra o anodo suportado sobre micro tela de aço ASTM 316 sem o uso da platina.



Figura 3.1 - Imagem referente ao anodo utilizado no reator eletroquímico. $A = 83,5 \text{ cm}^2$.

3.1.2 Cátodo

O cátodo foi confeccionado a partir de micro tela de aço ASTM 316 sem o uso da platina. O cátodo é caracterizado por uma área média entre os fios metálicos de $1,8 \times 10^3 \mu\text{m}^2$ e uma razão metal/vazio (perfuração) de 0,55, elevando, portanto consideravelmente a área de contato na interface cátodo/EPS e facilitando a eliminação do hidrogênio produzido. Isto é muito importante devido ao fato que a proporção volumétrica entre os gases anódico (O_2) e catódico (H_2) é $V_c/V_a \cong 2$. Assim, a existência de uma elevada área de contato facilita a rápida descarga do próton transportado pelo EPS.

Nesta configuração, onde o cátodo metálico foi mantido em contato íntimo com o EPS, introduziu-se adicionalmente duas telas (ASTM 316) entre o cátodo e o coletor de corrente possuidoras de uma área entre os fios metálicos superior ao da tela utilizada como cátodo ($6,2 \times 10^4$ e $4,3 \times 10^6 \mu\text{m}^2$). Este procedimento foi efetuado com a finalidade de permitir a distribuição uniforme na interface cátodo/EPS da tensão mecânica aplicada sobre o coletor de corrente ao longo de todo o EPS, inclusive das regiões defronte aos furos do coletor, sem, no entanto, bloquear a eliminação do hidrogênio. O catodo confeccionado possui uma área geométrica total de $83,5 \text{ cm}^2$.

A Figura 3.2 mostra imagens obtidas por MEV da malha metálica utilizada no compartimento catódico.

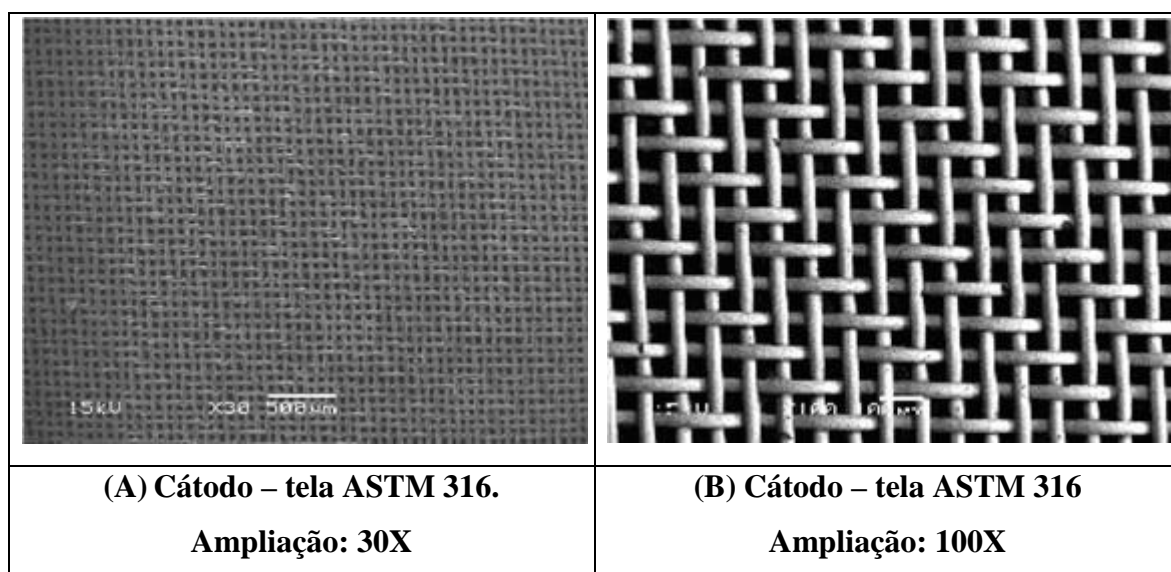


Figura 3.2 - Imagens obtidas por MEV do cátodo - tela de aço ASTM 316.

3.1.3 Substratos metálicos e coletores de corrente

Os suportes de titânio possuem uma dimensão de 10,8x9x0,05 cm. O volume da região eletroquimicamente ativa, a qual se localiza nos contornos da microfronteira EPS/eletrodo/água, pode ser estimado pela seguinte expressão:

$$V_{ZA} = [A_{ASTM} - n\varepsilon_{ZA}(A_{\text{poro}} - 2\pi r)]\varepsilon_{ZA} \quad (1)$$

onde: V_{ZA} = volume da zona ativa (81 cm³); A_{ASTM} = área geométrica do aço ASTM 316; nA_{poro} = produto *número de furos x área do furo* e ε_{ZA} = 10 μm é a espessura nominal da zona ativa ao longo de toda a extensão do EPS.

Os coletores de corrente anódico e catódico foram confeccionados em aço ASTM 316 ($\varepsilon = 2,0$ mm). Os coletores foram perfurados de forma simétrica com a finalidade de permitir o transporte adequado dos fluidos líquidos e gasosos entre os canais de distribuição e o MEA.

A Figura 3.3 mostra uma imagem dos coletores de corrente perfurados. A área geométrica total dos coletores de corrente empregados no MEA é de 97,2 cm². Os coletores são responsáveis pela drenagem da corrente através da fonte de corrente/tensão.

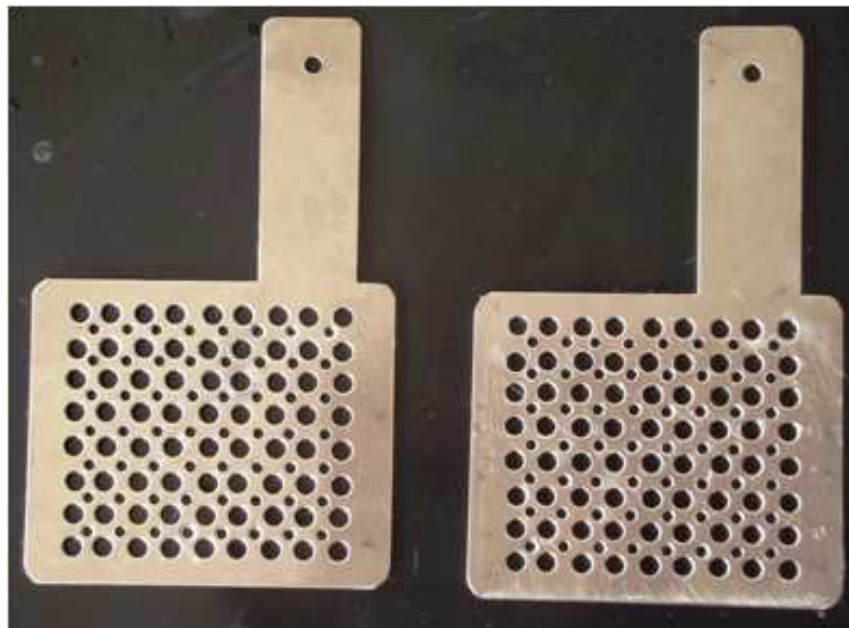


Figura 3.3 - Coletores de corrente perfurados utilizados no reator eletroquímico.

3.1.4 O protótipo

O reator foi projetado de modo que os compartimentos anódico e catódico sejam simétricos, onde o conjunto eletrodo/Nafion[®] 117/Aço ASTM 316 foi montado sob pressão contra a carcaça de Acrílico[®], garantindo assim um contato íntimo entre o cátodo e o ânodo. O controle da tensão mecânica sobre o EPS foi efetuado através de parafusos dispostos simetricamente sobre a carcaça do reator. Este procedimento visa reduzir ao máximo a queda ôhmica localizada entre os eletrodos, minimizando assim a energia elétrica consumida pelo reator e a velocidade de dissipação de calor devido ao efeito Joule.

A carcaça do reator foi confeccionada em acrílico (espessura de 2,4 cm) e possui uma dimensão de 19x15x15 cm, e contém em seu interior um sistema distribuidor de fluido constituído de canais retangulares semi-abertos ($A = 0.9 \text{ cm}^2$ e $l = 103 \text{ cm}$) onde a água é circulada diretamente sobre o coletor de corrente perfurado. Este sistema propicia uma remoção rápida dos produtos gerados e torna mais eficiente a troca de calor na superfície do eletrodo. Isto deve-se ao fato que o fluxo através dos canais eleva consideravelmente a velocidade linear do fluido diminuindo portanto o seu tempo de residência no interior do reator. Devido a sua rigidez, o distribuidor de fluido possui a função adicional de assegurar a distribuição uniforme da tensão mecânica conferida pelos parafusos de ajuste sobre toda a extensão do MEA. A Figura 3.49 mostra uma imagem dos coletores de corrente posicionados na carcaça do reator.

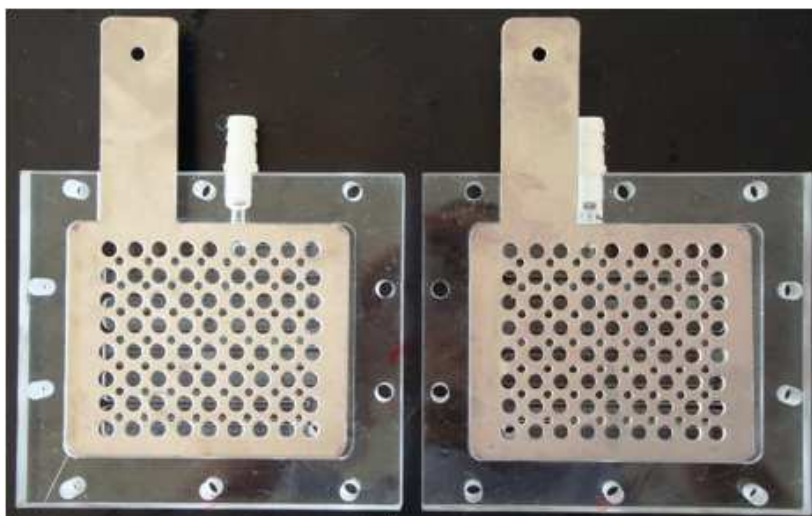


Figura 3.4 - Coletores de corrente na carcaça do reator eletroquímico.

A Figura 3.5 mostra uma foto em perspectiva das partes individuais que compõem a carcaça de acrílico do reator eletroquímico.

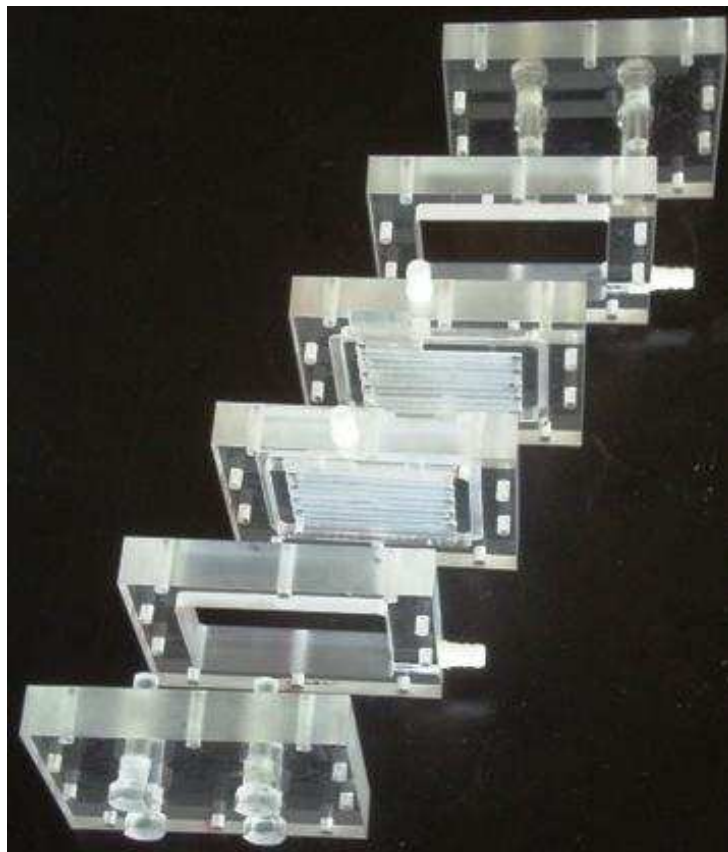


Figura 3.5 - Carcaça do reator eletroquímico do tipo filtro-prensa.

Conforme pode ser constatado, a carcaça de Acrílico possui um total de oito parafusos, também de Acrílico[®], dispostos simetricamente em ambos os lados do reator. Estes parafusos, após a introdução do MEA e vedação adequada que permitem o fechamento conjunto, propiciam o deslocamento da plataforma intermediária contendo os canais de distribuição, fazendo com que a pressão mecânica sobre o EPS possa ser adequadamente ajustada empregando-se um torquímetro de alta precisão.

Na presente configuração o protótipo é capaz de operar tendo como fase líquida apenas a água destilada. Portanto, visto que a maior contribuição ao desgaste dos eletrocatalisadores é oriunda da corrosão química operante em meio ácido (8,9,16,17), tem-se que na presente configuração é esperado um aumento considerável no tempo de vida do MEA. Conforme discutido por Stucki et al. (8,9), o fato da eficiência de transporte do EPS ser unitária torna a remoção de prótons da superfície do ânodo

instantânea, evitando assim que o caráter ácido da eletrólise da água se manifeste na superfície do eletrodo.

3.2 Desenvolvimento do sistema eletroquímico

A Figura 3.6 mostra o reator eletroquímico do tipo filtro-prensa, após introdução do MEA e o ajuste da tensão mecânica sobre o sistema de distribuição de fluido, além dos acessórios utilizados nos estudos de caracterização eletroquímica e na degradação do efluente têxtil.



Figura 3.6 - Reator eletroquímico e demais acessórios utilizados nos estudos de caracterização eletroquímica.

Uma bomba centrífuga (1/4 c.v.) foi empregada na circulação do efluente têxtil entre o reator eletroquímico e o frasco reservatório. A temperatura do efluente têxtil circulante no reator eletroquímico e no frasco reservatório foi mantida em aproximadamente, 22 °C, assegurando assim, a máxima eficiência da taxa de degradação (20). Este controle foi realizado empregando-se um trocador de calor do tipo serpentina (confeccionado em laboratório). Neste caso, enquanto o efluente têxtil flui dentro da serpentina ocorre que a água refrigerante proveniente da torneira ($T \cong 20$ °C) circulará ao redor do cano de cobre ($\phi = 6$ mm, $\varepsilon = 0,5$ mm e $l = 2$ m) fixado no interior de um recipiente de PVC ($V = 10$ dm³) (17). Destacando que um termômetro

digital “in situ” é utilizado para medição da temperatura do fluido no sistema em funcionamento na saída do reator.

O conjunto experimental que compõe o sistema de tratamento de efluentes têxteis simulados é mostrado na Figura 3.7.

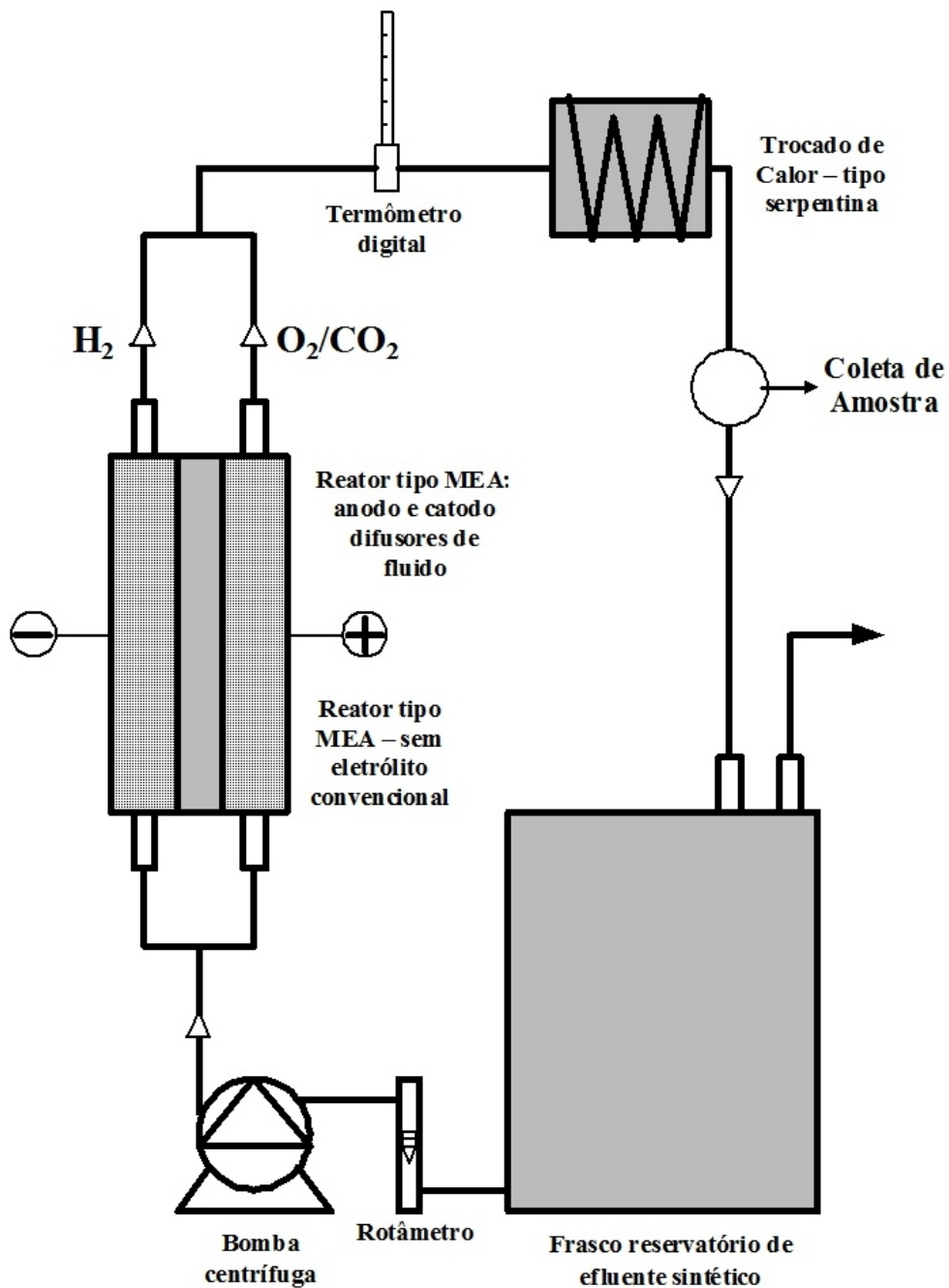


Figura 3.7 - Conjunto experimental utilizado na descoloração de efluentes têxteis simulados.

A bomba centrífuga utilizada na circulação do efluente no sistema de tratamento e o trocador de calor confeccionado para controle de temperatura do fluido são mostrados na Figura 3.8.

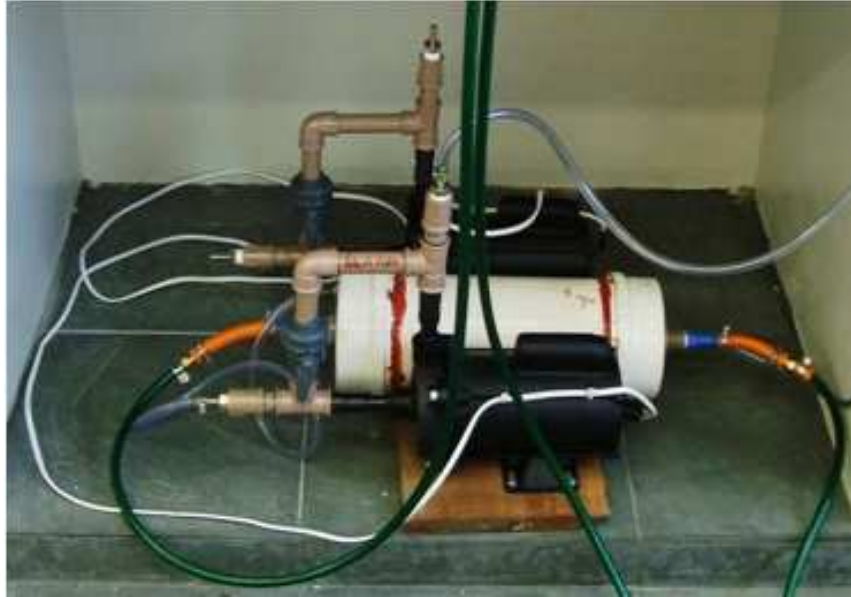


Figura 3.8 - Bomba centrífuga empregada na circulação do efluente têxtil, entre o reator e o frasco reservatório, e o trocador de calor do tipo serpentina utilizado no controle de temperatura do fluido no sistema.

3.3 Caracterização hidráulica do reator eletroquímico

A caracterização hidráulica do reator frente ao modelo de escoamento pistonado foi baseada no conceito de Distribuição do Tempo de Residência do fluido (RTD) (6, 21). A curva de dispersão do fluido foi obtida aplicando-se uma perturbação do tipo pulso empregando-se como traçador uma solução concentrada de corante de massa m_M . A partir da resposta transiente [corante] vs. tempo a curva RTD (E vs. t) foi calculada segundo sua definição:

$$E(t) = \left(\frac{1}{\tau} \right) V_R C_M(t) / m_M \equiv Abs_{(i)} / \sum(Abs_{(i)} \cdot t_{(i)}) \quad (2)$$

onde: (i) τ e V_R são o tempo de retenção hidráulica e o volume do reator, respectivamente, m_M é a massa do traçador, $C_M(t)$ é o transiente de concentração, (ii) Abs e t são os valores instantâneos da absorvância e do tempo, respectivamente. Os

valores da concentração do traçador em função do tempo, $C_M(t)$, foram medidos imediatamente na saída do reator via espectrofotometria em condição de fluxo contínuo onde a absorbância foi medida em 600 nm em diferentes condições de fluxo. Os parâmetros de interesse hidráulico foram calculados mediante o tratamento da curva RTD. Além disso, foi também efetuado o cálculo de parâmetros hidráulicos que podem ser obtidos diretamente a partir do conhecimento da velocidade do fluxo volumétrico do fluido e da geometria característica dos canais por onde o fluido é transportado nas vizinhanças do eletrodo.

A metodologia utilizada para a execução do estudo hidráulico do reator eletroquímico é mostrada na Figura 3.9.

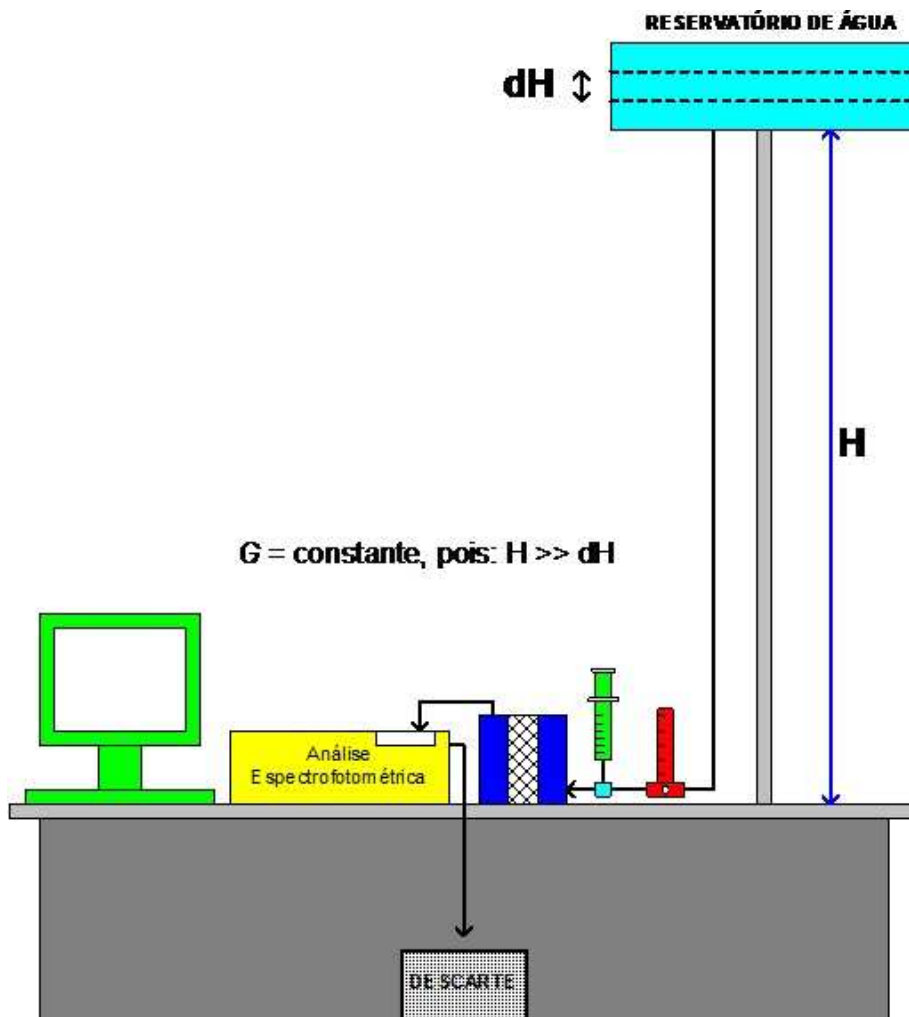


Figura 3.9 - Esquema representativo da metodologia executada na investigação do desempenho hidráulico do reator eletroquímico do tipo filtro-prensa. Onde: G é o fluxo volumétrico do fluido, H é a altura em que o reservatório de água se encontra em relação ao reator e dH é a variação da altura da coluna de água no reservatório.

3.4 Caracterização eletroquímica

3.4.1 Caracterização espectrofotométrica dos corantes em meio aquoso

A caracterização do comportamento dos corantes têxteis CIBACRON MARINHO F-4G[®] e LARANJA CASSAFIX CA-2R[®] em meio aquoso foi realizado mediante a análise do espectro de absorção molecular para se determinar a região visível do espectro de absorção e, conseqüentemente, o comprimento de onda de absorção máxima (λ_{\max}) para cada corante. As estruturas moleculares dos corantes têxteis utilizados nos estudos de eletrólise com o reator eletroquímico do tipo filtro-prensa são apresentadas na figura 3.10.

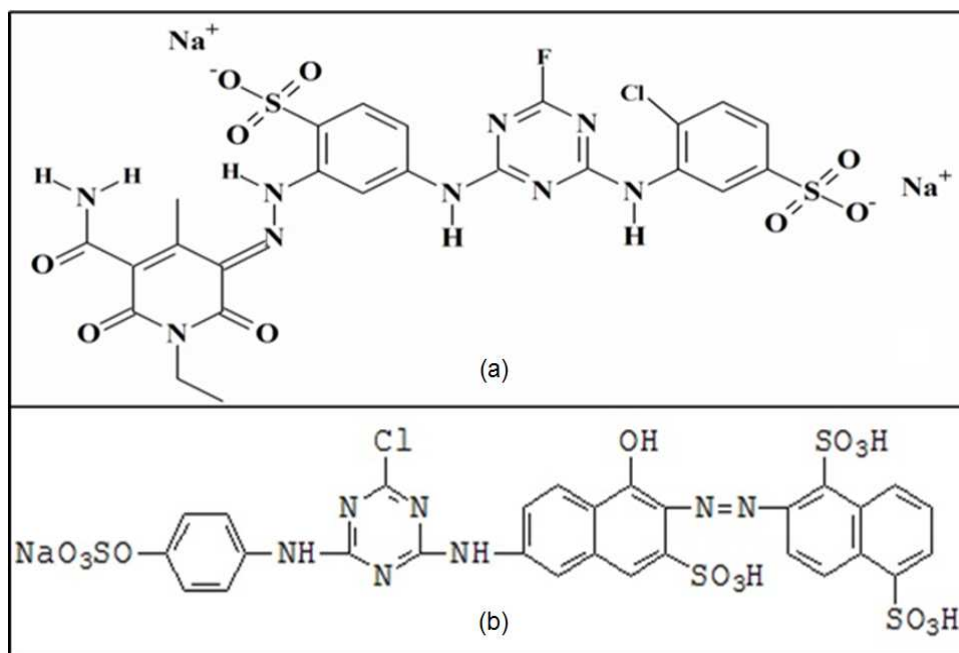


Figura 3.10 - Estrutura molecular dos corantes têxteis, (a) Cibacron Marinho F-4G[®] e (b) Laranja Cassafix CA-2R[®], utilizados nos estudos galvanostáticos com o reator eletroquímico em condição de “zero gap”.

3.4.2 Construção da curva de calibração

As curvas de calibração para os corantes Cibacrom Marinho F-4G[®] e Laranja Cassafix CA-2R[®] foram levantados a partir dos valores de absorbância máximos na região do visível localizados em 485 e 600 nm, respectivamente, em função da

concentração. Calculou-se o coeficiente aparente de absorvidade, ϵ , de cada corante a partir do coeficiente angular das curvas de calibração.

3.4.3 Preparo dos efluentes têxteis simulados

Os efluentes têxteis simulados foram preparados adicionando-se o corante têxtil em água destilada ($6 \mu\text{S}$) apenas, cobrindo o intervalo de concentração de 50 a 150 mg dm^{-3} , utilizando volumes de 2 litros.

3.4.4 Eletrólise dos efluentes têxteis simulados

Os efluentes têxteis simulados em diferentes concentrações (50, 100 e 150 ppm) foram tratados por eletrólise exaustiva durante um intervalo de tempo de 210 min (3,5h) sob aplicação constante de 3A de corrente empregando-se uma fonte de tensão da TECTROL[®] modelo TCA 10 (Figura 3.15) em temperatura ambiente ($\sim 22 \text{ }^\circ\text{C}$) controlada, sendo utilizado em cada ensaio de eletrólise, 2 litros de efluente têxtil simulado. A Figura 3.11 mostra uma ilustração esquemática do MEA, tendo em destaque as reações que ocorrem especificamente na superfície dos dois eletrodos.

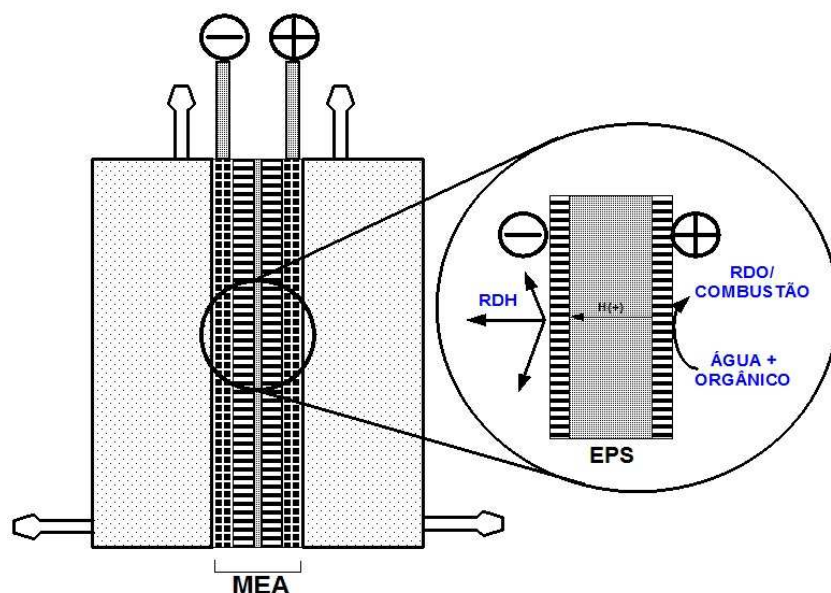


Figura 3.11 - Esquema representativo do Reator e dos processos eletródicos elementares que ocorrem no conjunto eletrodo-membrana (MEA) em “zero-gap”.

3.4.5 Caracterização físico-química das amostras de efluentes têxteis tratados

3.4.5.1 Análise espectrofotométrica

Alíquotas do efluente tratado foram retiradas em tempos pré-estabelecidos (tempo de amostragem de 15 minutos) a partir de uma torneira localizada no frasco reservatório. A descoloração das amostras foi analisada espectrofotometricamente no comprimento de onda de absorção máxima (λ_{\max}), na região do visível, em função do tempo de reação empregando-se um espectrofotômetro UV-VIS da ANALYTIJKJENA[®] modelo SPECORD 210 (Figura 2.12) munido de cubeta de quartzo de caminho ótico de 1,0 cm.



Figura 3.12 - Espectrofotômetro UV-VIS da ANALYTIJKJENA[®] modelo SPECORD 210 utilizado nas análises das amostras dos efluentes têxteis tratados.

3.4.5.2 Análise da condutividade

As amostras dos efluentes tiveram suas condutividades avaliadas empregando-se um condutivímetro da LUTRON[®] modelo CD-4303 (Figura 3.13) previamente calibrado com solução padrão de 14,1 mS.



Figura 3.13 - Condutivímetro da LUTRON[®] modelo CD-4303 utilizados nas análises das amostras dos efluentes têxteis tratados.

3.4.5.3 Análise do pH

Medidas do pH das amostras dos efluentes foram realizadas empregando-se um pHmetro da BEL[®] (Figura 3.14) munido de um eletrodo de pH combinado previamente calibrado com soluções tampão de pH 4,0 e 6,7.



Figura 3.14 - pHmetro modelo W3B da BEL[®] Engineering utilizado nas análises das amostras dos efluentes têxteis tratados.

3.4.6 Investigação do tempo de indução e do tempo de vida útil do MEA

Com a finalidade de se avaliar o tempo de indução apresentado pelo MEA foi analisado a variação inicial do potencial (30 minutos iniciais) ao aplicar-se uma corrente constante de 150 mA cm^{-2} , tendo-se a eletrólise da água como processo eletroquímico modelo. Na investigação do tempo de vida útil apresentado pelo MEA, foi efetuado um estudo cronopotenciométrico aplicando-se uma corrente constante de 150 mA cm^{-2} tendo-se a eletrólise dos efluentes têxteis simulados como processo eletroquímico modelo. Ambos os estudos foram realizados empregando-se uma fonte de tensão da TECTROL modelo TCA 10, que é mostrada na Figura 3.15.



Figura 3.15 - Fonte de tensão da TECTROL® modelo TCA 10 (100A/15V) utilizada na realização dos experimentos de eletrólise dos efluentes têxteis simulados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Desempenho hidráulico do reator eletroquímico

A partir dos dados sobre a geometria dos canais do reator eletroquímico do tipo filtro-prensa obteve-se os parâmetros hidráulicos ideais (teóricos) para o compartimento anódico, que são apresentados na tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Parâmetros teóricos calculados com base na geometria dos canais, onde G é o fluxo do fluido, v é a velocidade linear do fluido, τ é o tempo de residência do fluido e s é a taxa de renovação do fluido no MEA.

$G / \text{mL s}^{-1}$	$v / \text{cm s}^{-1}$	τ / s	s / min^{-1}
4,17	16,64	50,40	1,19
8,33	33,30	25,20	2,38
12,5	50,00	16,80	3,57

Os cálculos, baseados na geometria característica do compartimento anódico, obtidos por meio da equação (3), Número de Reynolds (Re), revelaram que o regime do fluxo é turbulento, $Re > 3000$.

$$Re = \frac{v \cdot l}{\nu} \quad (3)$$

onde: v é a velocidade linear do fluido, l é a espessura dos canais por onde o fluido percorre e ν a viscosidade cinemática da fluido.

Para construção de uma curva RTD é necessário normalizar a curva experimental C vs. t à unidade, de modo que,

$$\int_0^{\infty} E \cdot dt = 1 \quad (4)$$

A área sob a curva experimental C vs. t , onde C é a concentração do corante, é,

$$A = \int_0^{\infty} C_{(t)} \cdot dt \quad (5)$$

A equação (5) pode ser escrita da seguinte forma,

$$A \cong \sum_i (C_i \cdot \Delta t_i) \quad (6)$$

O parâmetro normalizado E pode ser escrito da seguinte forma,

$$E_{(t)} = \frac{C_i}{A} \quad (7)$$

E portanto, a equação (7) pode ser escrita da seguinte forma,

$$E_{(t)} = \frac{Abs_{(i)}}{\sum (Abs_{(i)} \cdot t_{(i)})} \quad (8)$$

A partir da equação (8) a curva RTD representativa da dispersão do fluido no compartimento anódico em decorrência da aplicação da perturbação do tipo pulso foi obtida em diferentes fluxos (Figura 4.1).

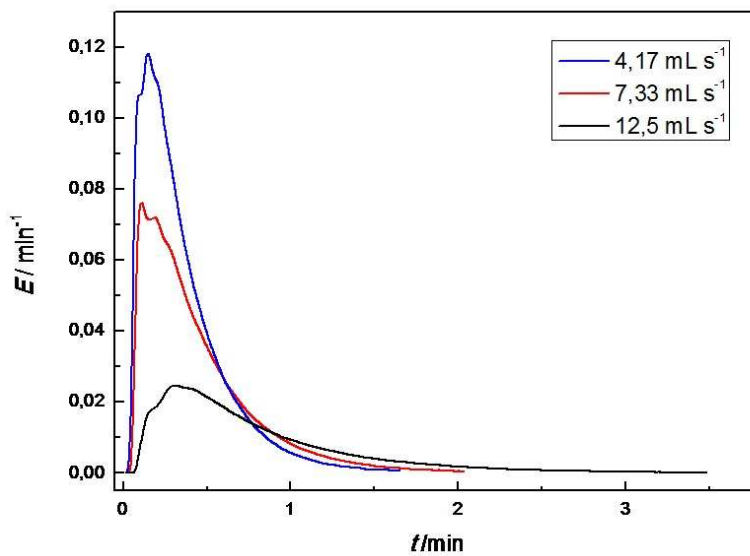


Figura 4.1 - Curvas RTD experimentais para o compartimento anódico em diferentes fluxos.

O comportamento do escoamento do fluido no MEA (compartimento anódico), analisado pela curva RTD (Figura 4.1), é caracterizado por uma junção do escoamento do tipo pistonado e do tipo mistura perfeita com a presença de múltiplos picos, conferindo, portanto, um escoamento de caráter complexo. Para obtenção dos valores do Tempo de Retenção Hidráulico Médio (*TRHM*), que são os valores experimentais das diferentes populações de fluido, foi construído o gráfico da derivada da absorbância em função do tempo, como mostrado na Figura 4.2. Os valores de *TRHM* obtidos via diferenciação gráfica da curva RTD, são apresentados na tabela 4.2.

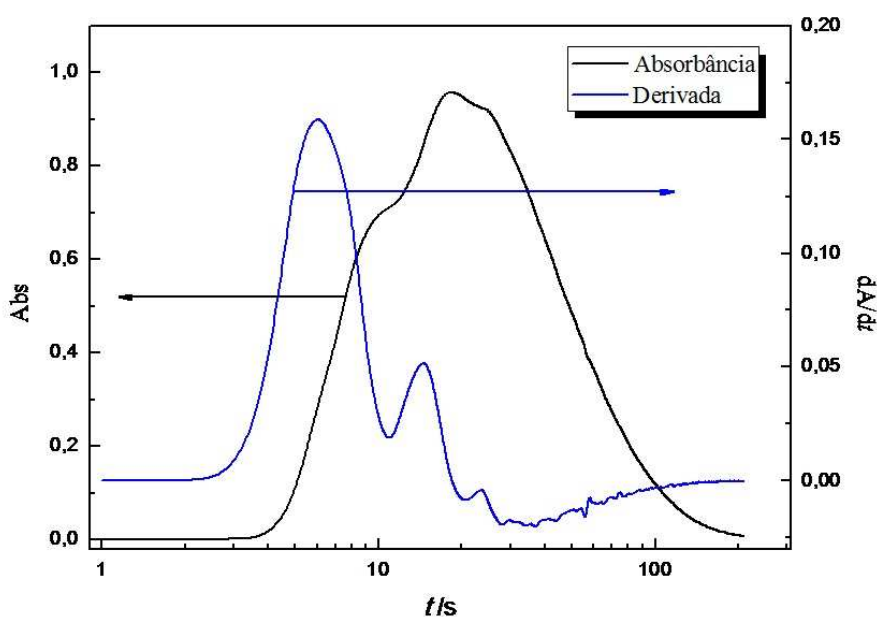


Figura 4.2 - Diferenciação gráfica da curva RTD experimental, em escala logarítmica, do compartimento anódico do reator eletroquímico. $G = 4,17 \text{ mL s}^{-1}$.

Tabela 4.2 - Tempo de Retenção Hidráulico Médio para as diferentes populações de fluido, devido a existência de zonas de recirculação distintas no interior do reator eletroquímico.

$G / \text{mL s}^{-1}$	$\langle t \rangle_1 / \text{s}$	$\langle t \rangle_2 / \text{s}$	$\langle t \rangle_3 / \text{s}$
4,17	8,1	17,3	25,8
8,33	6,8	12,9	18,4
12,5	4,2	8,8	12,9

Compartimento anódico.

Os valores do Tempo de Retenção Modal Médio (*TRMM*), valores experimentais, e os valores do Tempo de Residência (*TR*), valores ideais, calculados pelas equações (9) e (10) respectivamente, são apresentados na tabela 4.3.

$$\langle t \rangle \cong \frac{\sum_i (t_i \cdot Abs_i)}{\sum_i (Abs_i)} \quad (9)$$

$$\tau = \frac{V_R}{G} \quad (10)$$

Tabela 4.3 - Tempo de Retenção Modal Médio e Tempo de Residência do fluido em diferentes fluxos calculado a partir das equações (4) e (5).

$G / \text{mL s}^{-1}$	$\langle t \rangle / \text{s}$	τ / s
4,17	51,50	50,40
8,33	26,53	25,20
12,5	21,11	16,80

Compartimento anódico.

Analisando a relação dos valores de $\langle t \rangle$ (*TRMM*) e de τ (*TR*), verifica-se que os valores experimentais são próximos dos valores ideais, concluindo, portanto, que a taxa de renovação média do fluido no MEA é bastante efetiva. Ou seja, estes dados revelam que a presença de caminhos preferenciais e, ou de zonas de estagnação não constituem um processo majoritário frente ao transporte do fluido nas zonas circunvizinhas ao eletrodo poroso.

Verifica-se por meio da análise dos valores do Índice do Tempo de Retenção Modal Médio (*ITRMM*) em diferentes fluxos, descrito pela seguinte equação,

$$ITRMM \equiv \frac{\langle t \rangle}{\tau}, \quad (11)$$

onde há dois casos limites: (i) $ITRMM = 1$ (Pistonado);

(ii) $ITRMM = 0$ (Mistura Perfeita);

que quando menor a velocidade do escoamento do fluido, melhor comportado é o seu escoamento, pois o valor de $ITRMM$ se aproxima da unidade.

4.2 Desempenho eletroquímico

4.2.1 Comportamento espectrofotométrico dos corantes em fase aquosa

Os espectros de absorção dos azocorantes foram analisados para se obter o comprimento de onda na região do visível em que fornece máxima absorção (Figura 21). A Figura 4.3 mostra os espectros dos corantes Cibacron Marinho F-4G[®] e Laranja Cassafix CA-2R[®] cujos valores de absorbância máxima na região do visível estão localizados em λ_{\max} 600 e 485 nm, respectivamente.

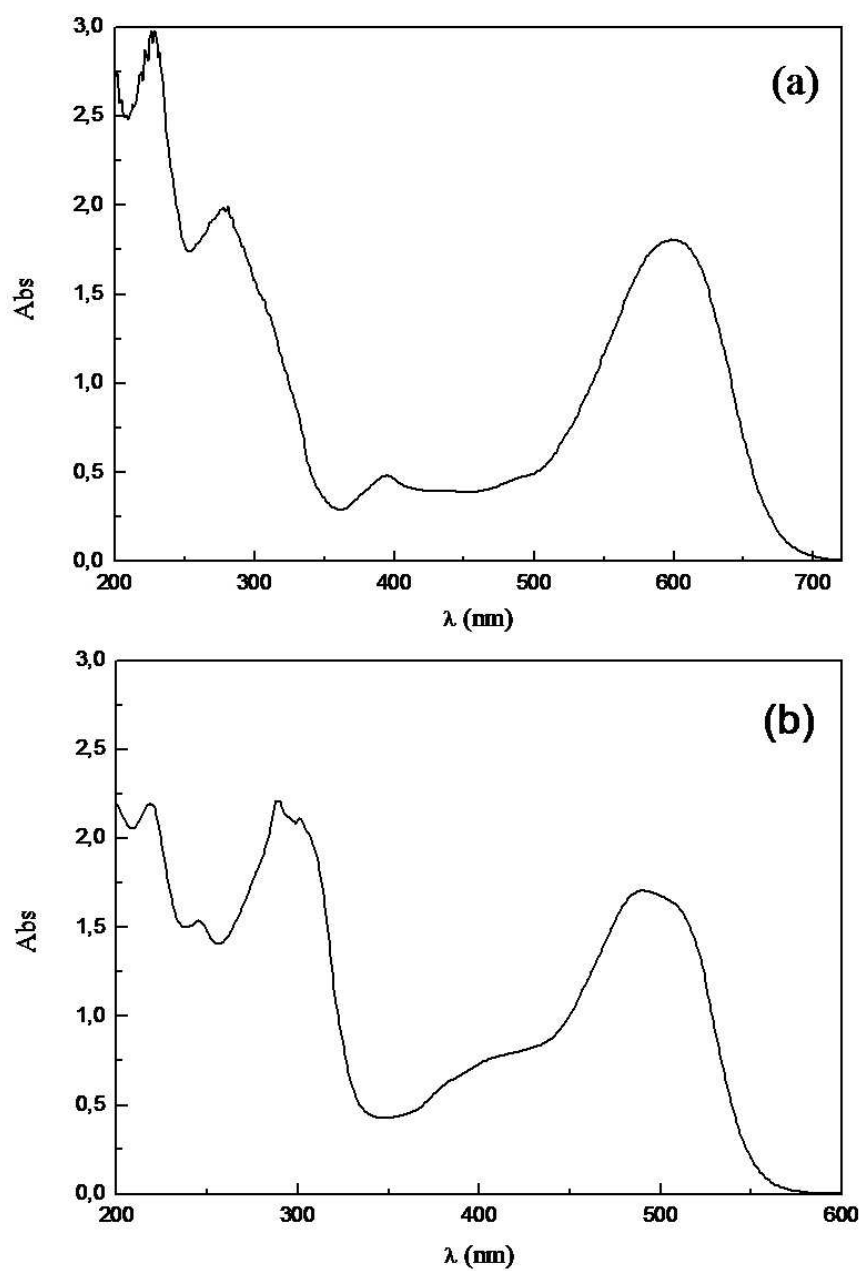


Figura 4.3 - Espectros dos corantes têxteis do tipo AZO utilizados na caracterização do desempenho eletroquímico do reator filtro-prensa. (a) Cibacron Marinho F-4G[®] e (b) Laranja Cassafix CA-2R[®].

A partir dos valores de λ_{\max} de cada corante têxtil, construiu-se as curvas de calibração *Absorbância* em função da *concentração*, *Abs vs. [C]* (Figura 4.4).

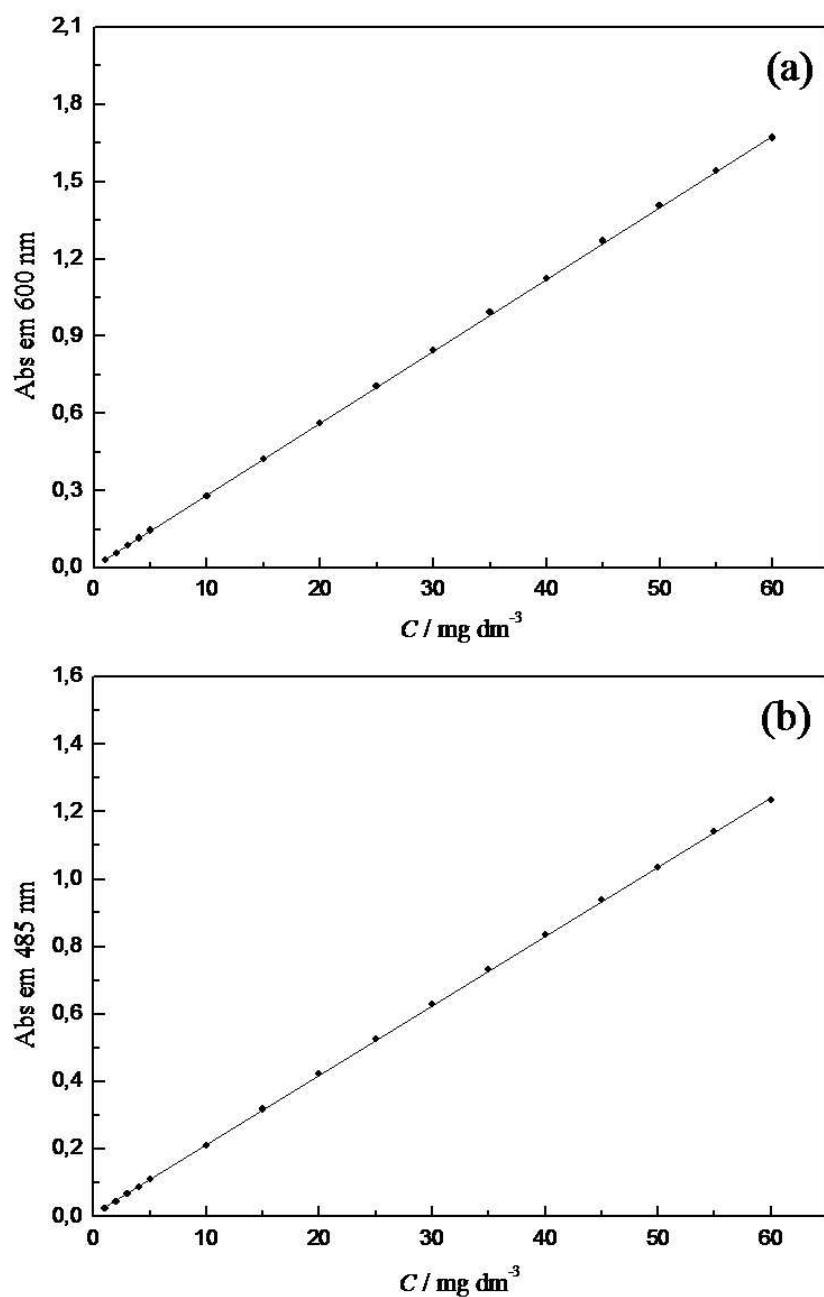


Figura 4.4 - Curva de calibração dos corantes (a) Cibacron Marinho F-4G[®] e (b) Laranja Cassafix CA-2R[®].

A partir dos coeficientes angulares no domínio linear das curvas Abs vs. [C], calculou-se os valores de 0,02063 e 0,02829 cm⁻¹ mg⁻¹ dm³ para a absorvidade máxima aparente, ϵ , dos corantes Cibacrom Marinho F-4G[®] e Laranja Cassafix CA-2R[®], respectivamente.

4.2.2 Estudo da cinética de descoloração dos efluentes têxteis simulados

É verificado que a constante cinética referente a descoloração de soluções contendo corantes têxteis é caracterizada por uma dependência de k_{obs} , onde o processo de descoloração que ocorre no interior do MEA é limitado pelo transporte de massa na estrutura porosa, portanto $k_{obs} \propto k_{TM}$. Isto é evidenciado pelo perfil linear da cinética de descoloração o que caracteriza um processo de eletrólise em regime difusional (regime linear) que é mostrado na Figura 4.5.

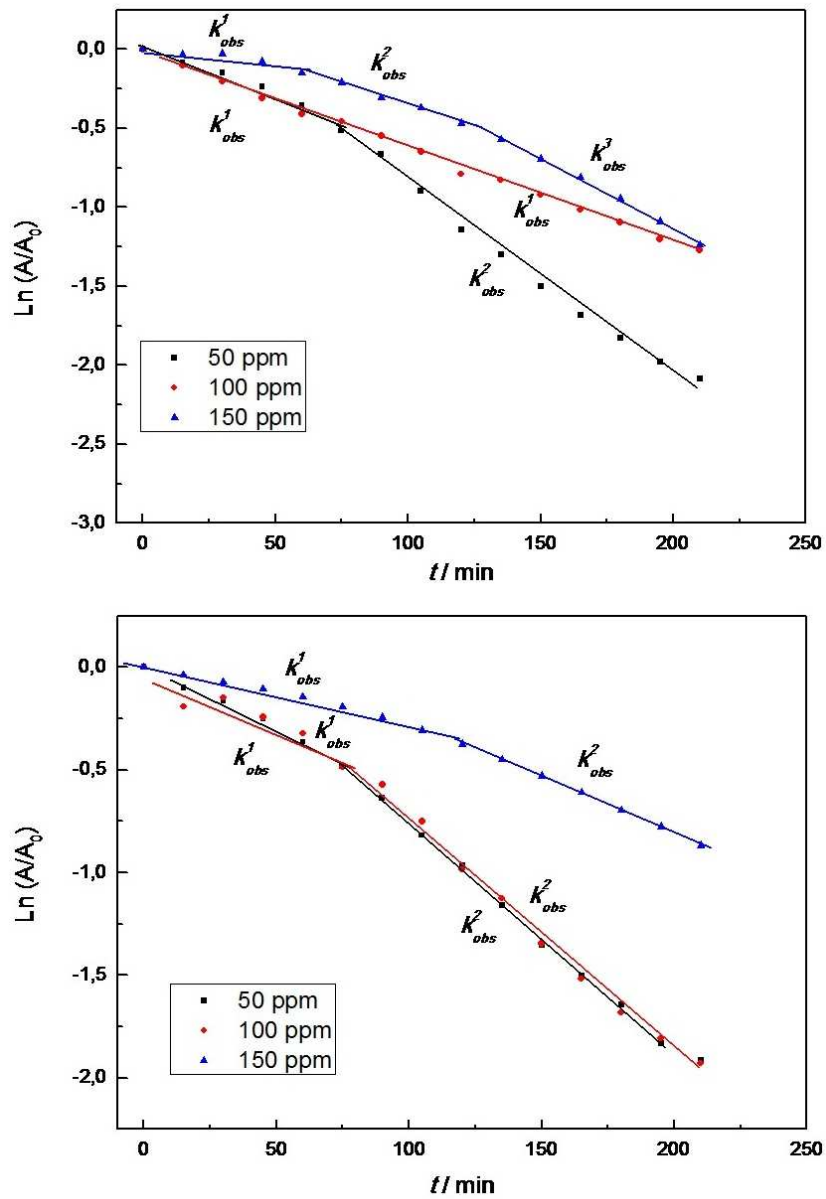


Figura 4.5 - Perfil de pseudo-primeira ordem referente a cinética de descoloração dos corantes (a) Cibacron Marinho F-4G[®] e (b) Laranja Cassafix CA-2R[®]. $j = 36 \text{ mA cm}^{-2}$. $G = 7,33 \text{ mL s}^{-1}$. $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$.

A existência de mais de uma constante cinética indica que a remoção dos grupos cromóforos é complexa, pois depende de: (i) tempo de eletrólise; (ii) tipo de corante e (iii) da concentração.

Tendo em vista que $k_{TM} \propto k_{obs}$, pode-se inferir que o coeficiente de transporte de massa no interior do MEA é pouco influenciado pelo tipo de corante.

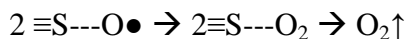
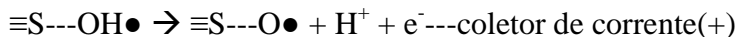
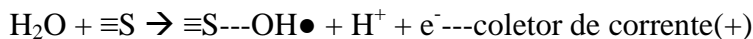
Os valores das constantes cinéticas de descoloração dos corantes têxteis em diferentes concentrações são resumidos na Tabela 4.4. O constante desprendimento de oxigênio gerado no interior do MEA gera uma agitação no efluente que está adjacente à superfície do eletrodo que conseqüentemente leva a diminuição da camada difusional e que por sua vez eleva o coeficiente de transporte de massa das moléculas do corante ao sítio reativo que se encontra na região de triplo contato, eletrodo/membrana/efluente. O fato de k_{TM} diminuir com o aumento de C pode ser correlacionado com esta turbulência no interior do MEA provocada pela maior competitividade da RDO em baixas concentrações.

Tabela 4.4 - Principais valores das constantes cinéticas de descoloração dos corantes Cibacron Marinho F-4G[®] e Laranja Cassafix CA-2R[®].

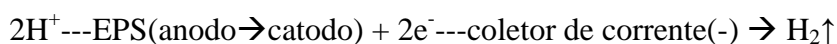
C / ppm	Cibacron Marinho F4G[®]			Laranja Cassafix CA-2R[®]		
	$K_{obs 1} /$ min^{-1}	$K_{obs 2} /$ min^{-1}	$K_{obs 3} /$ min^{-1}	$K_{obs 1} /$ min^{-1}	$K_{obs 2} /$ min^{-1}	$K_{obs 3} /$ min^{-1}
50	0,006	0,012	-	0,006	0,011	-
100	0,006	-	-	0,006	0,012	-
150	0,002	0,006	0,009	0,003	0,005	-

Os processos anódico e catódico podem ser descritos pelo seguinte esquema do mecanismo proposto:

PROCESSO ANÓDICO:



PROCESSO CATÓDICO:



onde: $\equiv\text{S}$ representa um sítio ativo na interface EDF/H₂O/EPS, EPS representa o eletrólito polimérico sólido, EDF representa o eletrodo difusor de fluido, e R é um composto orgânico recalcitrante qualquer sendo oxidado (corante do tipo AZO).

O processo anódico é caracterizado pela competição da reação de desprendimento de oxigênio (RDO) e a reação de oxidação do composto R. Na RDO o radical hidroxila formado na interface SPE/ED dá origem ao oxigênio atômico que leva a formação de oxigênio molecular quando outro oxigênio atômico é formado, e portanto, não contribui na degradação do corante. Na reação de oxidação do composto R o radical hidroxila formado na interface EPS/EDF combina com o composto alvo, levando, portanto, a sua oxidação, o que consiste na reação de interesse.

O processo catódico é caracterizado pela reação de desprendimento de hidrogênio (RDH), que segundo a literatura, ocorre com uma eficiência (Φ_{RDH}) de aproximadamente 100% para concentrações menores que 10 g dm⁻³ de corantes têxteis do tipo AZO e catodos com bom desempenho para a RDH.

4.2.3 Investigação da condutividade das amostras dos efluentes têxteis tratados

Tabela 4.5 - Condutividade iônica média das soluções de corante em $t = 0$ e após o tratamento no reator em condição de “zero-gap”.

C/ppm	Cibacron Marinho F-4G [®]		Laranja Cassafix CA-2R [®]	
	$\delta / \mu\text{S}$		$\delta / \mu\text{S}$	
	$t = 0$	$t = 3,5\text{h}$	$t = 0$	$t = 3,5 \text{ h}$
50	21,1	73,4	50,3	125,9
100	23,3	30,1	58,7	118,6
150	42,0	81,6	75,4	93,0

Os dados apresentados pela Tabela 4.5 revelam que o reator eletroquímico opera eficientemente em baixos valores de condutividade do efluente, não necessitando portanto, da adição de um eletrólito suporte convencional. Isto se torna uma grande vantagem frente aos reatores eletroquímicos convencionais, pois se elimina a possibilidade da geração de subprodutos indesejáveis advindos dos íons livres em solução do eletrólito convencional. Subprodutos estes que poderiam ter natureza tóxica, ou até mesmo agressiva, o que poderia levar a uma diminuição do tempo de vida útil do MEA, bem como de todo o sistema eletroquímico.

4.2.4 Investigação do pH das amostras os efluentes têxteis tratados

O pH das amostras tratadas sofrem variações a medida que decorre o tempo de eletrólise (Tabela 4.6).

Tabela 4.6 - Valor de pH das soluções de corante antes e após o tratamento no reator em condição de “zero-gap”.

C / ppm	Cibacron Marinho F-4G [®]		Laranja Cassafix CA-2R [®]	
	pH		pH	
	Inicial	Final	Inicial	Final
50	6,33	4,00	4,57	3,55
100	6,47	3,53	5,32	3,82
150	6,65	4,14	5,89	4,21

Sabendo-se que os efluentes têxteis tratados são compostos apenas por água destilada e corante têxtil, e, visto que o pH decai com o tempo de tratamento eletroquímico, concluí-se que as espécies resultantes das fragmentações das moléculas dos corantes possuem um carácter mais ácido do que as moléculas originais. Contudo, o pH dos efluentes têxteis tratados não atingem valores que poderiam danificar o MEA.

Uma das propostas do presente reator eletroquímico é operar eficientemente no processo de degradação de poluentes recalcitrantes sem ter a necessidade de se adicionar substâncias para acidificar ou basificar o meio, evitando assim, o indesejável desgaste dos materiais que compõem o MEA, ou até mesmo dos materiais que compõem o sistema de tratamento.

4.2.5 Tempo de indução e vida útil do MEA

A análise dos dados da dependência transiente do potencial do reator (U) em condições galvanostáticas (Figura 4.6) revelou que o conjunto MEA recém-preparado apresenta um tempo de indução de aproximadamente 8 minutos. Estes dados indicam

que as zonas reacionais formadas na região do triplo contato (eletrodo/EPS/água) passam por um processo de “organização estrutural”. Esta proposta foi evidenciada após a abertura do MEA, onde foi verificada uma impregnação do material eletródico constituinte do anodo na superfície do EPS; após esta etapa de impregnação o tempo de indução do reator diminuiu para 2 min.

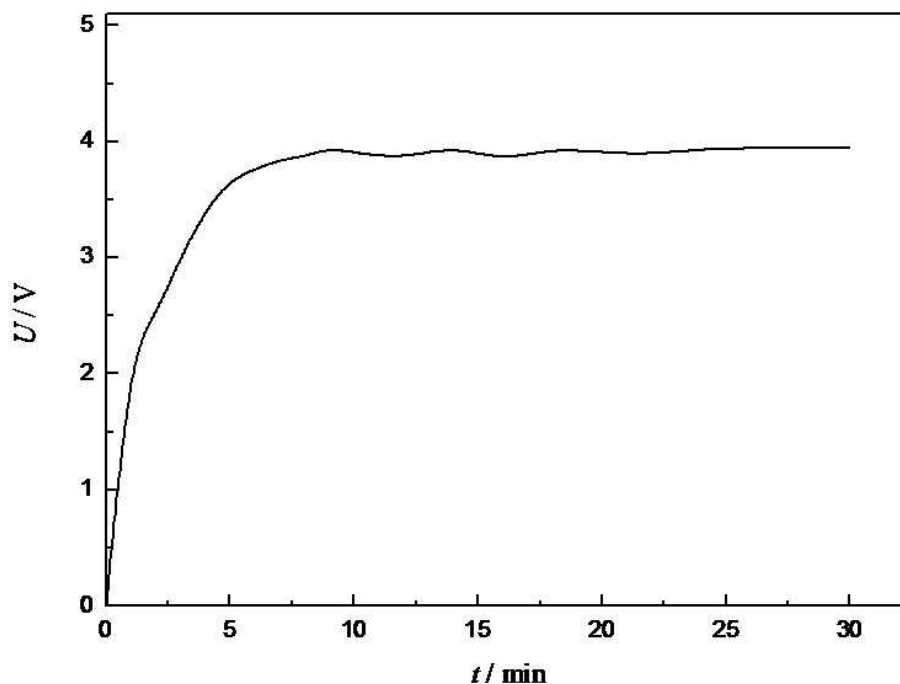


Figura 4.6 - Transiente do potencial do reator durante a polarização galvanostática. $j = 36 \text{ mA cm}^{-2}$. $G = 7,33 \text{ mL s}^{-1}$. $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$.

A durabilidade do MEA é caracterizada por uma curva cronopotenciométrica (Figura 4.7) em que as oscilações são devidas, majoritariamente, ao fato de os vários experimentos serem realizados de modo não contínuo. Portanto, o fato de ligar/desligar o reator ocasiona na geração de algumas oscilações no potencial, sem, no entanto, causar implicações no seu uso. Em um intervalo de tempo de 14 horas de eletrólise de efluentes têxteis simulados foi evidenciado que não houve degradação do catalisador, visto que este é degradado em potencial superior a 10 V.

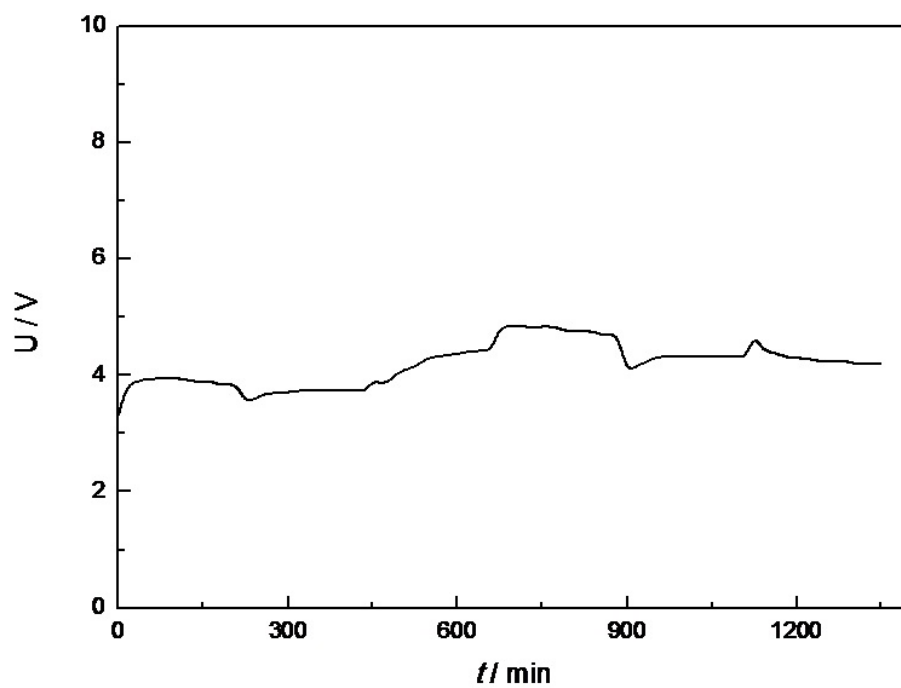


Figura 4.7 - Tempo de vida útil do MEA desenvolvido e utilizado nos ensaios de combustão eletroquímica de corantes têxteis do tipo AZO. $j = 36 \text{ mA cm}^{-2}$. $G = 7,33 \text{ mL s}^{-1}$. $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$.

5 CONCLUSÕES

Os estudos apresentados revelaram que o reator eletroquímico desenvolvido visando o tratamento de água e de efluentes, o qual é baseado no emprego de eletrodos difusores em condição de “zero-gap”, apresenta um bom desempenho hidrodinâmico frente ao modelo de escoamento pistonado.

A análise das curvas cinéticas revelou que o processo eletroquímico de degradação dos corantes têxteis do tipo AZO é limitado pelo transporte de massa no interior do MEA.

Foi verificado que o processo de descoloração ocorre em intervalo de tempo apreciável, sem, no entanto, resultar na mineralização das moléculas dos corantes têxteis.

O reator desenvolvido do tipo MEA opera com valores de potência compatíveis quando comparado a outros sistemas onde a descoloração é conduzida em meio eletrolítico convencional.

Estudos envolvendo o tempo de indução mostram que o conjunto MEA recém-preparado atinge um estado pseudo-estacionário em um intervalo de tempo relativamente curto (aproximadamente 8 minutos) e após a etapa de impregnação do material eletródico o tempo necessário para aquisição desta estabilidade diminui bastante.

O Estudo do tempo de vida útil do reator eletroquímico revelou que o MEA bem como o catalisador possui grande estabilidade, visto que não foi observado sua decomposição em um intervalo de tempo de uso considerável (14 horas).

Os estudos do presente reator desenvolvido o indicam como uma alternativa promissora para tratamento de águas contendo poluentes emergentes, necessitando ainda de alguns estudos para completa caracterização do mesmo.

REFERÊNCIAS

- (1) KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**. v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.
- (2) GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**. v. 23, n. 1, p. 71-18, 2000.
- (3) ALCANTARA, M. R.; DALTIM, D. A Química do processamento têxtil. **Química Nova**. v. 19, n. 3, p. 320-330, 2006.
- (4) WALSH, F. C. Electrochemical technology for environmental treatment and clean energy conversion. **Pure and Applied Chemistry**. v. 73, n. 12, p. 1819-1837, 2001.
- (5) SCOTT, K. **Electrochemical Processes for Clean Technology**. 1nd Edition. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1995.
- (6) PLETCHER, D.; WALSH, F. C. **Industrial Electrochemistry**, 2nd Edition. Chapman and Hall: London, UK, 1990.
- (7) WENDT, H.; KREYSA, G. **Electrochemical Engineering**. 1nd Edition. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 1999.
- (8) STUCKI, S. et al. H.. In Situ Production of Ozone in Water Using a Membranel Electrolyzer. **Journal of the Electrochemical Society**. v. 132, n. 2, p. 367-371, 1985.
- (9) STUCKI, S. et al. Performance of a pressurized electrochemical ozone generator. **Journal of Applied Electrochemistry**. v. 17, n. 4, p. 773-778, 1987.
- (10) TATAPUDI, P.; FENTON, J. M.. **Environmental Oriented Electrochemistry**. Sequeira, C. A. C., Amsterdam: Elsevier, 1994.
- (11) MCKENZIE, K. S. et. al. **Food and Chemical Toxicology**. v. 35, n. 8, p. 807- 820.
- (12) HAN, SANG-DO. et. al. Electrochemical generation of ozone using solid polymer electrolyte – State of the art. **Indian Journal Chemistry**. v. 43A, n. 8, p. 1599-1614, 2004.
- (13) ONDA, K. et. al. Improving Characteristics of Ozone Water Production with Multilayer Electrodes and Operating Conditions in a Polymer Electrolyte Water Electrolysis Cell. **Journal Electrochemical Society**. v.152, n. 10, p. D177-D183, 2005.

- (14) MAURITZ, K. A.; MOORE, R. B. State of Understanding of Nafion. **Chemical Reviews**. v. 104, n. 10, p. 4535-4586, 2004.
- (15) DA SILVA, L. M. et. al. Electrochemistry and green chemical processes: electrochemical ozone production. **Química Nova**. v. 26, n. 6, p. 880-888, 2003.
- (16) FOLLER, P. C.; TOBIAS, W. The Anodic Evolution of Ozone. **Journal Electrochemical Society**. v. 129, n. 3, p. 506-515, 1982.
- (17) FOLLER, P. C.; KELSALL, G. H. Ozone generation via the electrolysis of fluoboric acid using glassy carbon anodes and air depolarized cathodes. **Journal of Applied Electrochemistry**. v. 23, n.10, p. 996-1010, 1993.
- (18) POURBAIX, M. **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions**, Texas: Nace, 1977.
- (19) SUNDMACHER, K.; et. al. **Solid electrolyte membrane reactors: Status and trends** **Catalysis Today**. v. 104, n. 2, p. 185-199, 2005.
- (20) HOORMANN, D.; KUBON. et. al. Analysis and minimization of cell voltage in electro-organic syntheses using the solid polymer electrolyte technology. **Journal Electroanalytical Chemistry**. v. 507, n. 2, p. 215-225, 2001.
- (21) LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**. São Paulo: Edgard, 2000.
- (22) DA SILVA, L. M. et al. Characterization of an electrochemical reactor for the ozone production in electrolyte-free water. **Journal of Applied Electrochemistry**. v. 40, n. 4, p. 885-864 , 2010.

AUTORIZAÇÃO

Não autorizo a reprodução e/ou divulgação total ou parcial do presente trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, desde que citada a fonte.

Ismael Carneiro Gonçalves

ismaelcarneiro@hotmail.com

Universidade Federal dos vales do Jequitinhonha e Mucuri

Campus JK - Rodovia MGT 367 – Km 583, Nº 5000

Bairro Alto da Jacuba – CEP 39100-000 Diamantina/MG