

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**EVELINE MARTINS MATTIUSI**

**ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DE UM REATOR ELETROQUÍMICO DE LEITO  
POROSO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS CONTAMINADOS POR  
SULFETO DE HIDROGÊNIO**

**CURITIBA**

**2012**

**EVELINE MARTINS MATTIUSI**

**ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DE UM REATOR ELETROQUÍMICO DE LEITO  
POROSO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS CONTAMINADOS POR  
SULFETO DE HIDROGÊNIO**

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutora em Engenharia Mecânica do Curso de Doutorado em Engenharia mecânica da Universidade Federal do Paraná, na área de concentração Fenômenos de Transporte e Mecânica dos Sólidos.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria José Jerônimo de Santana Ponte

Co-orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte

**CURITIBA**

**2012**

# TERMO DE APROVAÇÃO

EVELINE MARTINS MATTIUSI

## ESTUDO DE UMA CORRELAÇÃO PARA O COMPORTAMENTO DE REATORES ELETROQUÍMICOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTAMINADOS POR SULFETO DE HIDROGÊNIO

Tese aprovada como requisito parcial à obtenção de grau de Doutora em Engenharia Mecânica, área de concentração Fenômenos de Transporte e Mecânica dos Sólidos, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Cesar Vitorio Franco  
Universidade Federal de Santa Catarina  
Examinador externo

Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli  
Universidade Estadual de Campinas  
Examinador externo

Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto  
Universidade Federal do Paraná  
Examinador externo

Dr<sup>a</sup>. Nice Mika Sakamoto Kaminari  
Universidade Federal do Paraná  
Examinadora externa

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria José Jerônimo de Santana Ponte  
Universidade Federal do Paraná  
Presidente

Curitiba, 21 de setembro de 2012.

Ao Adriano, meu esposo e aos meus pais

José Augusto e Maria Aparecida.

Por todo o amor, por quem sou e por tudo que alcancei.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pela vida, benção e proteção.

Aos Professores Maria José Jerônimo de Santana Ponte e Haroldo de Araújo Ponte, pela orientação, incentivo e confiança.

A Luciana, a Nice e a todos os amigos do Grupo de Eletroquímica Aplicada, pela amizade, companheirismo e colaboração na realização deste trabalho.

A Jéssica, bolsista de iniciação científica, pela ajuda na realização dos ensaios experimentais.

A Agência Nacional do Petróleo (ANP) e a Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH – ANP/MCT (PRH 24 – UFPR) pelo apoio Financeiro.

A DuPont do Brasil pelo fornecimento de amostras de membrana, essenciais ao desenvolvimento dos experimentos.

Aprender generosamente significa não aprender com egoísmo, buscando a aquisição de conhecimento para vaidade pessoal ou para vangloriar-se em um amanhã de triunfos exteriores, esquecendo que muito do aprendido foi ensinado para evitar sofrimento e permitir a passagem pelos trechos difíceis no longo caminho da vida.

Raumsol

## RESUMO

Devido o crescimento da demanda energética e rigidez das leis ambientais, companhias petrolíferas têm se preocupado cada vez mais em remover contaminantes durante o processamento de petróleo. Dos contaminantes presentes no petróleo, os compostos sulfurados estão em maior quantidade, inclusive nos efluentes provenientes da condensação de gases e vapores do processamento e correntes de águas ácidas. Neste tipo de efluente o enxofre apresenta-se, por exemplo, na forma de sulfeto de hidrogênio dissolvido ( $H_2S$ ), um gás altamente tóxico e responsável pela corrosão de equipamentos nas refinarias. Uma técnica de remoção do  $H_2S$  de efluentes trata-se da oxidação eletroquímica. A maior vantagem da eletroquímica deve-se ao fato do seu reagente principal, o elétron, ser um reagente limpo. Desse modo, o objetivo desse estudo é a aplicação de processos de oxidação eletroquímica para neutralização de  $H_2S$  em efluentes industriais. Porém, na realização dos testes é utilizada uma solução sintética e o primeiro passo do estudo são as voltametrias obtidas do registro das curvas de corrente *versus* potencial. Das voltametrias é possível determinar o potencial necessário a ser aplicado no reator para ocorrer a oxidação e verificar se a reação está controlada por transporte de massa ou transferência de carga. O segundo passo do estudo consiste nos testes em reator eletroquímico de bancada, de configuração perpendicular e leito poroso composto por carbono vítreo reticulado. O processo de oxidação eletroquímica é direto e controlado potenciostaticamente para evitar reações paralelas. Através da oxidação eletroquímica, o sulfeto dissociado foi oxidado a sulfato e tiosulfato, produtos de valor comercial, empregados em outros processos industriais, de modo que, nas condições de operação do reator, o produto principal trata-se do tiosulfato. Da análise dos perfis de concentração de sulfeto, sulfato e tiosulfato, e dos perfis de potencial e corrente aplicados, foi possível construir figuras de mérito e avaliar o desempenho do reator eletroquímico quando submetido a diferentes condições hidrodinâmicas, pela variação da vazão, e de sobrepotencial, pela variação da distância entre os eletrodos no reator. As figuras de mérito indicam que a melhor condição para formação de tiosulfato ocorreu na menor vazão utilizada ( $1,05 Lh^{-1}$ ) e na maior distância entre os eletrodos ( $60 mm$ ). Além das figuras de mérito, também foi possível a obtenção de uma correlação entre números adimensionais, que indica quais etapas da oxidação de sulfeto podem ser controladas por transporte de massa.

Palavras-chave: Sulfeto de hidrogênio. Oxidação eletroquímica. Efluentes industriais.

## ABSTRACT

Due to the growth of energy demand and stiff environmental laws, oil companies are concerned about the removal of contaminants during the processing of petroleum. Among the contaminants in the oil, sulfur compounds are in larger quantities, even in the effluent from the condensation of gases and vapors of processing and sour water stream. In this kind of wastewater, the sulfur is presented as dissolved hydrogen sulfide ( $H_2S$ ), a highly toxic gas and responsible for equipment corrosion in refineries. The electrochemical oxidation is a technique to remove  $H_2S$  of wastewater. The greater advantage of the electrochemical technique occurs because its principal reagent, the electron, is a clean reagent. The aim of this study is the application of electrochemical oxidation processes for neutralizing  $H_2S$  in industrial wastewaters. However, in the tests, a synthetic solution was used and the first step of the study is the voltammetry curves obtained from the registries of current *versus* potential. Through the voltammetry it was possible to determine the potential to be applied in the reactor for oxidation occurs and verify that the reaction is controlled by mass transport or charge transfer. The second step of this study consists in testing with a laboratory electrochemical reactor of perpendicular configuration and porous bed of reticulated vitreous carbon. The direct electrochemical oxidation process was held at controlled potential to avoid side reactions. The sulfide dissociated was oxidized to sulfate and thiosulfate products of commercial value for other industrial processes. So that, in operation conditions of the reactor, the main product is the thiosulfate. The analysis of the concentration profiles of sulfide, sulfate and thiosulfate, and profiles of applied potential and current were done. Figures of merit were constructed to evaluate the performance of electrochemical reactor under different hydrodynamic conditions, by varying the flow rate, and overpotential, by varying the distance between the electrodes in the reactor. The figures of merit indicated that the best condition for the formation of thiosulfate occurred at the lowest flow rate used ( $1,05 Lh^{-1}$ ) and at a greater distance between the electrodes ( $60 mm$ ). A correlation between dimensionless numbers was also obtained, which indicates phases of sulfide oxidation can be controlled by mass transport.

Keywords: Hydrogen sulfide. Electrochemical oxidation. Industrial wastewaters.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – CICLO DO ENXOFRE (MARTINS e ANDRADE, 2002). .....	24
FIGURA 2 – PORCENTAGEM DE CONCENTRAÇÃO DAS ESPÉCIES $H_2S$ , $HS^-$ e $S^{2-}$ EM FUNÇÃO DO pH EM MEIO AQUOSO (adaptado de BOUCHER <i>apud</i> SILVA, 2007).....	26
FIGURA 3 – ESQUEMA DO PROCESSO DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA EM ELETRÓLISES NA CÉLULA CONTENDO MEMBRANA SELETIVA DE CÁTIOS COMO SEPARADOR (adaptado de PLETCHER e WALSH (1990)).....	30
FIGURA 4 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA DUPLA CAMADA ELÉTRICA NA SUPERFÍCIE DO ANODO: (A) DISTRIBUIÇÃO DE ÍONS E MOLÉCULAS DE SOLVENTE; (B) VARIAÇÃO DO POTENCIAL ELETROSTÁTICO COM A DISTÂNCIA (adaptado de Bard e Faulkner, 1990; BRETT, 1996).....	32
FIGURA 5 – CURVA DE CORRENTE EM FUNÇÃO DO POTENCIAL (adaptado de PLETCHER e WALSH, 1990).....	37
FIGURA 6 – TIPOS DE REATORES INDUSTRIAIS: (A) REATOR BATELADA; (B) REATOR TANQUE AGITADO CONTÍNUO (CSTR); (C) REATOR TUBULAR (PFR) (FOGLER, 2002).....	42
FIGURA 7 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA PARA A CONFIGURAÇÃO ENTRE FLUXO DE CORRENTE E ELETRÓLITO: (A) FLUXOS PARALELOS; (B) FLUXOS PERPENDICULARES (adaptado de SCOTT, 1995 <i>apud</i> KAMINARI, 2006) .....	44
FIGURA 8 – COMPORTAMENTO CINÉTICO DE UM REATOR BATELADA SIMPLES. (A) CONCENTRAÇÃO DO REAGENTE; (B) LOGARITMO DA CONCENTRAÇÃO DO REAGENTE; (C) EFICIÊNCIA DE CORRENTE (PLETCHER e WALSH, 1993). .....	51
FIGURA 9 – COMPORTAMENTO DE UMA REAÇÃO DE ORDEM VARIÁVEL (adaptado de LEVENSPIEL, 2000).....	52
FIGURA 10 – (A) ESQUEMA E (B) FOTO DO SISTEMA DE OBTENÇÃO DE SOLUÇÃO SINTÉTICA: (1) KITASSATO COM ÁGUA DEIONIZADA, (2) ULTRASSOM E KITASSATO COM CRISTAIS DE $Na_2S.9H_2O$ , (3) CÉLULA ELETROQUÍMICA; (C) CÉLULA ELETROQUÍMICA: (1) ELETRODO DE TRABALHO; (2) ELETRODO DE REFERÊNCIA; (3) ELETRODO AUXILIAR; (4) BORBULHADOR DE NITROGÊNIO.....	61

FIGURA 11 – SISTEMA DE OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA - (A) E (B) ESQUEMA E FOTO DO SISTEMA: (1) REATOR ELETROQUÍMICO; (1.1) CÂMARA ANÓDICA; (1.2) CÂMARA CATÓDICA; (1.3) MEMBRANA CATIONICA DuPont®; (2) RESERVATÓRIO ANÓDICO; (3) RESERVATÓRIO CATÓDICO; (4) MULTÍMETRO; (5) BOMBA PERISTÁLTICA; (6) FONTE; (7) RETIRADA DE AMOSTRA; (8) ENTRADA DE  $N_2$ ; (9) PHMETRO; (10) LAVADOR DE GASES; (C) FOTO DO REATOR ELETROQUÍMICO: (1) CÂMARA ANÓDICA; (2) CÂMARA CATÓDICA; (3) ELETRODO DE REFERÊNCIA ( $Ag/AgCl/KCl$  saturado); (4) ELETRODOS DE MOLIBDÊNIO..... 63

FIGURA 12 – COMPORTAMENTO DO FLUXO DENTRO DA CÉLULA ELETROQUÍMICA EM FUNÇÃO DA ROTAÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO: (A) SEM ROTAÇÃO; (B) 100 rpm; (C) 150 rpm; (D) 200 rpm; (E) 300 rpm; (F) 400 rpm ..... 67

FIGURA 13 - VOLTAMOGRAMAS DA SOLUÇÃO SINTÉTICA: (A) E (B)  $[S^{2-}] = 0,044 M$  E  $[NaCl] = 0,100 M$ ; (C) E (D)  $[S^{2-}] = 0,022 M$  E  $[NaCl] = 0,100 M$ ; (A) E (C) CORRENTE vs POTENCIAL EM DIFERENTES VELOCIDADES DE VARREDURA; (B) E (D) CORRENTE vs POTENCIAL A  $1 mVs^{-1}$  E EM DIFERENTES ROTAÇÕES DO ELETRODO DE TRABALHO..... 73

FIGURA 14 – TESTE DE LINEARIDADE PARA OS VOLTAMOGRAMAS DA SOLUÇÃO SINTÉTICA: (A) E (B)  $[S^{2-}] = 0,044 M$  E  $[NaCl] = 0,100 M$ ; (C) E (D)  $[S^{2-}] = 0,022 M$  E  $[NaCl] = 0,100 M$ ; (A) E (C)  $v^{1/2}$  vs  $I_p$ ; (B) E (D)  $v$  vs  $E_p$ ..... 75

FIGURA 15 – EXPERIMENTOS 1, 4 e 7 ( $Q_1 = 1,05 Lh^{-1}$ ): (A) E (B) POTENCIAL E CORRENTE APLICADOS AO SISTEMA; (C) POTENCIAL COM RELAÇÃO AOS ELETRODOS DE MOLIBDÊNIO NO TEMPO DE 8 HORAS..... 78

FIGURA 16 – EXPERIMENTOS 1, 4 e 7 ( $Q_1 = 1,05 Lh^{-1}$ ): (A) CONCENTRAÇÃO DE SULFETO ( $S^{2-}$ ); (B) CONCENTRAÇÃO DE SULFATO ( $SO_4^{2-}$ ); (C) CONCENTRAÇÃO DE TIOSSULFATO ( $S_2O_3^{2-}$ )..... 79

FIGURA 17 – FIGURAS DE MÉRITO PARA OS EXPERIMENTOS 1, 4 E 7 ( $Q_1 = 1,05 Lh^{-1}$ ): (A) CONVERSÃO; (B) EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA SULFATO ( $SO_4^{2-}$ ); (C) EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA TIOSSULFATO ( $S_2O_3^{2-}$ ); (D) CONSUMO ENERGÉTICO..... 81

FIGURA 18 – EXPERIMENTOS 2, 5 e 8 ( $Q_2 = 2,38 Lh^{-1}$ ): (A) E (B) POTENCIAL E CORRENTE APLICADOS AO SISTEMA; (C) POTENCIAL COM RELAÇÃO AOS ELETRODOS DE MOLIBDÊNIO NO TEMPO DE 8 HORAS..... 83

FIGURA 19 – EXPERIMENTOS 2, 5 e 8 ( $Q_2 = 2,38 Lh^{-1}$ ): (A) CONCENTRAÇÃO DE SULFETO ( $S^{2-}$ ) ; (B) CONCENTRAÇÃO DE SULFATO ( $SO_4^{2-}$ ) ; (C) CONCENTRAÇÃO DE TIOSSULFATO ( $S_2O_3^{2-}$ ) .	84
FIGURA 20 – FIGURAS DE MÉRITO PARA OS EXPERIMENTOS 2, 5 E 8 ( $Q_2 = 2,38 Lh^{-1}$ ) : (A) CONVERSÃO; (B) EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA SULFATO ( $SO_4^{2-}$ ); (C) EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA TIOSSULFATO ( $S_2O_3^{2-}$ ); (D) CONSUMO ENERGÉTICO.	85
FIGURA 21 – EXPERIMENTOS 3, 6 E 9 ( $Q_3 = 3,60 Lh^{-1}$ ) : (A) E (B) POTENCIAL E CORRENTE APLICADOS AO SISTEMA; (C) POTENCIAL COM RELAÇÃO AOS ELETRODOS DE MOLIBDÊNIO NO TEMPO DE 8 HORAS.	87
FIGURA 22 – EXPERIMENTOS 3, 6 E 9 ( $Q_3 = 3,60 Lh^{-1}$ ) : (A) CONCENTRAÇÃO DE SULFETO ( $S^{2-}$ ) ; (B) CONCENTRAÇÃO DE SULFATO ( $SO_4^{2-}$ ) ; (C) CONCENTRAÇÃO DE TIOSSULFATO ( $S_2O_3^{2-}$ ) .	89
FIGURA 23 – FIGURAS DE MÉRITO PARA OS EXPERIMENTOS 3, 6 E 9 ( $Q_3 = 3,60 Lh^{-1}$ ) : (A) CONVERSÃO; (B) EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA SULFATO ( $SO_4^{2-}$ ); (C) EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA TIOSSULFATO ( $S_2O_3^{2-}$ ); (D) CONSUMO ENERGÉTICO.	90
FIGURA 24 – GRÁFICO DO EFEITO DA DISTÂNCIA E DA VAZÃO NO RENDIMENTO DE TIOSSULFATO ( $S_2O_3^{2-}$ ) .	93
FIGURA 25 – PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE ENXOFRE ELEMENTAR ( $S$ ) ESTIMADO ATRAVÉS DA ANÁLISE INTEGRAL: (A) $Q_1 = 1,05 Lh^{-1}$ (EXPERIMENTOS 1, 4 E 7); (B) $Q_2 = 2,38 Lh^{-1}$ (EXPERIMENTOS 2, 5 E 8); (C) $Q_3 = 3,60 Lh^{-1}$ (EXPERIMENTOS 3, 6 E 9).	95
FIGURA 26 – CORRELAÇÃO DE SHERWOOD-REYNOLDS PARA 5 mm , 20 mm e 60 mm : (A) PARA CONSUMO DE SULFETO ( $S^{2-}$ ) ; (B) PARA FORMAÇÃO DE ENXOFRE ELEMENTAR ( $S$ ) ; (C) PARA FORMAÇÃO DE SULFATO ( $SO_4^{2-}$ ) ; (D) PARA FORMAÇÃO DE TIOSSULFATO ( $S_2O_3^{2-}$ ) .	97

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1– PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA O REATOR 2 CÂMARAS.....	65
TABELA 2 – EXPERIMENTOS 1, 4 E 7 ( $Q_1 = 1,05 \text{ Lh}^{-1}$ ): RENDIMENTO ESPAÇO – TEMPO PARA CONSUMO DE SULFETO DURANTE AS OITO HORAS DE EXPERIMENTO E PARA FORMAÇÃO DE SULFATO E TIOSSULFATO SOMENTE NO TEMPO DE OITO HORAS.....	82
TABELA 3 – EXPERIMENTOS 2, 5 E 8 ( $Q_2 = 2,38 \text{ Lh}^{-1}$ ): RENDIMENTO ESPAÇO – TEMPO PARA CONSUMO DE SULFETO DURANTE AS OITO HORAS DE EXPERIMENTO E PARA FORMAÇÃO DE SULFATO E TIOSSULFATO SOMENTE NO TEMPO DE OITO HORAS.....	86
TABELA 4 – EXPERIMENTOS 3, 6 E 9 ( $Q_3 = 3,60 \text{ Lh}^{-1}$ ): RENDIMENTO ESPAÇO – TEMPO PARA CONSUMO DE SULFETO DURANTE AS OITO HORAS DE EXPERIMENTO E PARA FORMAÇÃO DE SULFATO E TIOSSULFATO SOMENTE NO TEMPO DE OITO HORAS.....	91
TABELA 5 – EXPERIMENTOS DO PLANEJAMENTO $2^2$ COM PONTO CENTRAL.....	92
TABELA 6 – CONSTANTES DA TAXA DE REAÇÃO PARA OS EXPERIMENTOS DE 1 A 9.....	94
TABELA 7 – DADOS UTILIZADOS PARA O CÁLCULO DOS NÚMEROS ADIMENSIONAIS.....	96
TABELA 8 – $Re$ , $Sc$ E COEFICIENTES DE TRANSPORTE DE MASSA PARA O CÁLCULO DE $Sh$ E DA CORRELAÇÃO.....	96
TABELA 9 – CORRELAÇÕES DE SHERWOOD-REYNOLDS PARA CONSUMO DE SULFETO, FORMAÇÃO DE ENXOFRE ELEMENTAR ( $s$ ), SULFATO ( $SO_4^{2-}$ ) E TIOSSULFATO ( $S_2O_3^{2-}$ ).....	98

## LISTA DE SIGLAS

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

PIH – Plano Interno de Helmholtz

PEH – Plano Externo de Helmholtz

TC – Controle por Transferência de Carga

TM – Controle por Transporte de Massa

CVR – Carbono Vítreo Reticulado

EDS – *Energy Dispersion Spectrometry*

XPS – *X-Ray Photoelectron Spectrometer*

CSTR - *Continuously Stirred Tank Reactor*

PRF - *Plug Flow Reactor*

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

## LISTA DE SÍMBOLOS

$H_2S$  - sulfeto de hidrogênio ou gás sulfídrico

$SO_2$  - dióxido de enxofre

$SO_3$  - trióxido de enxofre

$SO_4^{2-}$  - íon sulfato

$S_2O_3^{2-}$  - íon tiosulfato

$S$  - enxofre elementar

$H_2O$  - água

$H_2SO_4$  - ácido sulfúrico

$O_2$  - oxigênio gasoso

$Na_2S$  - sulfeto de sódio

$NaHS$  - bissulfeto de sódio

$NaOH$  - hidróxido de sódio

$Na_2S \cdot 9H_2O$  - sulfeto de sódio nona-hidratado

$K_a$  - constante de dissociação

$Pk_a$  - cologaritmo de  $K_a$

$S^{2-}$  - íon sulfeto

$HS^-$  - íon bissulfeto

$Cl_2$  - gás cloro

$H_2O_2$  - peróxido de hidrogênio

$H^+$  - íon hidrogênio

$S_x^{2-}$  - íon polissulfeto

$O$  - espécie oxidada

$R$  - espécie reduzida

$e$  - elétron

$n$ - número de elétrons	
$I$ - corrente	$[A]$
$i$ - densidade de corrente	$[Am^{-2}]$
$q$ - carga	$[C]$
$t$ - tempo	$[s]$
$m$ - número de mols	
$F$ - constante de Faraday	$[98485 Cmol^{-1}]$
$E^0$ - potencial padrão	$[V]$
$E_{eletrodo}$ - potencial no eletrodo	$[V]$
$E_{sol}$ - potencial da solução	$[V]$
$E_{eq}$ - potencial de equilíbrio	$[V]$
$R$ - constante dos gases	$[8,314 JK^{-1}mol^{-1}]$
$T$ - temperatura	$[K]$
$C$ - concentração	$[gm^{-3}]$
$D$ - coeficiente de difusão	$[m^{-2}s^{-1}]$
$km$ - coeficiente de transporte de massa	$[m^{-2}s^{-1}]$
$Cl_2$ - gás cloro	
$Ti$ - titânio	
$Al$ - alumínio	
$Ir$ - irídio	
$Ta$ - tântalo	
$Ru$ - rutênio	
$Pt$ - platina	
$X_A$ - conversão	
$EC$ - eficiência de corrente	

$CE$ - consumo energético	$[kWhkg^{-1}]$
$V''$ - potencial aplicado a célula	$[V]$
$M$ - massa molar	$[gmol^{-1}]$
$m$ - massa	$[g]$
$w$ - massa recuperada recuperada	$[g]$
$V_R$ - volume do reator	$[m^{-3}]$
$k$ - constante de reação	$[s^{-1}]$
$A_e$ - área específica do eletrodo	$[cm^2cm^{-3}]$
$V_e$ - volume do eletrodo	$[cm^3]$
$r$ - taxa de reação	$[gm^{-3}s^{-1}]$
$L$ - comprimento característico	$[m]$
$W$ - largura	$[m]$
$T$ - espessura	$[m]$
$Sh$ - número de Sherwood	
$Re$ - número de Reynolds	
$Sc$ - número de Schmidt	
$v$ - velocidade	$[ms^{-1}]$
$Q$ - vazão	$[m^3s^{-1}]$
$d$ - distância entre eletrodos	$[mm]$
$R^2$ - coeficiente de correlação ao quadrado	



## SÍMBOLOS GREGOS

$\eta$ - sobrepotencial	[V]
$\alpha$ - coeficiente de atividade	
$\delta$ - espessura da camada limite	[m]
$\rho_{ET}$ - rendimento espaço-tempo	
$\rho$ - massa específica	[ $kgm^{-3}$ ]
$\mu$ - viscosidade dinâmica	[ $kgm^{-1}s^{-1}$ ]
$\nu$ - viscosidade cinemática	[ $m^{-2}s^{-1}$ ]
$\nu$ - taxa de varredura	[ $mVs^{-1}$ ]
$\omega$ - rotação do eletrodo de trabalho	[rpm]

## SUBESCRITOS

$b$ - seio da solução
$s$ - superfície do eletrodo
$i$ - espécie química
$O$ - espécie oxidada
$R$ - espécie reduzida
$a$ - anódico
$c$ - catódico
$p$ - pico
lim - limite
$L$ - limite

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	20
1.1 OBJETIVOS .....	21
1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO .....	21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	23
2.1 CARACTERÍSTICAS DO SULFETO DE HIDROGÊNIO .....	23
2.1.1 Reações Químicas do Sulfeto de Hidrogênio .....	25
2.2 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTAMINADOS POR SULFETO DE HIDROGÊNIO .....	27
2.3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	29
2.3.1 Teoria Eletroquímica .....	29
2.3.1.1 Potencial e Corrente .....	29
2.3.1.2 Fatores que Afetam a Velocidade de Reação .....	33
2.3.2 Estudos sobre a Oxidação Eletroquímica do Sulfeto de Hidrogênio .....	38
2.3.3 Teoria de Reatores .....	41
2.3.3.1 O Reator Eletroquímico de Leito Poroso .....	43
2.3.3.2 Figuras de Mérito .....	45
2.3.3.3 A Cinética do Reator Eletroquímico .....	47
2.3.3.4 Números Adimensionais .....	53
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	56
3.1 OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE SULFETO DE HIDROGÊNIO DISSOLVIDO .....	56
3.1.1 Voltametrias .....	57
3.1.2 Reator Eletroquímico .....	57
3.2 MATERIAIS .....	58
3.2.1 Materiais Utilizados nas Voltametrias .....	59
3.2.2 Materiais Utilizados nos Testes com o Reator Eletroquímico .....	61
3.3 MÉTODOS .....	64
3.3.1 Planejamento Experimental .....	64
3.3.2 Realização dos Experimentos .....	66
3.3.3 Tratamento dos Dados e Análise dos Resultados .....	69
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	72
4.1 RESULTADOS DA ANÁLISE VOLTAMÉTRICA DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE SULFETO .....	72

4.2 RESULTADOS DOS TESTES NO REATOR.....	76
4.2.1 Figuras de Mérito .....	76
4.2.2 Efeito das Variáveis Distância e Vazão no Rendimento de Tiosulfato .....	91
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	99
5.1 CONCLUSÕES.....	99
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	100
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	101
APÊNDICE A – DESENVOLVIMENTO DA CORRELAÇÃO ENTRE NÚMEROS ADIMENSIONAIS.....	107
APÊNDICE B – ESPECIFICAÇÃO DA MEMBRANA CATIÔNICA.....	110
APÊNDICE C – ESPECIFICAÇÃO DO CARBONO VÍTREO RETICULADO.....	117
APÊNDICE D – ESPECIFICAÇÃO DA PLACA DE TITÂNIO.....	121
APÊNDICE E – DETERMINAÇÃO DE SULFETO POR IODIMETRIA.....	123
APÊNDICE F – DADOS ESTATÍSTICOS PARA ANÁLISE DOS EFEITOS DAS VARIÁVEIS DISTÂNCIA E VAZÃO NO RENDIMENTO DE TIOSSULFATO.....	132
ANEXO 1 – TABELA DA DISTRIBUIÇÃO DE F PARA 10% DE NÍVEL DE SIGNIFICÂNCIA.....	134

## 1 INTRODUÇÃO

O crescimento do consumo energético, devido ao desenvolvimento industrial e crescimento populacional, tem levado grandes companhias petrolíferas a executarem ações para garantir o aumento da produção aliado à preservação ambiental. Combustíveis fósseis, incluindo sólidos, líquidos e gases atendem a maior parte dessa demanda.

Dentre os gases oriundos do processamento de combustíveis fósseis está o sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), um gás incolor, de cheiro desagradável, altamente tóxico e corrosivo. Os compostos de enxofre estão presentes em todos os tipos de petróleo, e em geral, quanto maior a densidade do petróleo maior seu teor de enxofre. Esses compostos são também responsáveis pela corrosão de equipamentos nas refinarias e pela contaminação de catalisadores, além de produzirem  $SO_2$  e  $SO_3$  por combustão, gases altamente poluentes da atmosfera (THOMAS, 2004; CARDOSO, 2005).

As refinarias de petróleo, assim como outras indústrias, tais como de papel e celulose, curtumes, abatedouros, indústrias de fertilizantes e até mesmo estações de tratamento de esgoto doméstico constituem fontes de sulfeto de hidrogênio. Diante desse número significativo de processos industriais que envolvem  $H_2S$  e dos danos à saúde, ao meio ambiente e à integridade dos equipamentos, sua remoção torna-se um procedimento indispensável, visando a adequação às leis ambientais, proteção dos trabalhadores e componentes industriais.

Uma técnica de remoção de  $H_2S$  de efluentes trata-se da oxidação eletroquímica. A maior vantagem da eletroquímica deve-se ao fato do seu reagente principal, o elétron, ser um reagente limpo. Técnicas eletroquímicas são aplicadas na remoção de material tóxico de gases, líquidos ou sólidos, nos estágios finais do processo de produção (JÜTTNER *et al.*, 2000; ZAMAN e CHAKMA, 1995). Assim, é possível remover um produto causador de problemas no processamento de óleos pesados, com a utilização de uma técnica limpa e eficiente.

## 1.1 OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho é o estudo de um processo, através de oxidação eletroquímica, para remoção de sulfeto de hidrogênio presente em solução sintética que simula o condensado de gases e vapores bem como as correntes de águas ácidas do processamento de petróleo.

Para tanto será feito o estudo do processo direto de oxidação eletroquímica, que ocorre no eletrodo de carbono vítreo reticulado localizado na câmara anódica de um reator eletroquímico perpendicular, com o objetivo de promover a oxidação eletroquímica do sulfeto dissociado na solução para os íons sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) e tiosulfato ( $S_2O_3^{2-}$ ) e também a enxofre elementar ( $S$ ).

Na análise dos resultados, serão obtidas figuras de mérito que avaliem o desempenho do reator eletroquímico em diferentes condições hidrodinâmicas e de sobrepotencial. Também serão obtidas correlações entre grupos adimensionais, que indiquem quais etapas da oxidação de sulfeto podem ser controladas pelo mecanismo de transporte de massa.

## 1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

Quanto à estrutura do presente trabalho, o Capítulo 1 procurou apresentar a problemática do sulfeto de hidrogênio devido sua toxicidade e ação no meio ambiente, os processos industriais geradores de sulfeto e a vantagem das técnicas eletroquímicas no tratamento de efluentes por ele contaminados. Também estão listados os objetivos do estudo, esclarecendo qual o tipo de efluente a ser tratado, a técnica de tratamento e reator utilizados, o produto a ser obtido nas reações e o método de análise dos resultados.

O Capítulo 2 está destinado a apresentação das características do sulfeto de hidrogênio, da teoria eletroquímica, de estudos sobre oxidação eletroquímica de sulfeto e da teoria de reatores. Exatamente nessa ordem, visando mostrar os principais

aspectos do sulfeto, os conceitos de eletroquímica necessários ao entendimento dos estudos realizados e do presente estudo, a análise do que já foi e está sendo pesquisado e comparação com os objetivos deste trabalho, e por último os conceitos necessários ao desenvolvimento da bancada de testes.

No Capítulo 3 está apresentada toda metodologia empregada, como aparato experimental e os métodos empregados no tratamento de dados.

O Capítulo 4 traz os resultados obtidos da oxidação eletroquímica do efluente no reator eletroquímico perpendicular e sua discussão.

No Capítulo 5 estão os comentários finais, as conclusões do estudo e as sugestões e recomendações para pesquisas futuras.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo tem por objetivo apresentar as propriedades do sulfeto de hidrogênio, as características dos métodos eletroquímicos e a teoria eletroquímica essencial ao desenvolvimento deste trabalho. É também apresentado um levantamento de estudos de processos de remoção de sulfeto por oxidação eletroquímica. O capítulo é finalizado com a teoria de reatores necessária ao desenvolvimento da bancada experimental.

### 2.1 CARACTERÍSTICAS DO SULFETO DE HIDROGÊNIO

O sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) pode causar graves danos ambientais e à saúde humana, devido sua elevada corrosividade, toxicidade e alta demanda de oxigênio. É gasoso no seu estado natural, extremamente inflamável, se acumula em espaços confinados e forma mistura explosiva com o ar nas condições normais de temperatura e pressão (PANTOJA FILHO, 2008).

Devido sua toxidez, o  $H_2S$  é capaz de atuar no sistema nervoso e respiratório, de modo que, a exposição a concentrações acima de 1000 ppm pode matar um ser humano em poucos minutos (MAINIER e VIOLA, 2005; GOODMAN e GILMAN *apud* ALVES, 2006).

Na natureza o ciclo do enxofre envolve principalmente, o sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), o dióxido de enxofre ( $SO_2$ ) e sulfatos ( $SO_4^{2-}$ ), como apresentado na FIGURA 1. A transformação destes compostos na troposfera exibe uma clara tendência em direção aos estados de oxidação mais altos (MARTINS e ANDRADE, 2002). Os números de oxidação do enxofre no  $H_2S$ ,  $SO_2$  e  $SO_4^{2-}$  são -2, +4 e +6, respectivamente. Nesse caso o produto da oxidação de compostos de enxofre na troposfera tende ao  $SO_4^{2-}$ ,

obedecendo às Reações (1) a (3) para formação de chuva ácida (MAHAN, 1997; ACID RAIN *apud* PANTOJA FILHO, 2008):

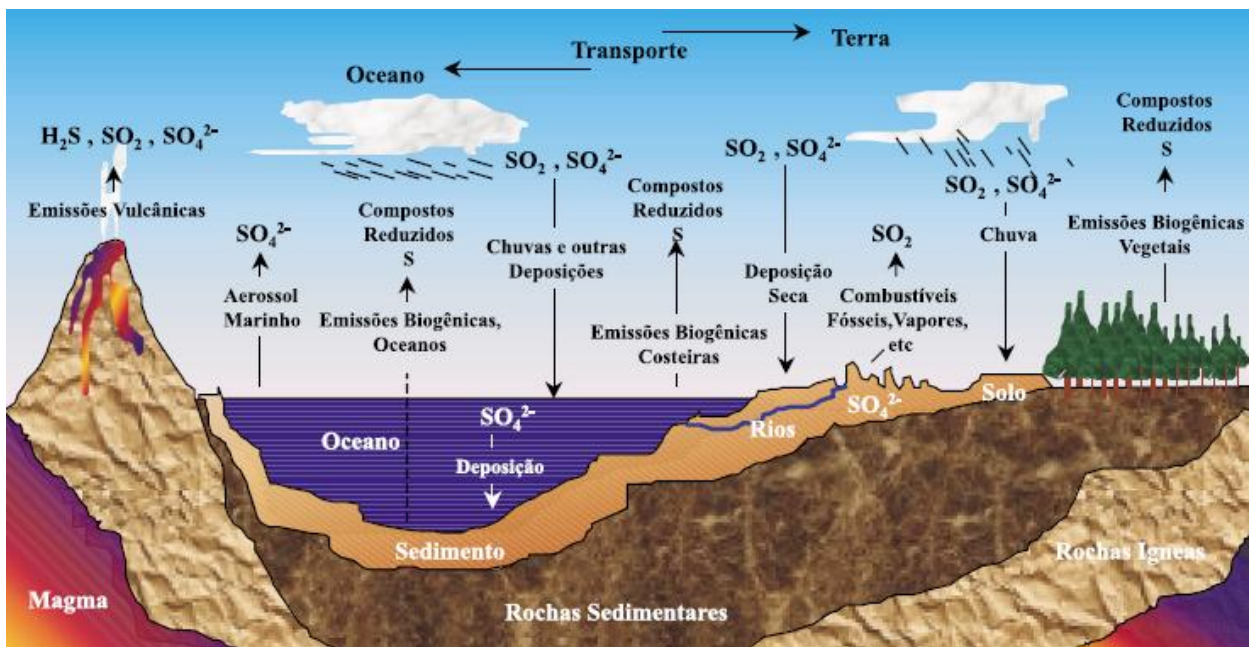


FIGURA 1 – CICLO DO ENXOFRE (MARTINS e ANDRADE, 2002).

Os compostos de enxofre entram na atmosfera principalmente na forma de  $SO_2$ . As principais fontes antropogênicas de emissão desse gás são a queima de combustíveis fósseis e as atividades industriais, tais como o refino de petróleo, a indústria de cimento e metalurgia, enquanto a atividade vulcânica é a principal responsável pelas emissões naturais (MARTINS e ANDRADE, 2002).

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece através da Resolução nº 397/2005, condições padrões de  $1,0 \text{ mg/L}$  de sulfeto no lançamento de efluentes líquidos. No caso das emissões gasosas (Resolução nº 003/1990) estabelece uma concentração máxima de  $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de ar. No solo, uma concentração



de sulfeto maior que 0,5 ppm indica que o solo é corrosivo, mas mesmo a presença em traços é indesejável (RODRIGUES, 2010).

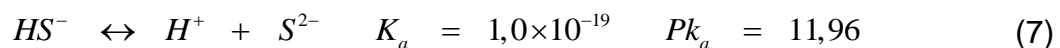
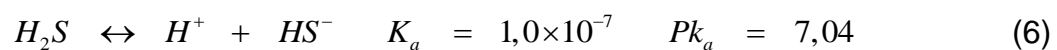
### 2.1.1 Reações Químicas do Sulfeto de Hidrogênio

O  $H_2S$  pode ser obtido através da hidrólise de sulfetos de metais alcalinos, a exemplo do sulfeto de sódio ( $Na_2S$ ), conforme Reações (4) e (5) (LEE, 1997; PROCESSOS INDUSTRIAIS DE SULFITO, 2009):



Em diversos trabalhos foi utilizado o sulfeto de sódio ( $Na_2S$ ) para obtenção de soluções sintéticas de sulfeto. Autores como Ateya e Al-Kharafi (2002), Mainier e Rocha (2003), Silva (2007) e Dutta *et al.* (2009) utilizaram  $Na_2S.9H_2O$  na obtenção de suas soluções. A justificativa para utilizar essa metodologia em laboratório deve-se à segurança operacional, evitando a utilização do  $H_2S$  gasoso, devido à sua alta toxicidade.

O sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), que é um gás parcialmente solúvel em água, dissocia-se formando as espécies químicas  $HS^-$  (sulfeto ácido ou íon bissulfeto) e  $S^{2-}$  (íon sulfeto), sendo o  $HS^-$  a espécie efetivamente corrosiva do sistema. As Reações (6) e (7) representam a dissociação do  $H_2S$  (MAHAN, 1997; BAPTISTA *et al.* 1999; MAINIER e ROCHA, 2003; MAINIER *et al.*, 2007 e ZHANG *et al.*, 2008):



A dissociação está relacionada à temperatura e pH do meio. Em relação ao pH, são estabelecidas as seguintes relações (MAINIER *et al.*, 2007):



Um aumento da concentração de íons  $H^+$  favorece a formação do  $H_2S$  gasoso, como mostrado na FIGURA 2.

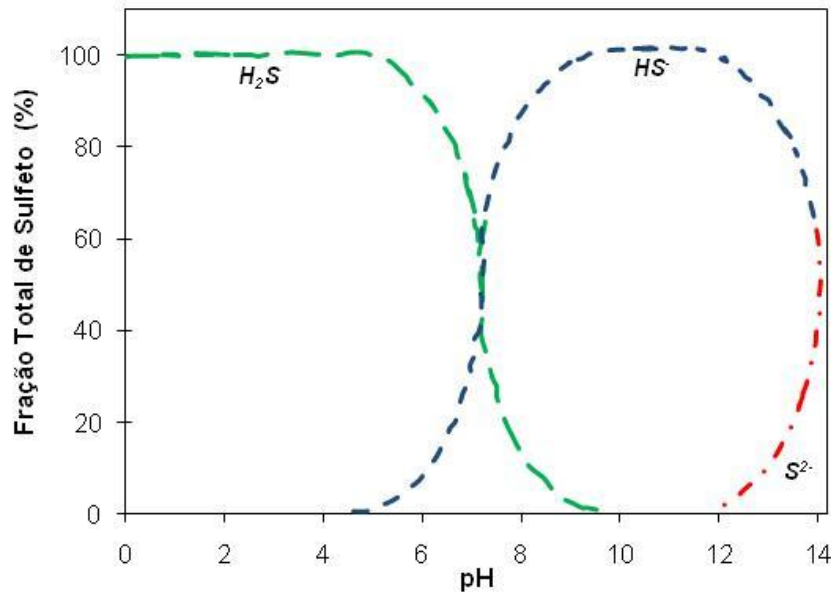
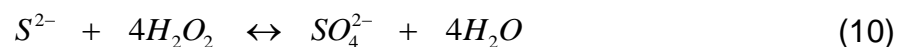


FIGURA 2 – PORCENTAGEM DE CONCENTRAÇÃO DAS ESPÉCIES  $H_2S$ ,  $HS^-$  e  $S^{2-}$  EM FUNÇÃO DO pH EM MEIO AQUOSO (adaptado de BOUCHER *apud* SILVA, 2007).

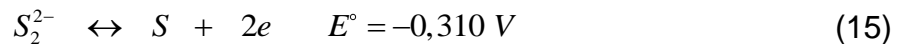
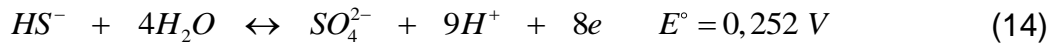
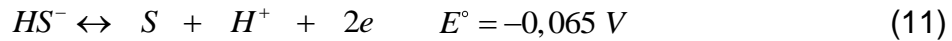
Observação: outras substâncias presentes podem alterar os campos de estabilidade das espécies.

Para um meio com pH entre 11 e 12 a espécie predominante é o íon  $HS^-$ . Esses íons são agentes redutores que podem ser oxidados por  $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $H_2O_2$ , etc.

Por exemplo, a reação de oxidação por peróxido de hidrogênio em solução alcalina,  $pH > 8$ , ocorre segundo a Reação (10) (DEGUSSA S. A. *apud* ALVES, 2006):



Na oxidação anódica os íons  $HS^-$  podem resultar em enxofre elementar, polissulfetos ou oxiânions de enxofre, dependendo do potencial, pH e temperatura do eletrólito. A seguir são apresentadas reações de oxidação dos íons bissulfeto ( $HS^-$ ) e seus respectivos potenciais, medidos com eletrodo padrão de hidrogênio (ATEYA e AL-KHARAFI, 2002; SZPYRKOWICZ, 2005):



Se os íons  $HS^-$  (1 M) são oxidados num potencial padrão de  $E^\circ = 0,35 \text{ V}$ , as reações (11) a (16) podem ocorrer simultaneamente.

## 2.2 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTAMINADOS POR SULFETO DE HIDROGÊNIO

Diversas técnicas têm sido objeto de estudo na remoção de sulfeto de hidrogênio de efluentes industriais, como exemplo, as técnicas representadas pelos processos físicos e químicos (absorção, adsorção, incineração e oxidação química) e também processos de tratamento biológico (ZHANG, 2008). A escolha do melhor processo requer uma caracterização do efluente a ser tratado, profundo conhecimento da técnica em questão, dos custos e dos índices de eficiência.

Técnicas eletroquímicas são aplicadas na remoção de material tóxico de gases, líquidos ou sólidos, nos estágios finais do processo de produção. A eletroquímica

oferece abordagens promissoras para a prevenção da poluição nos processos industriais, pois não necessita da adição de reagentes de custo elevado e não gera poluentes secundários (JÜTTNER *et al.*, 2000; ZAMAN e CHAKMA, 1995). A seguir são apresentadas as vantagens dos métodos eletroquímicos no tratamento de efluentes:

- **Versatilidade:** oxidação ou redução indireta (com produção de agente oxidante na célula eletroquímica) ou diretamente (sem produção de agente oxidante), funcionalidade biocida, aplicabilidade para uma variedade de poluentes em gases, líquidos e sólidos, e o tratamento de pequenos a grandes volumes, de mililitros a milhões de litros;
- **Eficiência energética:** eletrodos e células podem ser projetados para minimizar perdas causadas por distribuições não homogêneas de corrente, queda de potencial e reações paralelas, de modo que grande parte da energia fornecida ao sistema é realmente utilizada nas reações de interesse;
- **Facilidade de automação:** as variáveis de um sistema eletroquímico, potencial do eletrodo e corrente da célula, são facilmente passíveis de automação.

Diante de todas as vantagens dos métodos eletroquímicos, é importante ressaltar que uma reação eletroquímica é um processo químico heterogêneo, que envolve uma interface sólido/solução, onde se dá a transferência de cargas para ou de um eletrodo metálico ou semicondutor. Desse modo, a purificação eletroquímica de gases permite conversão em um ambiente aquoso desde que os potenciais padrões das reações estejam todos dentro de uma faixa de estabilidade correspondente aos eletrólitos aquosos. Alguns desafios tecnológicos dos processos eletroquímicos são apresentados por Ponte (1998):

- a diminuição da concentração com o tempo, provavelmente, leva o sistema a apresentar baixa eficiência de corrente;
- um eletrólito suporte deve ser adicionado quando a condutividade da solução for muito baixa;
- a interferência da reação de evolução de hidrogênio e/ou oxigênio tem que ser prevenida ou minimizada;

- e por último, no caso da remoção de sulfeto, ocorre o processo de passivação de eletrodos por deposição de enxofre elementar em sua superfície. A passivação trata-se de uma perda de atividade do eletrodo que consiste na diminuição da corrente com o tempo.

## **2.3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

Este tópico está destinado às informações teóricas necessárias ao desenvolvimento e entendimento do presente estudo, como as equações fundamentais da eletroquímica (lei de Faraday, equações de Nernst e Butler-Volmer), figuras de mérito, cinética de reatores eletroquímicos e grupos adimensionais.

### **2.3.1 Teoria Eletroquímica**

A teoria eletroquímica aqui apresentada tem por objetivo fornecer informações necessárias ao entendimento da cinética de processos eletroquímicos. A cinética de um processo eletroquímico está baseada nas equações de Butler-Volmer, quando se refere à transferência de carga e na lei de Fick, quando se refere ao transporte de massa. O conteúdo deste tópico está baseado nos livros texto de Pletcher e Walsh (1990) e Bard e Faulkner (1980).

#### **2.3.1.1 Potencial e Corrente**

Uma reação eletroquímica é um processo químico heterogêneo que envolve transferência de carga para ou de um eletrodo, geralmente metal, carbono ou semicondutor. A transferência de carga pode ser um processo catódico, onde espécies são reduzidas pela transferência de elétrons de um eletrodo:



ou pode também ser um processo anódico, onde espécies são oxidadas pela remoção de elétrons para o eletrodo:



Para a eletrólise ocorrer, elétrons devem passar do anodo para o catodo através de um circuito elétrico interconectando os dois eletrodos. O movimento dos íons através da solução (eletrólito) e de algum separador entre os eletrodos, por exemplo, uma membrana seletiva de cátions, como mostrado na FIGURA 3, é responsável por manter a neutralidade das cargas dentro do eletrólito. Ânions movem-se em direção ao anodo e os cátions em direção ao catodo em quantidade suficiente para manter o balanço de carga.

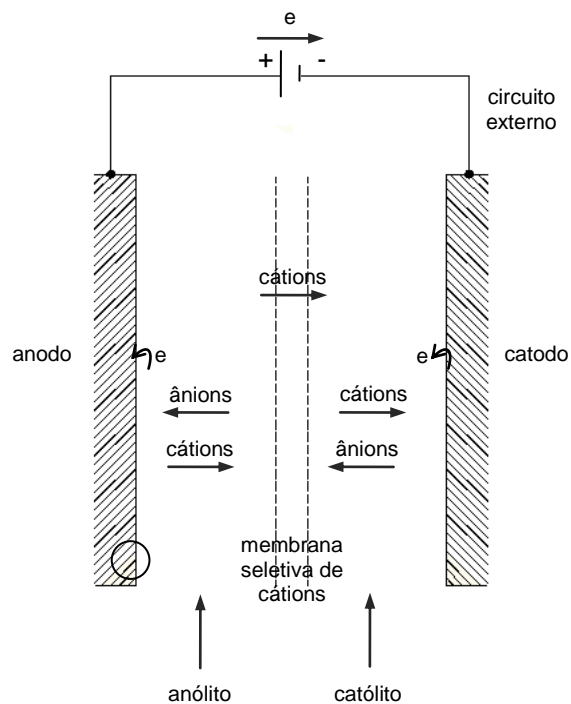


FIGURA 3 – ESQUEMA DO PROCESSO DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA EM ELETRÓLISES NA CÉLULA CONTENDO MEMBRANA SELETIVA DE CÁTIONS COMO SEPARADOR (adaptado de PLETCHER e WALSH (1990))

A corrente  $I$  é, de fato, a taxa na qual elétrons se movem através do circuito externo. A corrente é também uma medida conveniente da taxa de reação no eletrodo e também de toda carga química na célula. A carga requerida para converter  $m$  mols iniciais de um material em um produto através de uma reação de eletrodo de  $n$  elétrons é calculada usando a lei de Faraday:

$$q = \int_0^t i dt = mnF \quad (19)$$

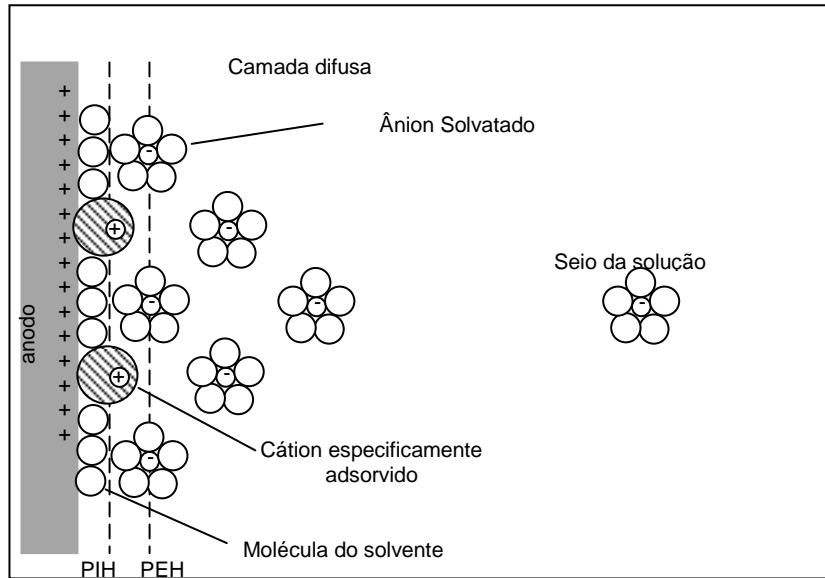
onde  $q$  é a carga (C),  $i$  é densidade de corrente ( $Am^{-2}$ ),  $t$  é o tempo,  $m$  é o número de mols do reagente,  $n$  é o número de elétrons envolvidos na reação e  $F$  é a constante de Faraday ( $98485 Cmol^{-1}$ ). A carga química total em uma célula é encontrada pela adição das reações do anodo e do catodo.

Após certo período é atingido o equilíbrio entre as reações catódica e anódica (Reações (17) e (18)). Quando alcançado esse equilíbrio a taxa de redução (reação catódica) é igual à taxa de oxidação (reação anódica). Neste momento, é observada uma diferença de potencial entre a superfície do eletrodo ( $E_{eletrodo}$ ) e a solução ( $E_{sol}$ ) que corresponde ao potencial da solução em que a concentração de íons se torna constante. Esta diferença de potencial ( $E_{eletrodo} - E_{sol}$ ) é que corresponde ao potencial de equilíbrio do eletrodo ( $E_{eq}$ ) ou potencial de corrente zero, sendo então representado pela equação de Nernst (Eq. (20)). No equilíbrio os íons na interface eletrodo/solução formam uma estrutura que se assemelha a um capacitor, denominada de Dupla Camada, representada na FIGURA 4 (PLETCHER e WALSH (1990); GENTIL (1983)).

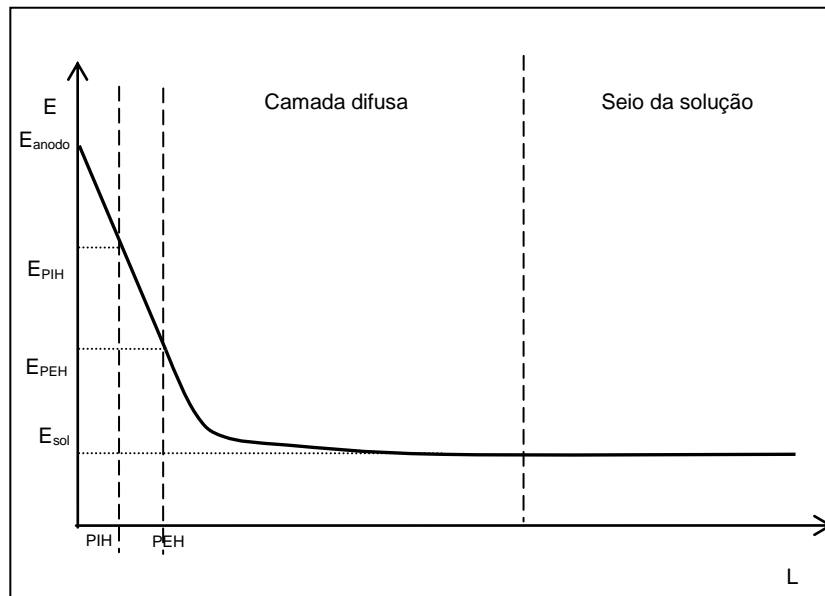
$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_o}{C_R} \quad (20)$$

onde  $E^0$  é o potencial padrão (V), isto é, o potencial do eletrodo em relação a um eletrodo de referência, quando a concentração da solução é igual a um molar,  $R$  é a constante dos gases ( $8,314 JK^{-1}mol^{-1}$ ),  $n$  é o número de elétrons envolvidos na reação,

$T$  é a temperatura ( $K$ ),  $C_o$  é a concentração de íons oxidados e  $C_R$  é a concentração de íons reduzidos.



(A)



(B)

FIGURA 4 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA DUPLA CAMADA ELÉTRICA NA SUPERFÍCIE DO ANODO: (A) DISTRIBUIÇÃO DE ÍONS E MOLÉCULAS DE SOLVENTE; (B) VARIAÇÃO DO POTENCIAL ELETROSTÁTICO COM A DISTÂNCIA (adaptado de Bard e Faulkner, 1990; BRETT, 1996)



Nas FIGURA 4.A e 4.B, estão representadas a distribuição de íons e moléculas de solvente e também a distribuição de potencial da região do anodo sobre o círculo da FIGURA 3. A primeira linha traçada na FIGURA 4.B, paralelamente à superfície do anodo, representa o plano que corta a região central das cargas dos dipolos. Este plano é denominado de Plano Interno de Helmholtz (PIH). A segunda linha representa o plano que corta a região central das cargas dos ânions solvatados, mais próximos da superfície do anodo; este plano é denominado Plano Externo de Helmholtz (PEH). A região compreendida entre o PEH e a superfície do anodo é denominada de Camada de Helmholtz ou simplesmente Camada Interna ou Compacta.

Observa-se que se forma uma estrutura semelhante a um capacitor, apresentando uma diferença de potencial entre a superfície do metal e a solução. Essa diferença de potencial está representada pelo gráfico da FIGURA 4 (B).

Quando uma corrente de elétrons flui num eletrodo, que antes se encontrava num potencial de equilíbrio ( $E_{eq}$ ) em que não há corrente resultante, tem-se um deslocamento de potencial dado por:

$$\eta = E - E_{eq} \quad (21)$$

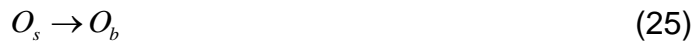
onde  $\eta$  é o sobrepotencial (V),  $E$  é o potencial (V),  $E_{eq}$  é o potencial de equilíbrio (V), calculado pela equação de Nernst. O sobrepotencial é uma barreira de energia, pode corresponder a um somatório de sobrepotenciais como o sobrepotencial de ativação, de concentração, de reação e de polarização. Um sobrepotencial positivo indica que uma corrente anódica está cruzando a interface eletrodo-eletrólito e um sobrepotencial negativo indica que uma corrente catódica está cruzando a interface.

### 2.3.1.2 Fatores que Afetam a Velocidade de Reação

Para um melhor entendimento sobre transferência de elétrons e transporte de massa é necessária uma melhor discussão sobre a natureza de uma reação eletroquímica. Seja uma reação eletroquímica generalizada:



essa reação ocorre em três etapas. Para manter uma corrente e a transferência de elétrons na superfície é necessário fornecer reagente para a superfície do eletrodo e remover o produto. Por exemplo, em condições experimentais onde  $R$  é oxidado para  $O$ , a reação de eletrodo deve ter três etapas:



A taxa de oxidação e também a corrente anódica são determinadas por toda essa sequência, isso deve depender da taxa da etapa mais lenta. As Reações (23), (24) e (25) correspondem:

- ao transporte de massa da espécie reduzida do seio da solução ( $R_b$ ) para a superfície do eletrodo ( $R_s$ );
- à transferência de elétrons para a superfície do eletrodo provocando a oxidação da espécie  $R$  em  $O$ ;
- ao transporte de massa da espécie oxidada ( $O_s$ ) da superfície do eletrodo para o seio da solução ( $O_b$ ).

Desta forma, a taxa da reação estará controlada pela etapa mais lenta e o processo estará controlado ou por transporte (transporte de massa) ou por ativação (transferência de carga).

**a) Transferência de carga:** quando se refere à cinética de um processo eletroquímico limitado por transferência de carga na interface eletrodo-solução, a equação de Butler-Volmer fornece uma relação entre o potencial e a densidade de corrente:

$$i = i_0 \frac{C_{R,s}}{C_{R,b}} \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT}(E - E_{eq})\right) - i_0 \frac{C_{O,s}}{C_{O,b}} \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E - E_{eq})\right) \quad (26.A)$$

$$i = i_0 \frac{C_{R,s}}{C_{R,b}} \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT}\eta\right) - i_0 \frac{C_{O,s}}{C_{O,b}} \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta\right) \quad (26.B)$$

onde  $i_0$  é a densidade de corrente de troca,  $\alpha$  é coeficiente de transferência de carga, e pode estar situado entre  $0 < \alpha < 1$ ,  $C_{R,s}$  e  $C_{O,s}$  são as concentrações das espécies reduzidas e oxidadas na superfície do eletrodo e  $C_{R,b}$  e  $C_{O,b}$  são as concentrações das espécies reduzidas e oxidadas no seio da solução.

No equilíbrio, a taxa de reação é zero, e isto equivale a dizer que a densidade de corrente parcial anódica ( $i_a$ ) mais a densidade de corrente parcial catódica ( $i_c$ ) é igual a zero, ou seja, igualam-se a densidade de corrente de troca, porém com sinais opostos:

$$i = i_a + i_c = 0 \text{ e } E = E_{eq} \quad (27.A)$$

$$i_a = -i_c = i_0 \quad (27.B)$$

e também:

$$C_{R,s} = C_{R,b} \text{ e } C_{O,s} = C_{O,b}$$

portanto:

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT}\eta\right) - i_0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta\right) \quad (27.C)$$

**b) Transporte de massa:** num sistema eletroquímico é necessário considerar três modos de transporte de massa - a difusão, a migração e a convecção.

- **Difusão:** quando o movimento de espécies ocorre devido a um gradiente de concentração;
- **Migração:** quando o movimento de espécies carregadas ocorre devido a um gradiente de potencial;
- **Convecção:** quando o movimento de espécies ocorre devido a um gradiente de velocidade em virtude de forças mecânicas. A convecção pode ser natural, quando ocorre por diferenças na densidade do eletrólito próximo à superfície

do eletrodo, ou forçada, quando ocorre pelo movimento do eletrólito ou eletrodo.

A forma geral para a equação de transporte de massa de uma espécie  $i$  é descrita pela Eq. (28), na qual o primeiro termo representa a difusão, o segundo termo a migração e o terceiro termo a convecção.

$$(\text{Fluxo})_i = -D_i \text{grad} C_i - u_i C_i \text{grad} \psi - v C_i \quad (28)$$

O segundo termo da Eq. (28) pode ser desconsiderado, pois na camada interna o campo elétrico é constante e o gradiente de potencial é zero. Quanto ao terceiro termo, este também pode ser desconsiderado, pois a velocidade do eletrólito na superfície do eletrodo é zero. O primeiro termo, referente à difusão, é definido pela primeira lei de Fick, que relaciona fluxo da espécie  $i$  à variação da sua concentração com a distância a partir da superfície do eletrodo. Juntamente com a lei de Faraday, a primeira lei de Fick relaciona o fluxo de espécies  $i$  com a densidade de corrente, ou seja, fluxo de espécies com fluxo de elétrons:

$$\frac{i}{nF} = -D_i \left( \frac{\partial C_i}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (29)$$

$$i = -nFD_i \left( \frac{\partial C_i}{\partial x} \right)_{x=0} = -nFD_i \frac{C_{i,s} - C_{i,b}}{\delta} \quad (30)$$

onde  $C_{i,s}$  é a concentração da espécie  $i$  na superfície do eletrodo,  $C_{i,b}$  é a concentração da espécie no seio da solução e  $D_i$  é o coeficiente de difusão da espécie  $i$  em  $m^2 s^{-1}$  e  $\delta$  é a espessura da camada limite de difusão em  $m$ . Observa-se que, quando  $C_{i,s}$  é zero, a densidade de corrente atinge um valor limite definido como densidade de corrente limite.

$$i_{\text{lim}} = \frac{nFD_i C_{i,b}}{\delta} \quad (31)$$

É possível observar na FIGURA 5 que, quando são aplicadas baixas correntes as reações ocorrem por controle ativado, ou seja, toda a carga fornecida ao sistema reage imediatamente com os íons presentes em solução e a limitação do processo se dá por transferência de carga (TC). Quando a reação ocorre sob controle de transporte de massa (TM), significa que não basta apenas a existência de carga disponível para a reação, mas também a existência do íon que deve estar presente na superfície do eletrodo para que ocorra a reação.

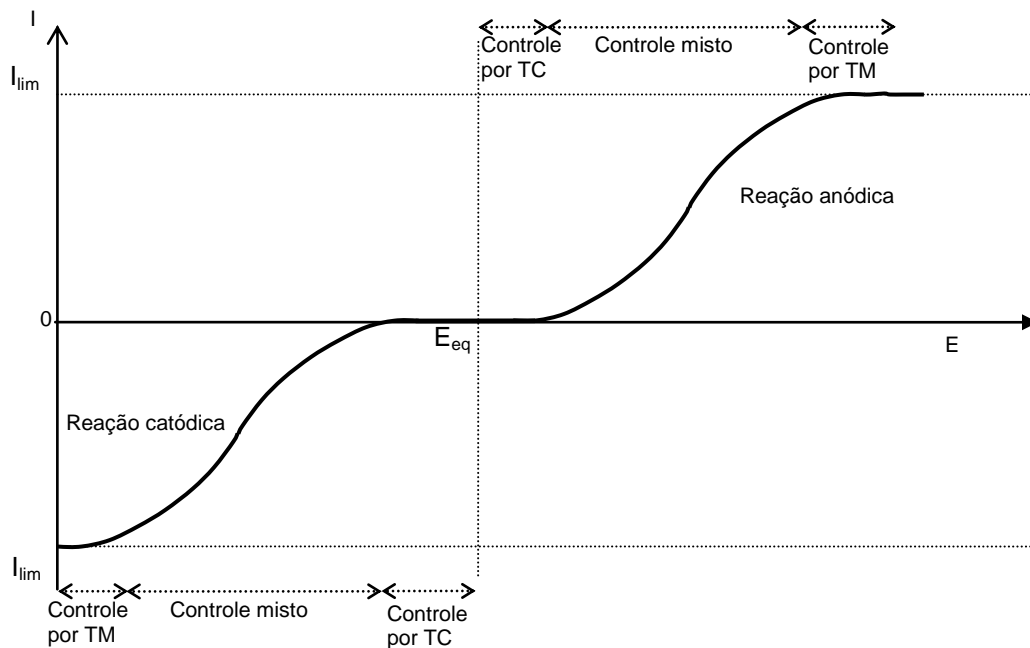


FIGURA 5 – CURVA DE CORRENTE EM FUNÇÃO DO POTENCIAL (adaptado de PLETCHER e WALSH, 1990)

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

No caso da oxidação de espécies reduzidas e dissolvidas em um eletrólito, as reações de oxidação no anodo envolvem transferências múltiplas de elétrons, e as espécies formadas durante essas transferências podem não ser estáveis no meio eletrolítico, isto é, podem ser apenas um intermediário o qual é submetido a uma mudança química para formar o produto observado.

O ideal é a ocorrência de uma reação intermediária simples que resulte no produto desejado, mas comumente o que se verifica é a presença de intermediários reativos devido a reações paralelas, o que leva a uma mistura de produtos. Em geral, a reação química pode ser um processo homogêneo que ocorre quando as espécies  $O$  são transportadas da superfície do eletrodo ou um processo heterogêneo, quando as espécies  $O$  são adsorvidas na superfície.

### **c) Classificação das reações de oxidação**

As reações de oxidação de espécies reduzidas podem ser classificadas como: oxidação direta e oxidação indireta.

O termo oxidação direta, se refere à reação que ocorre na superfície do eletrodo. É, portanto, uma reação heterogênea. A oxidação indireta se refere à oxidação que ocorre entre o agente oxidante, que foi gerado na superfície do anodo, e ânions. É, portanto, uma reação homogênea.

Como exemplo de agentes oxidantes tem-se o  $O_2$ , gerado da eletrólise da água, o  $Cl_2$  e o  $H_2O_2$ , sendo a reação deste último com os íons sulfeto representada na Reação (10).

### **2.3.2 Estudos sobre a Oxidação Eletroquímica do Sulfeto de Hidrogênio**

Esta revisão de trabalhos sobre a oxidação eletroquímica do sulfeto de hidrogênio visa identificar o que tem motivado os estudos nos últimos anos, ou seja, as áreas de aplicação da técnica e analisar as condições em que os estudos foram desenvolvidos, para efeito de comparação com os objetivos do presente trabalho.

**a) Motivação para os estudos desenvolvidos:** devido à existência de diferentes processos industriais que constituem fontes de  $H_2S$ , são encontrados trabalhos motivados, por exemplo, pelo tratamento de efluentes de curtumes (SZPYRKOWICZ *et al.*, 2001; FENG *et al.*, 2007) e da mineração (BARBOSA *et al.*, 2002), de águas ácidas de refinarias de petróleo (JAMBO, 2005), de água salgada proveniente de processos de perfuração de poços de petróleo (ATEYA e AL-KHARAFI, 2002) e até o tratamento de esgoto doméstico (PIKAAR *et al.*, 2011a, 2011b, 2012).

Além dos exemplos já citados, é observado também o uso de células combustíveis alimentadas com  $H_2S$ , como por exemplo, no trabalho de Liu *et al.* (2001). A escolha de alimentar as células com  $H_2S$  justifica-se pelo fato da ligação interatômica existente no  $H_2S$  ser menor que a ligação  $H-O$  na água. Na separação da molécula de água o potencial do eletrodo necessário é de 1,23 V, enquanto que, para a quebra da molécula de  $H_2S$ , o potencial de eletrodo necessário passa a ser de 0,17 V (JAMBO, 2005).

**b) Condições operacionais para a oxidação eletroquímica do sulfeto de hidrogênio:** em grande parte dos estudos as soluções utilizadas são sintéticas e diluídas, obtidas a partir de sulfeto de sódio (ATEYA e AL-KHARAFI, 2002; MAINIER e ROCHA, 2003; SILVA, 2007; DUTTA *et al.*, 2009), evitando-se trabalhar com o  $H_2S$  gasoso devido a segurança operacional. Nas análises de compostos sulfurados, presentes nas amostras de solução, são utilizadas as técnicas de espectroscopia de azul de metileno (FENG *et al.*, 2007), iodimetria (ATEYA e AL-KHARAFI, 2002) e cromatografia iônica (DUTTA *et al.*, 2009; PIKAAR *et al.*, 2011 a, b, 2012). Já na detecção de enxofre elementar na superfície de eletrodos são utilizadas técnicas de XPS (*X-Ray Photoelectron Spectrometer*) e EDS (*Energy Dispersion Spectrometry*) (ATEYA e AL-KHARAFI, 2002).

Nos processos de oxidação anódica são utilizados eletrodos de grafite, de grafite modificado por deposição de filme de cobre (ZHANG *et al.*, 1995), por deposição de pentóxido de vanádio (KHUDAISH e Al-HINAL, 2006) e por deposição de cobalto (GOIFMAN *et al.*, 2004). A utilização da matriz de grafite justifica-se por sua alta porosidade, o que leva a uma maior área superficial. Há também eletrodos de *Pt* (SZYNKARCZUK *et al.*, 1995), *Ti/Pt-Ir* (SZPYRKOWICZ *et al.*, 2001), *Al* e aço (FENG *et al.*, 2007), titânio recoberto por *Ir/Ta*, *Ru/Ir*, *Pt/Ir* (PIKAAR *et al.*, 2011a, 2011b, 2012). Em alguns casos o contra-eletrodo, ou catodo, é constituído de outro material como, por exemplo, a platina ou aço inoxidável.

Nos últimos anos tem-se notado uma maior preocupação dos autores com relação à passivação dos eletrodos. A passivação é atribuída a um aumento da resistência de polarização na interface do eletrodo, causada pela deposição de enxofre elementar. Dutta *et al.* (2009), propõe uma técnica de regeneração de eletrodos carregados durante a remoção de sulfeto de efluentes líquidos.

A maioria dos estudos de oxidação eletroquímica de sulfeto é desenvolvida em células de pequenos volumes (aproximadamente 100 mL) e quando utilizados reatores, os volumes não ultrapassam os 5 L. Os estudos em células estão, na maioria, associados às técnicas eletroquímicas como a voltametria (ZHANG *et al.*, 1995) e a impedância (SZYNKARCZUK *et al.*, 1995), algumas vezes com o objetivo de desenvolver técnicas eletroanalíticas de detecção de sulfeto em solução e testes de novos materiais de eletrodo; sempre realizando varreduras de potencial próximas à região de oxidação direta.

Quando desenvolvidos estudos em reatores, alguns apresentam técnicas de remoção por eletrocoagulação do sulfeto, através da reação deste com eletrodos metálicos de *Al* e aço (FENG *et al.*, 2007) e formação de sulfetos metálicos como o *FeS*. Outros estudos em reatores visam a oxidação indireta do sulfeto para formação de sulfato, tiosulfato e enxofre elementar. Nesses casos o controle é galvanostático, trabalhando em altas correntes para geração do agente oxidante do sulfeto, como o oxigênio gasoso; a exemplo do estudo de Pikaar *et al.* (2011a, 2011b, 2012), que admite ser a formação de oxigênio a reação principal de seu processo. Em seu estudo,



Pikaar *et al.* (2011a, 2011b, 2012) avaliam um reator eletroquímico, composto por eletrodos planos, quando submetido à diferentes densidades de corrente.

Com relação a trabalhos que modelam reatores eletroquímicos, pode-se citar o trabalho de Shah e Walsh (2008), que estudaram um modelo de célula eletroquímica com eletrólito polimérico. O modelo desenvolvido é transiente e representa a conservação da massa, momento e energia.

**c) Comparação com o objetivo do presente estudo:** Zaman e Chakma (1995), em sua revisão de técnicas utilizadas na remoção de sulfeto, quando tratam das técnicas eletroquímicas apontam para a necessidade de estudos que visem o aumento de escala e uma investigação dos efeitos das condições hidrodinâmicas nas taxas de transporte, para maiores informações de projeto. Como constatado na revisão aqui apresentada, ainda há poucos trabalhos que exploram o comportamento de reatores eletroquímicos na oxidação de sulfeto. Desse modo, essa necessidade apontada por Zaman e Chakma, em meados da década de 90, vem de encontro aos objetivos do presente estudo, que visa investigar, através de figuras de mérito, o comportamento de um reator eletroquímico perpendicular de leito poroso na remoção de sulfeto por oxidação direta em diferentes condições hidrodinâmicas e de sobrepotencial.

### 2.3.3 Teoria de Reatores

A engenharia química considera três tipos básicos de reator, o reator batelada simples, o reator tanque agitado contínuo (CSTR – *Continuously Stirred Tank Reactor*) e o reator tubular de escoamento uniforme (PFR – *Plug Flow Reactor*) (PLETCHER e WALSH, 1990). A seguir estão descritas as características de cada tipo de reator industrial segundo Fogler (2002):

- **Reator batelada:** é utilizado para operação em pequena escala, para teste de novos processos que ainda não foram completamente desenvolvidos, para a fabricação de produtos caros e para processos que são difíceis de converter em

operações contínuas. O reator pode ser alimentado através de aberturas no topo. O reator batelada tem a vantagem de permitir que altas conversões possam ser obtidas, deixando o reagente no reator por longos períodos de tempo, mas é também o que tem as desvantagens de estar associado a alto custo de mão-de-obra por batelada e dificuldade de produção em larga escala (FIGURA 6 (A));

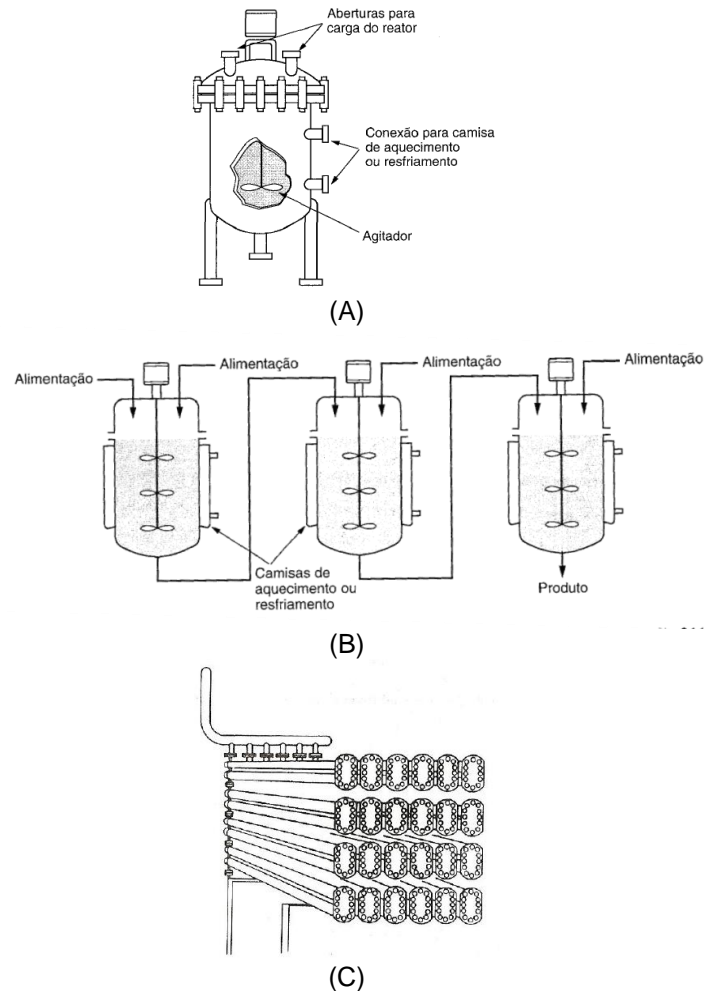


FIGURA 6 – TIPOS DE REATORES INDUSTRIAIS: (A) REATOR BATELADA; (B) REATOR TANQUE AGITADO CONTÍNUO (CSTR); (C) REATOR TUBULAR (PFR) (FOGLER, 2002).

- **Reator tanque agitado contínuo (CSTR):** é utilizado quando se necessita de agitação intensa. O CSTR pode tanto ser utilizado isoladamente ou como parte de uma bateria de CSTR's (FIGURA 6 (B)). É relativamente fácil manter um bom controle de temperatura em um CSTR. Existe, no entanto, a desvantagem de

que a conversão do reagente por unidade de volume do reator é a menor dentre os reatores com escoamento contínuo. Consequentemente, reatores muito grandes são necessários para que se obtenha altas conversões;

- **Reator tubular (PFR):** é de manutenção relativamente fácil, por não possuir partes móveis, e normalmente, produz a conversão mais alta por volume de reator dentre os reatores com escoamento. A desvantagem do reator tubular é que é difícil controlar a temperatura e podem ocorrer pontos quentes quando a reação é exotérmica. O reator tubular é normalmente encontrado na forma de um tubo longo como na de vários reatores menores em um feixe de tubos (FIGURA 6 (C)).

### 2.3.3.1 O Reator Eletroquímico de Leito Poroso

Um reator eletroquímico é uma célula eletroquímica projetada dentro dos critérios de engenharia. Células convencionais utilizam eletrodos bidimensionais, como as placas planas, assim chamados devido a distribuição de corrente e potencial ser considerado em duas dimensões. A célula bidimensional é simples em sua construção e operação, porém é limitada pela área de eletrodo disponível para a reação de interesse. (COEURET, 1992; SILVA *apud* KAMINARI, 2006). Uma alternativa para superar essa limitação é a utilização de eletrodos tridimensionais como o eletrodo de leito poroso.

O eletrodo de leito poroso é do tipo estático e composto por redes ou esponjas metálicas ou de carbono (RAJESHWAR et al., 1994), a exemplo do carbono vítreo reticulado (CVR), utilizado como anodo no presente estudo.

Bertazzoli *et al.* (1998), em seu estudo para remoção de íons chumbo de efluentes industriais, traz um levantamento de trabalhos que utilizaram eletrodos porosos na remoção de íons metálicos de efluentes, desde Alkire e Ng (1977) a Bockris *et al.* (1994). A utilização do eletrodo tridimensional poroso justifica-se pela maior área disponível para as reações de interesse, quando comparada aos eletrodos

bidimensionais (do tipo placa plana) e por promoverem altas taxas de transferência de massa, ou altos coeficientes de transferência de massa ( $km$ ) (COEURET, 1992).

Os eletrodos de leito tridimensional podem ser encontrados em duas configurações distintas, de acordo com os fluxos de corrente e eletrólito: são a configuração paralela (*flow-through*) entre o fluxo de eletrólito e as linhas de corrente e a perpendicular (*flow-by*), como apresentado na FIGURA 7.

O arranjo do tipo paralelo é muito utilizado em estudos em escala de laboratório, sendo pouco compatível com o tratamento de grandes volumes de eletrólito. É útil, por exemplo, no estudo de modelos teóricos em novos materiais. Este arranjo normalmente está limitado em termos do aumento de escala devido, principalmente, a grandes variações no potencial do eletrodo e baixas conversões dos íons presentes no eletrólito. No entanto tem a vantagem de permitir uma maior facilidade para aumentar a distância entre o anodo e o catodo. Já o arranjo do tipo perpendicular permite uma maior conversão dos íons presentes no eletrólito e uma maior taxa de conversão por passagem do eletrólito no leito (COEURET, 1992). No presente estudo foi adotada a configuração perpendicular, inclusive com a possibilidade de variação na distância entre anodo e catodo como apresentado no Capítulo 3.

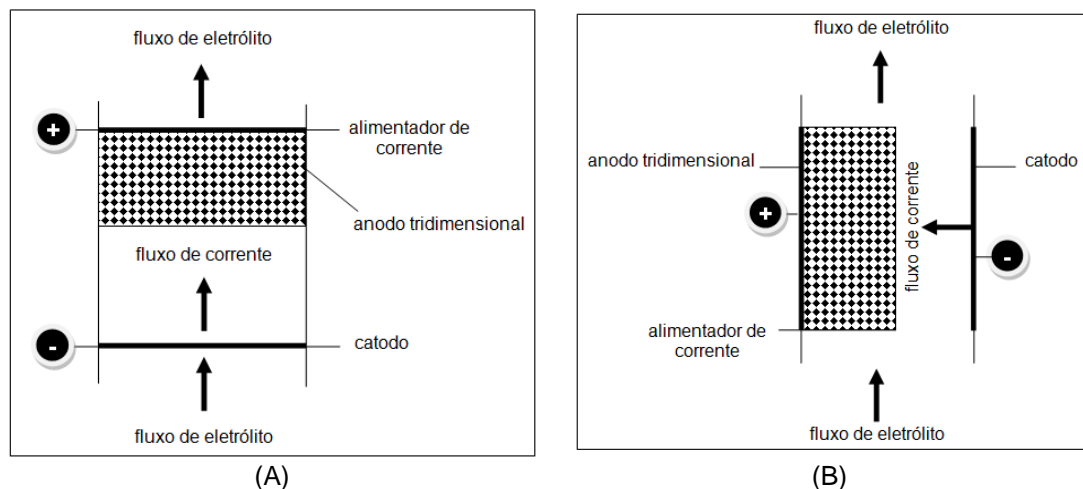


FIGURA 7 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA PARA A CONFIGURAÇÃO ENTRE FLUXO DE CORRENTE E ELETRÓLITO: (A) FLUXOS PARALELOS; (B) FLUXOS PERPENDICULARES (adaptado de SCOTT, 1995 *apud* KAMINARI, 2006)

### 2.3.3.2 Figuras de Mérito

As figuras de mérito permitem avaliar o desempenho de um reator eletroquímico. São utilizadas principalmente para racionalizar o desempenho em diversas condições operacionais e para facilitar comparações entre diferentes tipos de reatores. É essencial considerar diversas figuras de mérito e realizar comparações em condições de processo similares (WALSH, 1993).

**a) Conversão:** é a fração de reagente consumida pela reação. Para um processo em batelada tem-se:

$$X_A = \frac{C(0) - C(t)}{C(0)} \quad (32)$$

onde  $C(0)$  é a concentração inicial de reagente e  $C(t)$  a concentração no instante de tempo  $t$ .

Como a eletrólise é um processo heterogêneo, a conversão depende da relação entre a área ativa do eletrodo, o volume da célula e o fluxo de eletrólito. Na maioria das células é possível obter alta conversão por passe, quando da utilização de baixas vazões o que leva a um alto tempo de residência e condições de transporte de massa deficientes. Como o objetivo é atingir altas conversões por passe com altos fluxos, os projetos de célula tendem a utilizar eletrodos com alta área superficial por unidade de volume, a exemplo dos eletrodos porosos (PLETCHER e WALSH, 1990).

**b) Eficiência de Corrente:** é o rendimento de um processo baseado na carga circulante e pode ser definida como a quantidade de material reagida pela quantidade que seria reagida se toda a corrente aplicada à célula fosse utilizada para a remoção do material. Da lei de Faraday a equação para a eficiência de corrente em percentagem fica:

$$EC = \frac{Fn\Delta m}{M_i I \Delta t} 100 \quad (33)$$

onde  $F$  é a constante de Faraday ( $98485 \text{ Cmol}^{-1}$ ),  $n$  é o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica,  $M_i$  é a massa molar da espécie química  $i$  ( $\text{gmol}^{-1}$ ),  $I$  é a corrente aplicada ( $A$ ),  $\Delta t$  é o intervalo de tempo em que a corrente foi aplicada ao sistema ( $s$ ) e  $\Delta m$  é a massa reagida ( $g$ ) no intervalo de tempo  $\Delta t$ .

**c) Consumo Energético:** é dado pela quantidade de energia consumida para reagir uma unidade de massa do material dado em ( $\text{kWh.kg}^{-1}$ ), conforme equação a seguir:

$$CE = \frac{V'' I \Delta t}{\Delta m} \quad (34)$$

onde  $V''$  é o potencial aplicado na célula ( $V$ ).

**d) Rendimento Espaço-Tempo:** é uma das variáveis mais importantes para análise do desempenho de um reator. O rendimento espaço tempo ( $\rho_{ET}$ ) expressa a massa de produto por unidade de tempo que pode ser obtida por unidade de volume da célula:

$$\rho_{ET} = \frac{w/t}{V_R} \quad (35)$$

onde  $w$  é a massa de produto recuperada ( $g$ ),  $t$  é o tempo ( $s$ ) e  $V_R$  é o volume do reator. Em função da variação de concentração:

$$\rho_{ET} = \frac{\Delta CM}{t} \quad (36)$$

onde  $\Delta C$  é a variação da concentração ( $mol\ m^{-3}$ ),  $M$  é a massa molecular ( $gmol^{-1}$ ).

Da lei de Faraday tem-se:

$$w/t = \frac{ECIM}{nF} \quad (37)$$

Substituindo na Eq. (35):

$$\rho_{ET} = \frac{ECIM}{nFV_R} \quad (38)$$

O rendimento espaço-tempo é proporcional à corrente efetiva que circula pela célula e, portanto, da densidade de corrente. Como a geometria do eletrodo é determinada para a obtenção de uma alta área superficial por unidade de volume do eletrodo, que é essencial para um bom rendimento espaço-tempo, isto favorece a utilização de eletrodos tridimensionais.

Para possibilitar a comparação entre os diversos tipos de reatores é usual expressar o rendimento espaço-tempo normalizado para um determinado nível de conversão, como por exemplo, de 90%. Desta forma, o rendimento espaço-tempo seria definido como a quantidade de reagente que atingiria a conversão de 90% por unidade de tempo e por unidade de volume do reator.

### 2.3.3.3 A Cinética do Reator Eletroquímico

O reator batelada é indicado para testes de novos processos, sendo preferido em laboratório, portanto, esse é o modelo adotado para o estudo da oxidação eletroquímica de sulfeto em reator com eletrodo (anodo) de leito poroso composto por carbono vítreo reticulado.

Seguindo as considerações de Pletcher e Walsh (1990) para um reator batelada de volume constante de eletrólito ( $V_R$ ), o qual é bem misturado em todos os instantes de tempo, o reagente decai de uma concentração inicial  $C_0$  para um valor  $C_t$  no tempo  $t$ . A agitação efetiva torna a concentração espacialmente uniforme. Assume-se, por simplicidade, que a reação tem uma cinética de primeira ordem com relação ao reagente. A cinética da reação pode ser denominada de pseudo primeira ordem, pois considera como reagente apenas os íons sulfeto, de modo que há etapas em que ocorrem reações também com o oxigênio. A taxa de variação do reagente é de:

$$\frac{dC(t)}{dt} = -kC(t) \quad (39)$$

onde  $k$  é a constante de velocidade da reação.

O balanço de massa no reator pode ser escrito relacionando a taxa de decréscimo da concentração com a corrente da célula, de acordo com a lei de Faraday:

$$-\frac{dC(t)}{dt} = \frac{I(t)}{nFV_R} \quad (40)$$

onde  $I(t)$  é a corrente instantânea no tempo  $t$  e  $V_R$  o volume do reator.

**a) Controle por transferência de carga:** quando há reagente em abundância para toda corrente usada na reação eletroquímica ( $t < t'$ ,  $C(t) \geq C'$  e  $I < I_{\text{lim}}$  onde  $t'$  e  $C'$  são o tempo e a concentração limites) a taxa de decréscimo da concentração é constante, e em função da eficiência de corrente:

$$C(t) = C_0 - \frac{ECIt}{nFV_R} \quad (41)$$

A Eq. (41) descreve o comportamento de um reator eletroquímico do tipo batelada em função da corrente constante de eletrólise ( $I$ ) relacionada à mudança de concentração do reagente ( $\Delta C$ ) através da lei de Faraday da eletrólise.



**b) Controle por transporte de massa:** neste caso é aplicada uma  $I > I_{lim}$  no tempo  $t > t'$  no qual  $C(t) < C'$  e a corrente aplicada  $I > I_{lim}$ . Considerando a reação completamente controlada pelo transporte de massa, e pela definição do coeficiente de transporte de massa:

$$I(t) = I_L = Ak_m nFC(t) \quad (42)$$

onde  $I_L$  é a corrente limite,  $A$  é a área do eletrodo e  $k_m$  é o coeficiente de transporte de massa. Substituindo o  $I(t)$  da Eq. (42) na Eq. (40):

$$-\frac{dC(t)}{dt} = \frac{k_m AC(t)}{V_R} \quad (43)$$

Comparando as Eq. (39) e (43):

$$k = \frac{k_m A}{V_R} \quad (44.A)$$

$$A = A_e V_e \quad (44.B)$$

$$k = \frac{k_m A_e V_e}{V_R} \quad (44.C)$$

onde  $A_e$  é a área específica do eletrodo em  $cm^2 cm^{-3}$  e  $V_e$  é o volume do eletrodo.

Integrando a Eq. (43) tem-se:

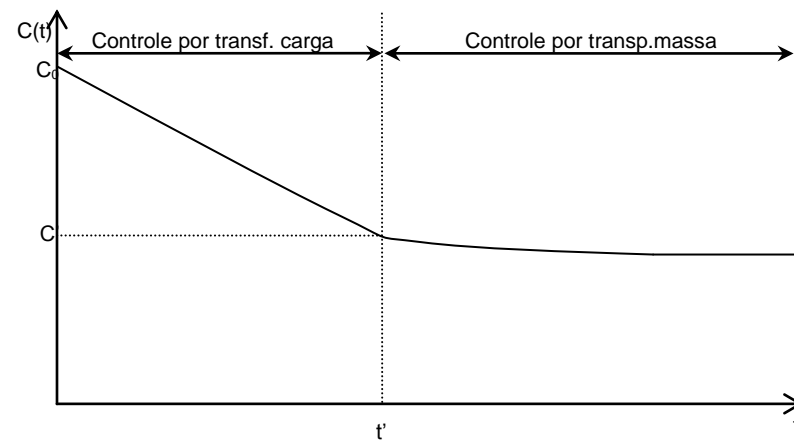
$$C(t) = C_0 \exp\left(-\frac{k_m A_e V_e}{V_R} t\right) \quad (45)$$

A eficiência de corrente agora diminui com o tempo. A reação é agora controlada pelo transporte de massa, a concentração decai exponencialmente com o tempo, e pode ser descrita como na Eq.(45), na qual assume-se  $C_0 = C'$ , ou seja a concentração

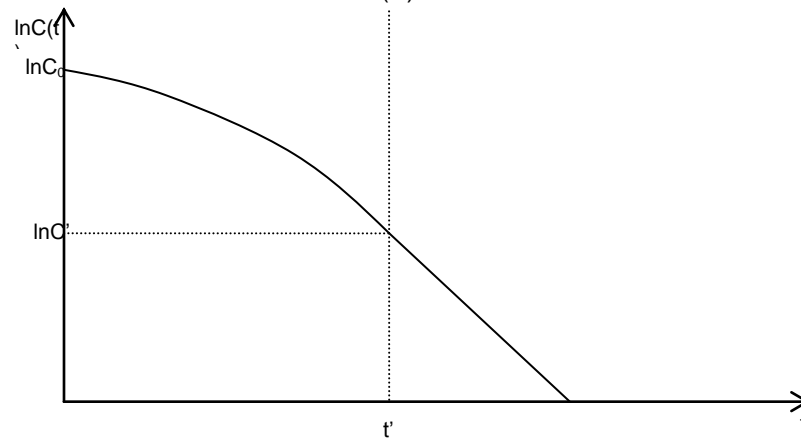
inicial é igual a concentração limite, concentração na qual é desejável que se mantenha a corrente limite ( $I_{\text{lim}}$ ).

$$C(t) = C' \exp\left(-\frac{K_m A V_e}{V_R}(t-t')\right) = \frac{I_{\text{lim}}}{nFAk_m} \exp\left(-\frac{K_m A V_e}{V_R}(t-t')\right) \quad (46)$$

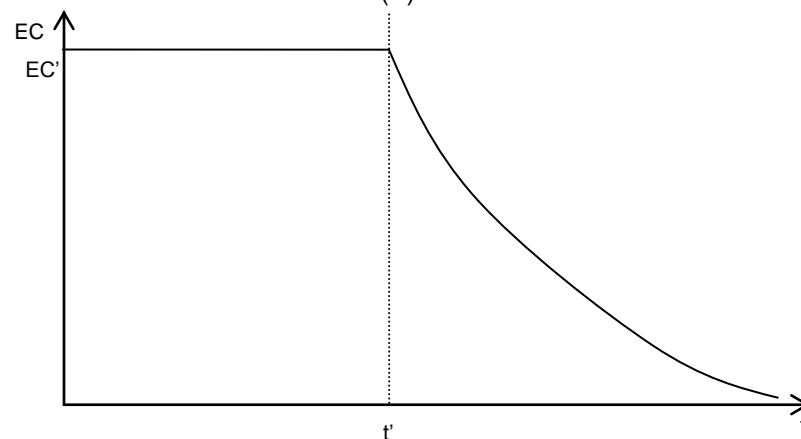
A FIGURA 8 representa o comportamento cinético global de um reator eletroquímico do tipo batelada simples, quando sob o controle por transferência de carga ou por transporte de massa.



(A)



(B)



(C)

FIGURA 8 – COMPORTAMENTO CINÉTICO DE UM REATOR BATELADA SIMPLES. (A) CONCENTRAÇÃO DO REAGENTE; (B) LOGARITMO DA CONCENTRAÇÃO DO REAGENTE; (C) EFICIÊNCIA DE CORRENTE (PLETCHER e WALSH, 1993).

Segundo LEVENSPIEL (2000), para um reator batelada de volume constante, a equação que representa a taxa de reação é:

$$-r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_1 C}{1 + k_2 C} \quad (47)$$

em que  $r$  é a taxa de reação,  $C$  é a concentração,  $k_1$  é a constante 1 e  $k_2$  é a constante 2. Uma reação que segue a Eq. (47) tem o seguinte comportamento apresentado na FIGURA 9:

Para valores altos de  $C$  (ou  $k_2 C \gg 1$ ): a reação é de ordem zero, com a constante de taxa igual a  $k_1/k_2$ ;

Para valores baixos de  $C$  (ou  $k_2 C \ll 1$ ): a reação é de primeira ordem, com constante de taxa igual a  $k_1$ .

A Eq. (47) trata-se da análise integral para reação de ordem variável.

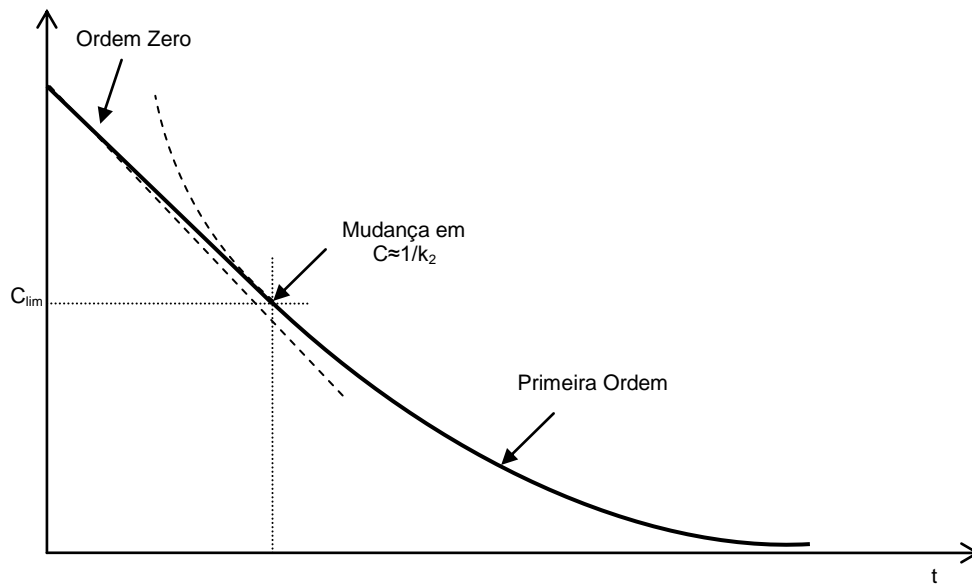


FIGURA 9 – COMPORTAMENTO DE UMA REAÇÃO DE ORDEM VARIÁVEL (adaptado de LEVENSPIEL, 2000)

#### 2.3.3.4 Números Adimensionais

Os números adimensionais permitem que resultados experimentais restritos sejam aplicados a situações envolvendo dimensões físicas distintas e até mesmo propriedades diferentes de fluidos. A análise dimensional torna possível uma generalização dos dados experimentais. Assim, é possível realizar poucos experimentos bem selecionados para descobrir as características de um problema e, conseqüentemente obter importantes economias em tempo e dinheiro (STREETER e WYLIE, 1982).

Quando realizados testes em modelos, estes devem gerar resultados que possam, por meio de transposição de escala, fornecer forças, momentos e cargas dinâmicas que existem no protótipo em tamanho real. Um requisito é que o escoamento de modelo e de protótipo seja cinematicamente semelhante, ou seja, que as velocidades em pontos correspondentes tenham a mesma direção e sentido, diferenciados apenas por um fator de escala constante (FOX e McDONALD, 1998).

Os grupos de números adimensionais podem ser correlacionados através de um procedimento formalizado conhecido como teorema Pi de Buckingham. O teorema Pi de Buckingham pode ser usado para obter os grupos adimensionais governantes de um fenômeno de escoamento. Para alcançar a semelhança dinâmica entre escoamentos geometricamente semelhantes deve-se estar certo que cada grupo adimensional independentemente tem o mesmo valor no modelo e no protótipo. Deste modo, não só as forças terão a mesma importância relativa, mas também os grupos adimensionais dependentes terão o mesmo valor no modelo e no protótipo (STREETER e WYLIE, 1982).

Em engenharia é comum usar grupos adimensionais que relacionam o escoamento propriamente dito e os transportes de massa difusional e convectivo para definir um reator e caracterizar o sistema. Portanto, serão considerados os seguintes grupos adimensionais:

**a) Número de Sherwood ( $Sh$ ):** expressa o fluxo mássico com o difusivo, e é dado pela seguinte equação:

$$Sh = \frac{kmL}{D} \quad (48)$$

onde  $km$  é o coeficiente de transporte de massa ( $ms^{-1}$ ), obtido a partir da Eq. (44),  $L$  é o comprimento característico ( $m$ ) e  $D$  é o coeficiente de difusão ( $m^2s^{-1}$ ). No presente estudo considera-se  $L$  como:

$$L = \frac{2WT}{(W+T)} \quad (49)$$

onde  $W$  é a largura e  $T$  a espessura da câmara anódica.

**b) Número de Reynolds (Re):** relaciona as forças de inércia com as forças viscosas:

$$Re = \frac{\rho vL}{\mu} = \frac{vL}{\nu} \quad (50)$$

onde  $v$  é a velocidade do eletrólito ( $ms^{-1}$ ),  $\nu$  é a viscosidade cinemática ( $m^2s^{-1}$ ),  $L$  é o comprimento característico ( $m$ ),  $\rho$  é a massa específica do eletrólito ( $kgm^{-3}$ ) e  $\mu$  é a viscosidade absoluta ou dinâmica ( $kgm^{-1}s^{-1}$ ).

**c) Número de Schmidt (Sc):** relaciona a taxa de transporte por convecção e por difusão:

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (51)$$

onde  $\nu$  é a viscosidade cinemática ( $m^2s^{-1}$ ) e  $D$  é o coeficiente de difusão ( $m^2s^{-1}$ ).

Os números adimensionais aqui apresentados podem ser arranjados em uma correlação da seguinte forma:

$$Sh = a Re^b Sc^c \quad (52)$$

Segundo Pletcher e Walsh (1990), a correlação acima é utilizada para estudo do transporte de massa em células eletrolíticas com fluxo. Os parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $c$  dependem da geometria do reator e das condições de fluxo; esses parâmetros são obtidos de dados experimentais de corrente limite ( $I_L$ ) em diferentes condições de fluxo. O número de Sherwood caracteriza o fluxo mássico, o número de Reynolds o fluxo líquido e o número de Schmidt relaciona as propriedades de transporte.

O parâmetro  $c$  pode ser considerado igual a 1/3, de acordo com a analogia de Chilton-Colburn, pois isso é razoável para a maioria das aplicações e o número de Schmidt é aproximadamente constante nos efluentes diluídos. Desse modo o parâmetro  $c$  é o de menor interesse prático (SIMONSSON, 1983; INCROPERA E DEWITT, 2003; FOGLER, 2002). No Apêndice A está apresentado em detalhes o desenvolvimento da correlação entre números adimensionais da Eq. (52).

Sendo a análise dos grupos adimensionais um método poderoso para expressar o transporte de massa em um reator eletroquímico, é importante citar alguns cuidados que devem ser observados na utilização das correlações (WALSH, 1993):

- As expressões são usualmente obtidas através de um pequeno número de parâmetros experimentais, portanto, extrapolações para outras condições devem ser realizadas com cautela;
- As relações fornecem valores médios de  $Sh$ . Não são mostradas, por exemplo, as variações no fluxo devido a efeitos de parede ou imperfeições na superfície do eletrodo;
- A precisão das correlações publicadas varia consideravelmente, sendo possível encontrar incertezas em torno de  $\pm 20\%$  no valor previsto de  $Sh$  para um par de valores de  $Re$  e  $Sc$  em relação aos valores experimentais.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é apresentada a metodologia a ser utilizada no estudo do tratamento de sulfeto de hidrogênio em efluentes industriais, definindo as condições experimentais e os materiais e métodos necessários.

#### 3.1 OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE SULFETO DE HIDROGÊNIO DISSOLVIDO

A metodologia para desenvolvimento do presente trabalho propõe a utilização de uma solução, de sulfeto de hidrogênio dissolvido, que simule as condições dos processos industriais, ou seja, que simule o condensado de gases e vapores e as correntes de água ácida do processamento de petróleo. Submeteu-se esta solução a processos de oxidação eletroquímica do sulfeto dissolvido ( $S^{2-}$ ) para formação de sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) e tiosulfato ( $S_2O_3^{2-}$ ).

Para realização dos experimentos foi utilizada uma solução sintética obtida a partir de sulfeto de sódio. Evita-se trabalhar com o  $H_2S$  gasoso para garantir a segurança operacional no laboratório. O sulfeto encontra-se dissolvido na solução sintética conforme Reações (5), (6) e (7).

O processo de oxidação eletroquímica do sulfeto de hidrogênio requer pH neutro ou básico (FIGURA 2) para o  $H_2S$  permanecer completamente dissolvido na solução. Este processo ocorre na superfície do eletrodo da câmara anódica de um reator eletroquímico (Reações (11) a (16)).

O primeiro passo do estudo da oxidação eletroquímica de sulfeto de hidrogênio são as voltametrias obtidas do registro das curvas de corrente versus potencial. Nesta etapa é possível determinar o potencial necessário a ser aplicado na solução para ocorrer a oxidação do  $H_2S$  dissociado e verificar se a reação está controlada por



transporte de massa ou transferência de carga. Num segundo momento, quando já se tem definido o potencial para a reação de oxidação, o estudo é desenvolvido num reator eletroquímico de bancada composto por duas câmaras, uma anódica, onde ocorre a reação de interesse, e outra catódica. A seguir estão apresentados os detalhes das duas etapas do estudo, as voltametrias e os testes no reator eletroquímico.

### 3.1.1 Voltametrias

A voltametria é uma técnica eletroquímica onde as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas a partir do registro das curvas de corrente *versus* potencial. Essas curvas são obtidas durante a eletrólise da espécie em uma célula eletroquímica constituída de três eletrodos, sendo um deles o eletrodo de trabalho, e os outros dois o eletrodo de referência e o eletrodo auxiliar. O potencial é aplicado em forma de varredura, isto é, variando a uma velocidade constante em função do tempo. O potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente. A curva corrente *versus* potencial é chamada de voltamograma. A voltametria é uma técnica sensível para a investigação da cinética eletroquímica, pois a corrente contém informações quantitativas dos mecanismos e o procedimento do experimento é relativamente simples (BRETT, 1996).

### 3.1.2 Reator Eletroquímico

O reator eletroquímico foi construído em acrílico transparente para facilitar a visualização da parte interna. É constituído de duas câmaras, uma anódica e outra catódica, sendo que esta última possibilita quatro posições distintas para o catodo, de modo que há quatro opções de espaçamento entre os eletrodos: 5 mm, 20 mm, 40 mm e 60 mm. Na realização dos experimentos optou-se por descartar a distância de 40 mm, mantendo assim três posições no planejamento experimental. A câmara anódica possui dimensões 80 mm×17 mm×220 mm e a câmara catódica 80 mm×51 mm×220 mm. O

reator utilizado segue a configuração perpendicular entre os fluxos de corrente e eletrólito, conforme FIGURA 7.

A entrada do eletrólito, tanto o anólito quanto o católito, se dá pela base do reator. Visando a obtenção de um fluxo homogêneo de eletrólito, foram construídas duas seções de dimensões  $80\text{ mm}\times 17\text{ mm}\times 35\text{ mm}$  e  $80\text{ mm}\times 51\text{ mm}\times 35\text{ mm}$ , na base da câmara anódica e catódica, e preenchidas por um leito de partículas cilíndricas de polietileno com  $2,5\text{ mm}$  de diâmetro e  $1,5\text{ mm}$  de comprimento, suportadas por uma base em tela plástica.

Cada câmara do reator eletroquímico possui uma abertura lateral de dimensões  $70\text{ mm}\times 130\text{ mm}$ . As duas câmaras são acopladas por pressão através das aberturas laterais, de modo que entre as duas câmaras encontra-se a membrana catiônica DuPont<sup>®</sup>, a qual é fixada com o auxílio de borracha de silicone para vedação.

Como alimentador do anodo foi utilizada uma placa de titânio recoberta por óxidos de ruthênio e irídio (Ti/Ru-Ir DSA<sup>®</sup> (TD)), pois este material tem sido amplamente utilizado como anodo devido ao alto sobrepotencial para reação de oxidação de oxigênio, que é um processo paralelo no reator eletroquímico (OLIVI *et al.*, 2000). Na maioria dos processos eletrolíticos, o uso de um anodo de baixo sobrepotencial de oxigênio leva a considerável redução de custos, pois reduz a diferença de potencial da célula e favorece reações indiretas de oxidação de sulfeto. Em alguns processos eletrolíticos é desejável que o sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio seja o mais alto possível de forma a favorecer a oxidação direta de sulfeto.

### 3.2 MATERIAIS

O material utilizado está apresentado de acordo com cada etapa do estudo, ou seja, as voltametrias e os testes no reator.

### 3.2.1 Materiais Utilizados nas Voltametrias

Antes de iniciar os ensaios de voltametria foram adotados dois procedimentos: primeiro determinou-se as rotações do eletrodo de trabalho a serem utilizadas e segundo adotou-se um sistema para preparo de soluções sintéticas. Os dois procedimentos estão descritos em detalhes no item 3.3.2 e os materiais necessários estão listados nos itens (a), (b) e (c) a seguir.

#### (a) Determinação das rotações do eletrodo de trabalho utilizadas nas voltametrias:

- Água deionizada;
- Permanganato de potássio ( $KMnO_4$ ) - reagente P.A. – da marca Synth;
- Célula eletroquímica convencional de 100 mL e tampa com cinco orifícios;
- Eletrodo disco rotatório de carbono vítreo de área superficial de  $0,126\text{ cm}^2$ .

#### (b) Sistema de Obtenção de solução sintética utilizada nas voltametrias:

- Água deionizada, sulfeto de sódio nona-hidratado ( $Na_2S \cdot 9H_2O$ ) e cloreto de sódio ( $NaCl$ ) - reagentes P.A. – das marcas Synth e Vetec;
- Gás nitrogênio ( $N_2$ ) para borbulhamento;
- Dois kitassatos;
- Mangueiras de PVC de 8 mm diâmetro da marca FESTO;
- Válvulas FESTO de 8 mm;
- Rolhas de borracha;
- Tubos de vidro;
- Aparelho de ultrassom modelo USC700 da marca UNIQUE.

**(c) Obtenção dos voltamogramas:**

- Solução sintética de sulfeto de sódio 0,044 *M* e 0,022 *M* ;
- Gás nitrogênio ( $N_2$ ) para borbulhamento;
- Célula eletroquímica convencional de 100 *mL* com três eletrodos e tampa com cinco orifícios;
- pHmetro de bancada da marca Digimed;
- Borbulhador de gás;
- Eletrodo de trabalho composto por disco rotatório de carbono vítreo de área superficial de 0,126  $cm^2$ ;
- Eletrodo auxiliar composto por espiral de platina;
- Eletrodo de referência composto por ( $Ag/AgCl$ )/*KCl saturado* , cujo potencial é de +0,199 *V* em relação ao eletrodo normal de hidrogênio;
- Potenciostato MQPG-01 da Microquímica acoplado a um microcomputador.

A FIGURA 10 apresenta o esquema e a foto da bancada experimental para os voltamogramas.

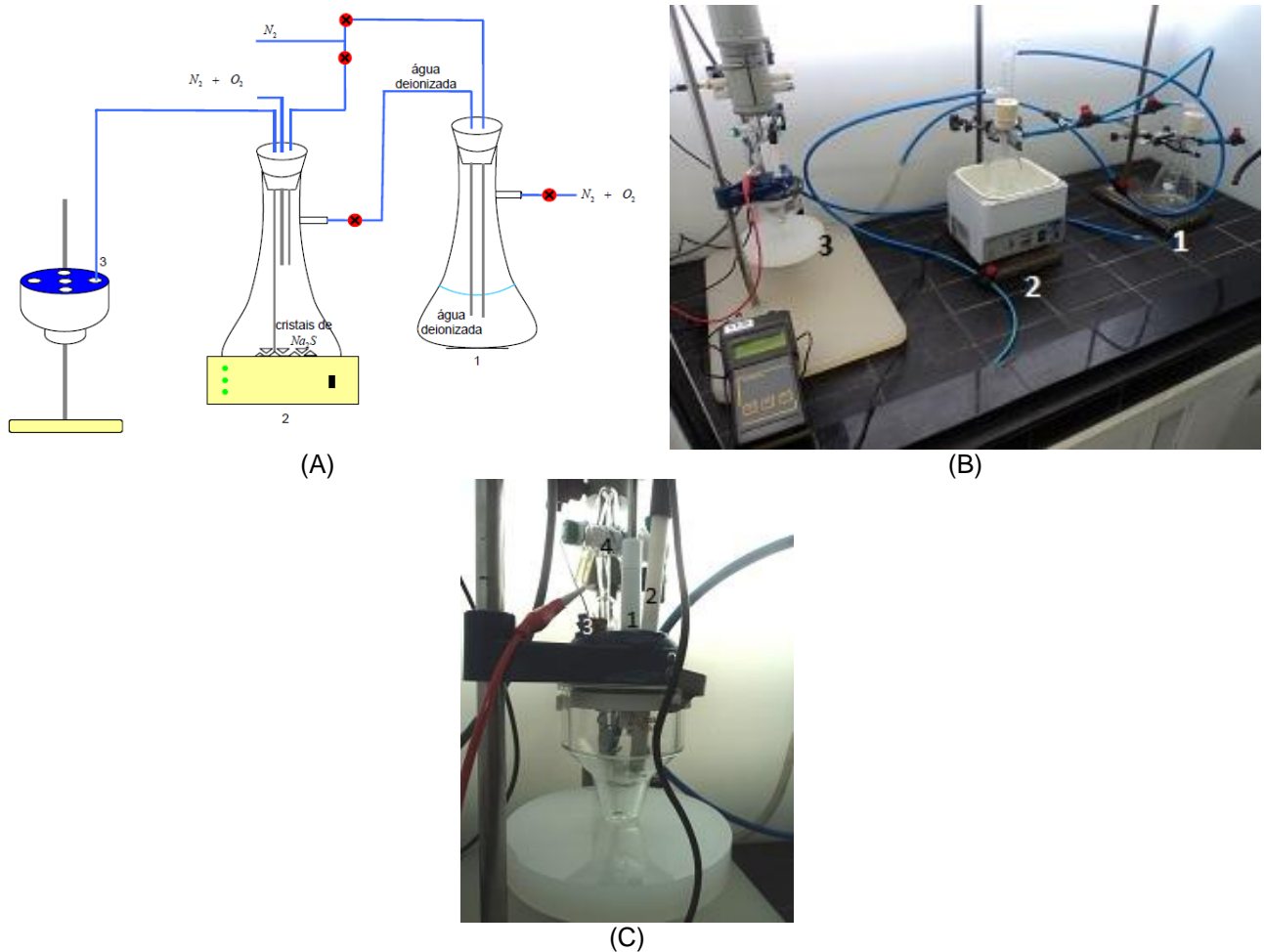


FIGURA 10 – (A) ESQUEMA E (B) FOTO DO SISTEMA DE OBTENÇÃO DE SOLUÇÃO SINTÉTICA: (1) KITASSATO COM ÁGUA DEIONIZADA, (2) ULTRASSOM E KITASSATO COM CRISTAIS DE  $Na_2S \cdot 9H_2O$ , (3) CÉLULA ELETROQUÍMICA; (C) CÉLULA ELETROQUÍMICA: (1) ELETRODO DE TRABALHO; (2) ELETRODO DE REFERÊNCIA; (3) ELETRODO AUXILIAR; (4) BORBULHADOR DE NITROGÊNIO.

### 3.2.2 Materiais Utilizados nos Testes com o Reator Eletroquímico

- Solução sintética de sulfeto de sódio como anólito  $0,044 M$  ;
- Solução de  $NaOH$   $0,1 M$  como católito;
- Gás nitrogênio ( $N_2$ ) para borbulhamento;
- Reator eletroquímico projetado em acrílico e composto por duas câmaras, uma anódica e outra catódica, sendo esta última com possibilidade de quatro posições distintas para o catodo;

- Membrana catiônica da marca DuPont<sup>®</sup>. A especificação da membrana está no Apêndice B;
- Reservatório catódico e anódico com capacidade de 2 L cada;
- Bomba peristáltica modelo 206 da Milan;
- Mangueiras de silicone de diâmetro 3 mm;
- pHmetro de bancada da marca Digimed;
- Fonte da marca Agilent modelo E3645A com capacidade de fornecer 35 V e controlada potenciostaticamente;
- Cabos elétricos;
- Placa de carbono vítreo reticulado (CVR) de porosidade 45 *ppi* e área superficial  $27,2\text{cm}^2\text{cm}^{-3}$  de dimensões 80 mm×17 mm×150 mm como anodo (especificação no Apêndice C);
- Placa de titânio revestida de óxidos de irídio e ruthênio (Ti/Ru-Ir DSA<sup>®</sup> (TD)) de dimensões 80 mm×2 mm×150 mm como alimentador no anodo (especificação no Apêndice D);
- Placa de aço inox 304 (AI) de dimensões 80 mm×0,9 mm×150 mm como catodo;
- Quatro eletrodos de molibdênio como referência além do (Ag/AgCl)/KCl saturado;
- partículas cilíndricas de polietileno com 2,5 mm de diâmetro e 1,5 mm de comprimento;
- Tela plástica;
- Multímetro portátil modelo 5880 da marca Icel;
- Capela equipada com lavador de gases;
- Cromatógrafo de íons modelo 882 da Metrohm.

A FIGURA 11 apresenta um esquema e uma foto do reator eletroquímico.

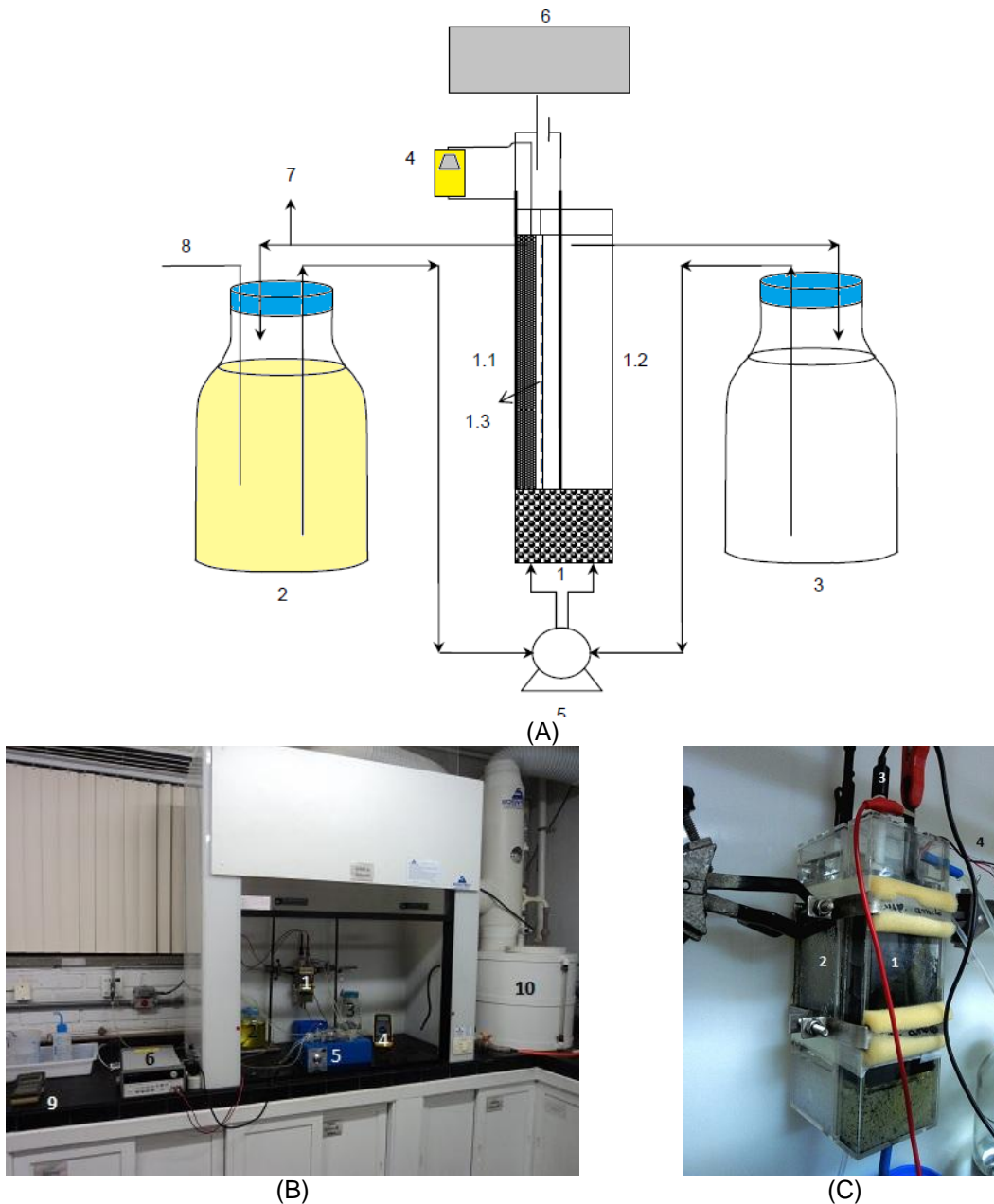


FIGURA 11 – SISTEMA DE OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA - (A) E (B) ESQUEMA E FOTO DO SISTEMA: (1) REATOR ELETROQUÍMICO; (1.1) CÂMARA ANÓDICA; (1.2) CÂMARA CATÓDICA; (1.3) MEMBRANA CATIONICA DuPont®; (2) RESERVATÓRIO ANÓDICO; (3) RESERVATÓRIO CATÓDICO; (4) MULTÍMETRO; (5) BOMBA PERISTÁLTICA; (6) FONTE; (7) RETIRADA DE AMOSTRA; (8) ENTRADA DE  $N_2$ ; (9) PHMETRO; (10) LAVADOR DE GASES; (C) FOTO DO REATOR ELETROQUÍMICO: (1) CÂMARA ANÓDICA; (2) CÂMARA CATÓDICA; (3) ELETRODO DE REFERÊNCIA ( $Ag/AgCl$ )/ $KCl$  saturado; (4) ELETRODOS DE MOLIBDÊNIO.

### 3.3 MÉTODOS

Os métodos necessários à execução do estudo da oxidação eletroquímica de sulfeto de hidrogênio foram empregados de acordo com as etapas a seguir:

- Planejamento experimental;
- Preparação e realização dos experimentos;
- Tratamento dos dados e análise dos resultados.

#### 3.3.1 Planejamento Experimental

(a) **Voltametrias:** para as voltametrias foram empregadas duas concentrações distintas de sulfeto, a primeira de  $[S^{2-}] = 0,044 M$  e a segunda de  $[S^{2-}] = 0,022 M$ , com o objetivo de investigar alterações nos picos de corrente devido efeitos de transporte de massa. Para todas as soluções foi mantida  $[NaCl] = 0,100 M$ . Admitiu-se  $[S^{2-}] = 0,044 M$  devido à uma análise de concentração de sulfeto em efluente real. Para essa análise de concentração utilizou-se da técnica de titulação iodimétrica, descrita em detalhes no Apêndice E, técnica esta disponível quando foi possível o acesso à uma amostra real.

Para cada concentração de sulfeto os voltamogramas foram obtidos em seis velocidades diferentes de varredura:  $1 mVs^{-1}$ ,  $5 mVs^{-1}$ ,  $10 mVs^{-1}$ ,  $15 mVs^{-1}$ ,  $20 mVs^{-1}$  e  $25 mVs^{-1}$ . E na velocidade de varredura de  $1 mVs^{-1}$  obteve-se voltamogramas também em seis rotações distintas do eletrodo de trabalho: sem rotação,  $50 rpm$ ,  $100 rpm$ ,  $150 rpm$ ,  $175 rpm$  e  $200 rpm$ . Todas as voltametrias limitaram-se a varredura anódica, pois a mesma compreende a região de interesse, ou seja, a reação de oxidação do sulfeto. A varredura de potencial foi realizada entre os potenciais  $-1,0 V$  e  $+1,0 V$ , indicados para eletrodos de grafite em soluções  $0,1 M$  de  $NaCl$  (BRETT, 1996). Os testes que resultaram na escolha dessas rotações estão no item 3.3.2. Os testes na célula eletroquímica foram realizados em triplicatas e então escolhida a corrida que



melhor representasse a reação de interesse, ou seja, os voltamogramas que mantiveram o menor nível de ruído.

(b) **Testes no reator:** nos testes com o reator duas câmaras foram definidas três vazões ( $Q_1, Q_2, Q_3$ ) e três espaçamentos entre o catodo e o anodo ( $d_1, d_2, d_3$ ), resultando num total de nove condições operacionais diferentes, conforme TABELA 1. As vazões foram medidas na saída do reator, retirando-se um volume pré-estabelecido, sendo equivalentes as rotações de 20 rpm, 40 rpm e 60 rpm da bomba peristáltica.

O reator operou no modo potencioestático, pois este garante uma maior seletividade da reação de interesse, evitando assim reações paralelas, e garantindo a oxidação direta do sulfeto. Cada condição da TABELA 1 foi realizada em duplicata, procedimento fundamental para a aplicação das análises estatísticas.

Em todos os experimentos o reator iniciou sua operação com concentração de sulfeto de  $[S^{2-}] = 0,044 M$ . E durante oito horas foram retiradas amostras do reator para análise das concentrações de sulfeto ( $S^{2-}$ ), sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) e tiosulfato ( $S_2O_3^{2-}$ ). Os valores de concentração apresentados no Capítulo 4 são resultantes das médias aritméticas dos testes em duplicata.

TABELA 1– PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA O REATOR 2 CÂMARAS

Experimento	Variável 1 ( $d(mm)$ )	Variável 2 ( $Q(Lh^{-1})$ )
1	$d_1 = 5$	$Q_1 = 1,05$
2	$d_1 = 5$	$Q_2 = 2,38$
3	$d_1 = 5$	$Q_3 = 3,60$
4	$d_2 = 20$	$Q_1 = 1,05$
5	$d_2 = 20$	$Q_2 = 2,38$
6	$d_2 = 20$	$Q_3 = 3,60$
7	$d_3 = 60$	$Q_1 = 1,05$
8	$d_3 = 60$	$Q_2 = 2,38$
9	$d_3 = 60$	$Q_3 = 3,60$

A partir da análise e manipulação dos resultados de concentração foram obtidas figuras de mérito e a correlação entre números adimensionais para a oxidação eletroquímica de sulfeto de hidrogênio.

### 3.3.2 Realização dos Experimentos

(a) **Voltametrias:** antes de iniciar as voltametrias foram feitos testes para verificar quais rotações seriam utilizadas nos voltamogramas. Os testes de rotação consistem na visualização das linhas de corrente obtidas da dissolução de cristais de permanganato de potássio ( $KMnO_4$ ) em função da rotação do eletrodo de trabalho. Os testes foram realizados quando o eletrodo de trabalho encontrava-se em repouso e nas rotações de 100 *rpm*, 150 *rpm*, 200 *rpm*, 300 *rpm* e 400 *rpm*. Constatou-se que a partir de 200 *rpm* surgem turbulências no escoamento devido o efeito de parede da célula, o que pode resultar em distorções nos voltamogramas impedindo a reprodução dos testes de voltametria. Desse modo, para obtenção dos voltamogramas foram descartadas as rotações de 300 *rpm* e 400 *rpm*. A FIGURA 12 apresenta a visualização das linhas de corrente em função da rotação do eletrodo de trabalho.

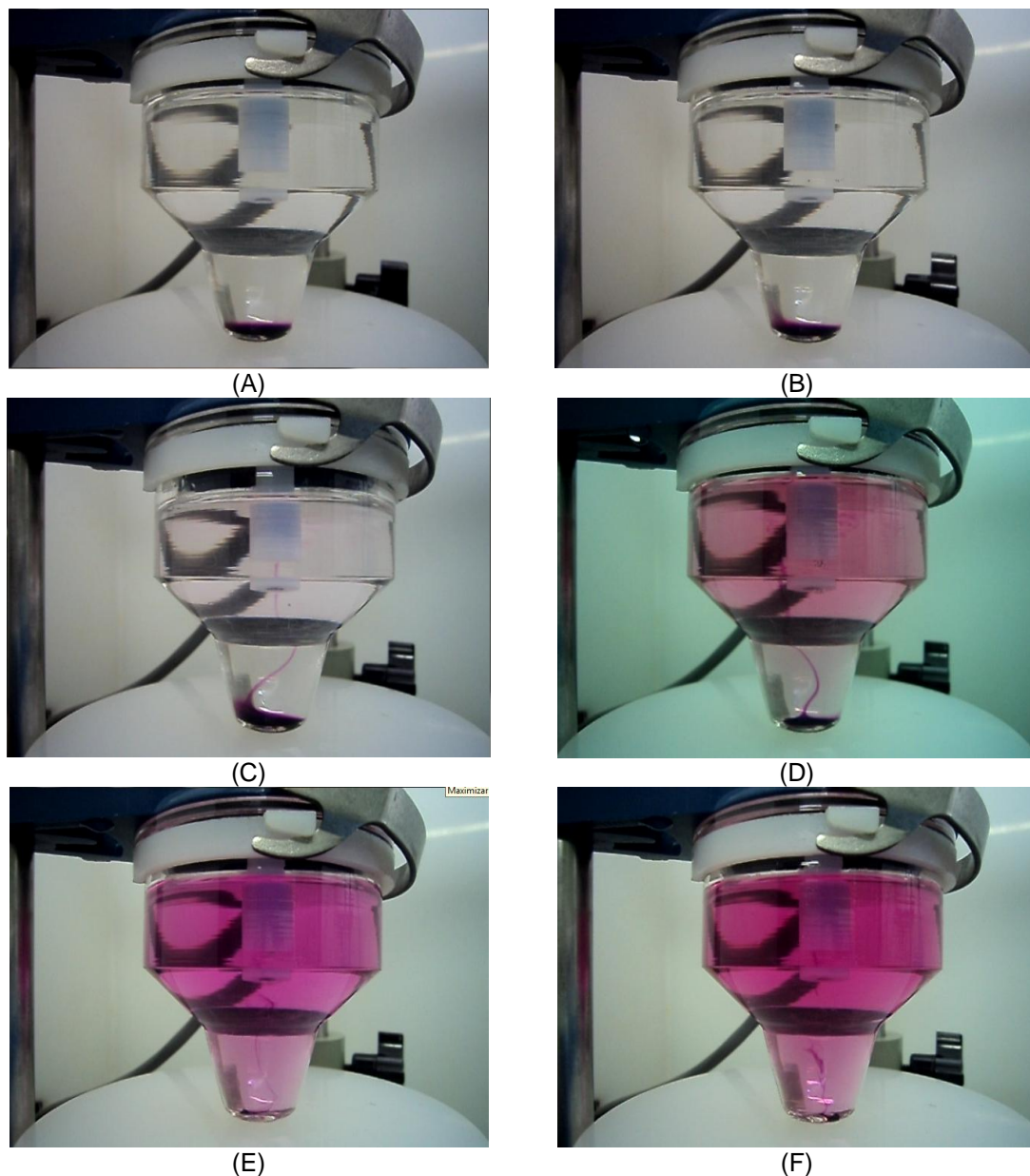


FIGURA 12 – COMPORTAMENTO DO FLUXO DENTRO DA CÉLULA ELETROQUÍMICA EM FUNÇÃO DA ROTAÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO: (A) SEM ROTAÇÃO; (B) 100 rpm; (C) 150 rpm; (D) 200 rpm; (E) 300 rpm; (F) 400 rpm

Para obtenção de solução sintética de sulfeto utilizada nas voltametrias, cristais de  $Na_2S \cdot 9H_2O$  e de  $NaCl$  foram colocados num kitassato e retirado oxigênio pela adição de nitrogênio. Num segundo kitassato, foi feita a desoxigenação da água por borbulhamento de  $N_2$ . Em seguida, a água foi transferida para o recipiente com o

$Na_2S \cdot 9H_2O$  e o  $NaCl$  e feita sua dissolução com ultrassom. Numa última etapa, a solução pronta foi transferida para a célula eletroquímica. Todos os processos de transferência foram realizados por pressão positiva de  $N_2$ . Uma esquematização do processo e uma foto da montagem do sistema foi apresentada na FIGURA 10.

(b) **Testes no reator:** para os testes no reator, inicialmente o reservatório catódico era carregado com 2 L de solução de  $NaOH$  0,1 M e o reservatório anódico com 2 L de solução de  $NaCl$  0,1 M. A solução de  $NaCl$  era borbulhada com  $N_2$  durante trinta minutos para desoxigenação. Logo após, eram adicionados os cristais de  $Na_2S \cdot 9H_2O$  para obtenção da solução sintética de sulfeto 0,044 M. Dissolvidos os cristais de  $Na_2S \cdot 9H_2O$  era iniciada a recirculação do anólito e do católito entre as câmaras anódica e catódica e seus respectivos reservatórios.

Os testes no reator tiveram duração de oito horas e durante todo esse período  $N_2$  foi borbulhado no reservatório anódico. Amostras na saída da câmara anódica eram retiradas a cada hora para determinação de  $S^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$  e  $S_2O_3^{2-}$ , de modo que na primeira meia hora as amostras foram retiradas a cada dez minutos.

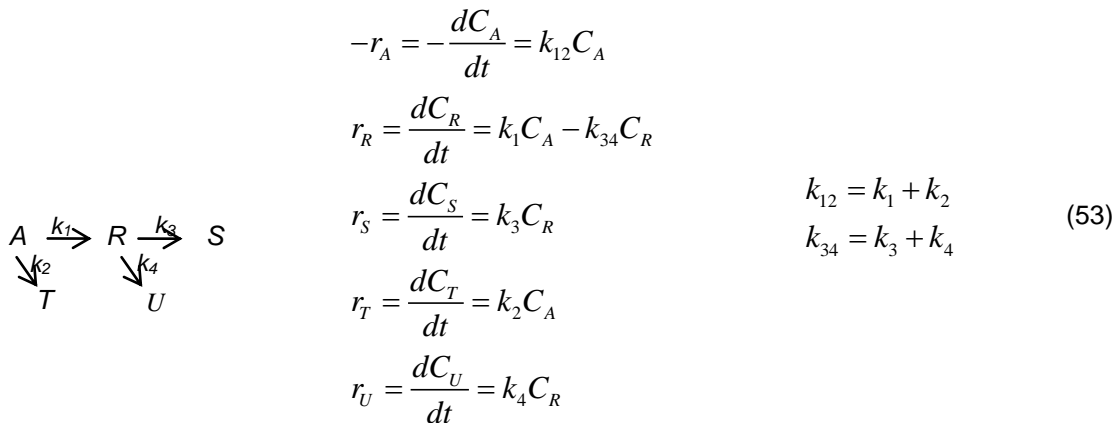
As determinações de  $S^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$  e  $S_2O_3^{2-}$  foram realizadas através de cromatografia iônica. Para determinação de  $SO_4^{2-}$  e  $S_2O_3^{2-}$  era feita uma diluição de 1/100 da amostra no próprio eluente do cromatógrafo e em seguida a análise, para evitar a oxidação da amostra. E para a determinação de  $S^{2-}$ , a mesma amostra era reagida com peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), seguindo o que sugere Keller e Leman *apud* Dutta *et al.* (2009), para o  $S^{2-}$  converter-se a  $SO_4^{2-}$  como mostra a Reação (10), e então diluída na proporção 1/200 em água ultrapura. A quantidade de  $SO_4^{2-}$  determinada da adição de  $H_2O_2$  era subtraída daquela determinada no eluente e sem a adição do  $H_2O_2$ , e pela estequiometria da Reação (10) determinou-se a quantidade de  $S^{2-}$  presente na amostra.

### 3.3.3 Tratamento dos Dados e Análise dos Resultados

A partir dos perfis de concentração determinados experimentalmente para todas as nove condições operacionais, foram obtidas as conversões (Eq. 32), eficiências de corrente (Eq. 33), consumo energético (Eq. 34) e rendimento espaço-tempo (Eq. (36) e (38)). Para cada condição analisada os valores obtidos para o rendimento espaço-tempo ( $\rho_{ET}$ ) foram normalizados para o tempo de operação de oito horas em todas as situações.

As curvas de concentração foram submetidas à análise integral pelo método de Denbigh (LEVENSPIEL, 2000) para determinação dos coeficientes de reação ( $k$ ). De posse dos  $k$  e das Eq. (48) a (52) foi possível determinar os coeficientes de transporte de massa ( $km$ ) e chegar a correlação entre os números adimensionais.

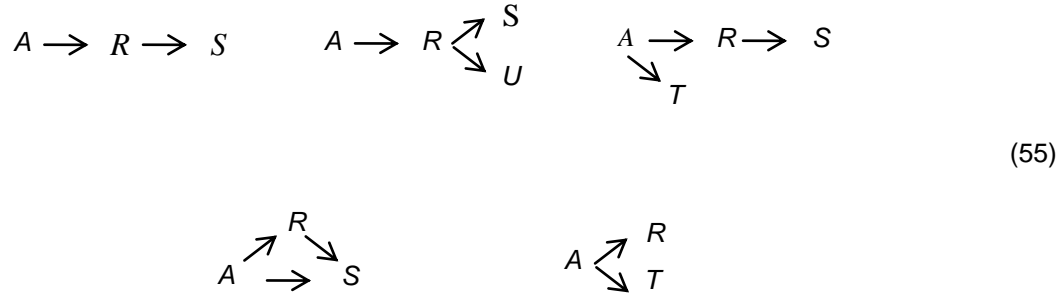
Denbigh foi o primeiro a tratar o seguinte esquema geral de taxa de reação:



com

$$C_{A0} + C_{R0} + C_{S0} + C_{T0} + C_{U0} = C_A + C_R + C_S + C_T + C_U \quad (54)$$

As Eq. (53) reduzem diretamente para os seguintes casos especiais:



Este esquema é largamente utilizado em sistemas reais de reações. A integração das Eq. (53) resultam em:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \exp(-k_{12}t) \quad (56)$$

$$\frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{k_1}{k_{34} - k_{12}} (\exp(-k_{12}t) - \exp(-k_{34}t)) + \frac{C_{R0}}{C_{A0}} \exp(-k_{34}t) \quad (57)$$

$$\begin{aligned}
 \frac{C_S}{C_{A0}} = & \frac{k_1 k_3}{k_{34} - k_{12}} \left( \frac{\exp(-k_{34}t)}{k_{34}} - \frac{\exp(-k_{12}t)}{k_{12}} \right) + \frac{k_1 k_3}{k_{12} k_{34}} \\
 & + \frac{C_{R0}}{C_{A0}} \frac{k_3}{k_{34}} [1 - \exp(-k_{34}t)] + \frac{C_{S0}}{C_{A0}}
 \end{aligned} \quad (58)$$

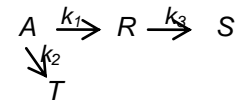
$$\frac{C_T}{C_{A0}} = \frac{k_2}{k_{12}} [1 - \exp(-k_{12}t)] + \frac{C_{T0}}{C_{A0}} \quad (59)$$

$\frac{C_U}{C_{A0}}$  ...é a mesma equação para  $\frac{C_S}{C_{A0}}$ , porém com  $k_3 \leftrightarrow k_4$  e  $C_{S0} \leftrightarrow C_{U0}$

Para o caso especial onde  $C_{R0} = C_{S0} = C_{T0} = C_{U0} = 0$  as expressões podem ser simplificadas e também é possível determinar  $C_R = f(C_A)$ , assim:

$$\frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{k_1}{k_{12} - k_{34}} \left[ \left( \frac{C_A}{C_{A0}} \right)^{k_{34}/k_{12}} - \left( \frac{C_A}{C_{A0}} \right) \right] \quad (60)$$

Na análise da oxidação eletroquímica de sulfeto à sulfato e tiosulfato, para determinação das constantes da taxa de reação, as Eq. (56) a (59) foram reduzidas para o seguinte caso:



onde  $A = S^{2-}$ ;  $R = S$ ;  $S = S_2O_3^{2-}$  e  $T = SO_4^{2-}$ .

Como visto nas Eq. (53), Denbigh considera em seu método que todas as reações presentes são de primeira ordem. Sendo assim, na utilização desse método integral, todas as curvas de concentração apresentadas foram ajustadas para equações do tipo  $C_A = C_{A_0} e^{-kt}$ , que representam reações de primeira ordem.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O estudo da oxidação eletroquímica de sulfeto está dividido em duas etapas, a primeira trata das voltametrias obtidas do registro das curvas de corrente vs potencial e a segunda dos testes no reator eletroquímico. O estudo voltamétrico é uma etapa fundamental, de modo que possibilita a determinação do potencial necessário a ser aplicado no reator para ocorrer a oxidação do  $H_2S$  dissociado, além de analisar indícios de controle por transferência de carga ou transporte de massa na reação. A segunda etapa, os testes no reator eletroquímico perpendicular de leito poroso, possibilita analisar o sistema através da construção de figuras de mérito, quando submetido a diferentes condições hidrodinâmicas e de sobrepotencial, e determinar qual a melhor condição de operação. Dos testes no reator também é possível a obtenção de correlações entre números adimensionais, que visam analisar em quais condições ou etapas da reação pode predominar o controle por transporte de massa.

### 4.1 RESULTADOS DA ANÁLISE VOLTAMÉTRICA DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE SULFETO

Na realização das voltametrias, limitou-se à varredura anódica, pois a mesma compreende a região de interesse. Nos voltamogramas da FIGURA 13 são observados picos anódicos próximos ao potencial de  $0,60 V$ . A princípio, a faixa de potencial na qual ocorre a reação de interesse está compreendida entre  $0,0 V$  e  $1,0 V$ , o que corresponde as Reações (12), (13), (14) e (16). O pico próximo a  $0,60 V$  é atribuído à reação de oxidação de sulfeto, e o aumento de corrente no potencial a partir de  $1,0 V$  é atribuído à evolução de oxigênio ( $O_2$ ) na superfície do eletrodo de trabalho.



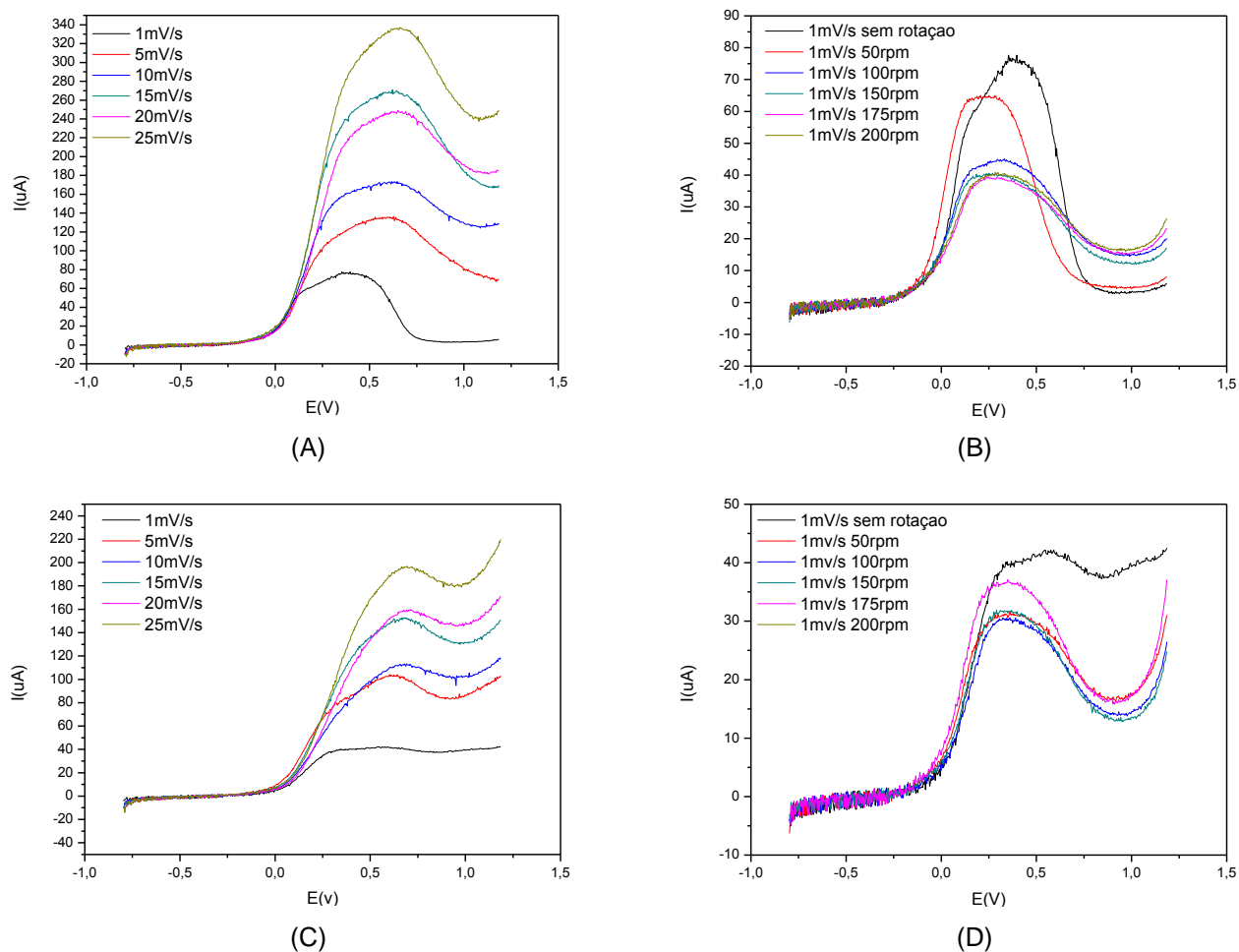


FIGURA 13 - VOLTAMOGRAMAS DA SOLUÇÃO SINTÉTICA: (A) E (B)  $[S^{2-}] = 0,044 M$  E  $[NaCl] = 0,100 M$  ; (C) E (D)  $[S^{2-}] = 0,022 M$  E  $[NaCl] = 0,100 M$  ; (A) E (C) CORRENTE vs POTENCIAL EM DIFERENTES VELOCIDADES DE VARREDURA; (B) E (D) CORRENTE vs POTENCIAL A  $1 mVs^{-1}$  E EM DIFERENTES ROTAÇÕES DO ELETRODO DE TRABALHO.

Nos testes voltamétricos duas concentrações de sulfeto na solução sintética foram analisadas ( $0,044 M$  e  $0,022 M$ ) em diferentes taxas de varredura de potencial ( $\nu$ ) e rotações do eletrodo de trabalho ( $\omega$ ). Nas duas soluções é observado um aumento da corrente de pico ( $I_p$ ) com o aumento de  $\nu$  (FIGURA 13 (A) e (C)) e uma queda com o aumento da rotação nas voltametrias a  $1 mVs^{-1}$  (FIGURA 13 (B) e (D)). Para as duas soluções, apesar do aumento de  $I_p$  com  $\nu$ , o potencial de pico ( $E_p$ ) se

mantém próximo de  $0,60\text{ V}$  (FIGURA 13 (A) e (C)). Outros dois aspectos importantes são o aumento de  $I_p$  com o aumento da concentração de sulfeto na solução, comportamento típico de sistemas controlados por transporte de massa; e potenciais de equilíbrio próximos a  $0,20\text{ V}$ , de modo que este último aponta para a ocorrência da mesma reação, ou reações, em todos os voltamogramas apresentados.

A análise do comportamento dos voltamogramas da FIGURA 13 é feita com base no que apresenta Greef *et al.* (1985), quando trata de técnicas de varredura de potencial e voltametria cíclica.

O perfil dos voltamogramas a  $1\text{ mVs}^{-1}$  na FIGURA 13 (A) e (C) diferem um pouco dos perfis em outras taxas de varredura; esse comportamento deve-se ao regime estacionário que se estabelece nessas condições. O aumento da intensidade do pico de corrente com a velocidade de varredura e a diminuição dos mesmos com o aumento da rotação do eletrodo de trabalho ( $\omega$ ), indicam a existência de uma reação em duas etapas, na qual o produto da primeira reação seria o reagente da segunda, de modo que a rotação altera o tempo de residência ao produto da primeira reação, necessário para a ocorrência da segunda etapa. Essa hipótese decorre das Reações (11) e (16) para formação de tiosulfato ( $S_2O_3^{2-}$ ) a partir de enxofre elementar ( $S$ ).

No caso de voltametrias, pode-se utilizar um teste de reversibilidade do sistema, descrito por Greef *et al.* (1985), através da análise de potenciais ( $E_p$ ) e correntes de pico ( $I_p$ ) dos voltamogramas da FIGURA 13 (A) e (C). O teste consiste em verificar se  $I_p$  é função da raiz quadrada da taxa de varredura ( $\nu$ )<sup>1/2</sup> e se  $E_p$  é independente de  $\nu$ . Os gráficos da FIGURA 14 apresentam o comportamento de  $\nu$  vs  $I_p$  e de  $\nu$  vs  $E_p$  para as soluções  $0,044\text{ M}$  e  $0,022\text{ M}$  de sulfeto.

Seguindo o critério do teste de reversibilidade, as  $\nu$  e as  $I_p$  da FIGURA 13 (A) e (C), plotadas na FIGURA 14 (A) e (C), relacionam-se entre si segundo as Eq. (61) e (62), apresentando coeficientes de correlação ao quadrado ( $R^2$ ) de 0,987 e 0,994 para as soluções  $0,044\text{ M}$  e  $0,022\text{ M}$  de sulfeto, respectivamente.

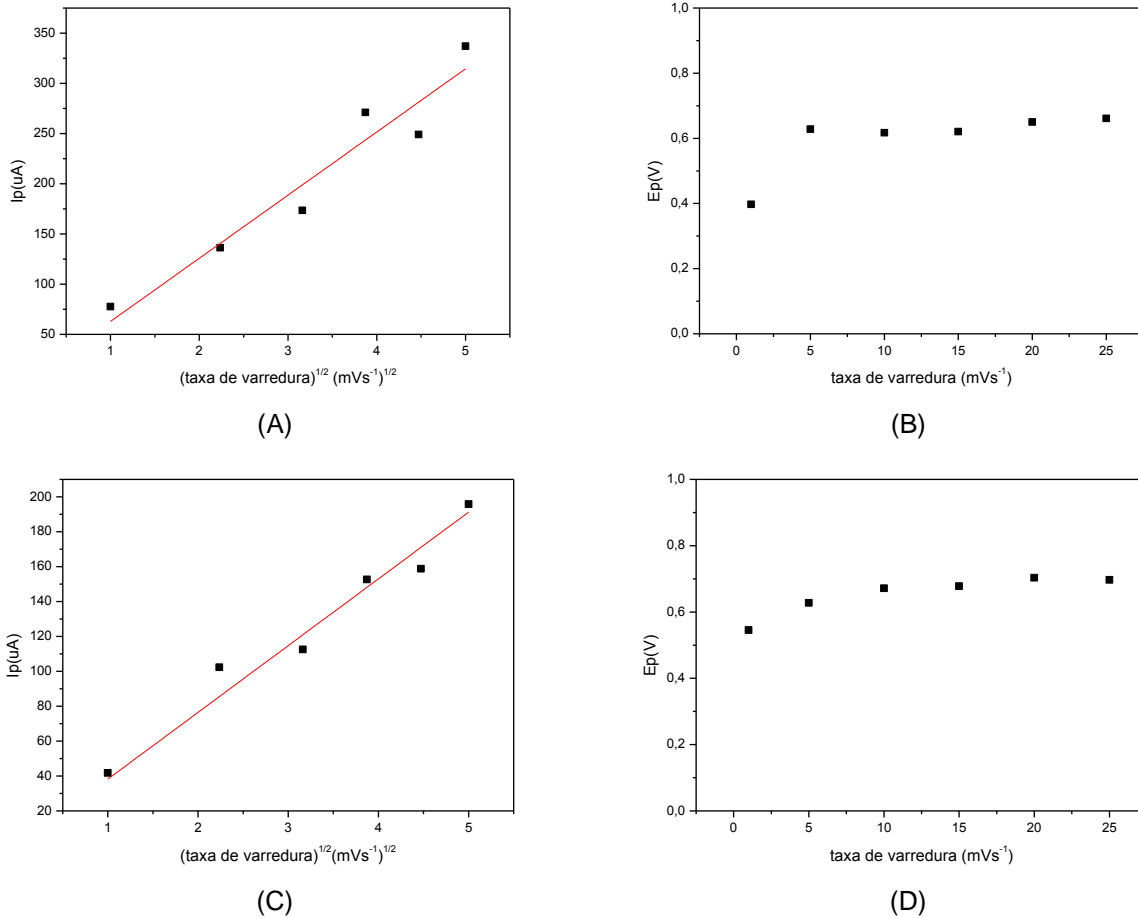


FIGURA 14 – TESTE DE LINEARIDADE PARA OS VOLTAMOGRAMAS DA SOLUÇÃO SINTÉTICA: (A) E (B)  $[S^{2-}] = 0,044 M$  E  $[NaCl] = 0,100 M$  ; (C) E (D)  $[S^{2-}] = 0,022 M$  E  $[NaCl] = 0,100 M$  ; (A) E (C)

$$\nu^{1/2} \text{ vs } I_p ; \text{ (B) E (D) } \nu \text{ vs } E_p .$$

Assim, a linearidade das Eq. (61) e (62) e a independência de  $E_p$  com relação a  $\nu$ , exceto para a  $\nu = 1 \text{ mVs}^{-1}$  devido o regime estacionário, apontam para uma reação reversível, e ao mesmo tempo rápida, de acordo com o que afirma Greef *et al.* (1985), que uma reação só pode ser rápida se for reversível.

$$I_p = 6,29 \times 10^{-5} \nu^{1/2} \quad (61)$$

$$I_p = 3,82 \times 10^{-5} \nu^{1/2} \quad (62)$$

Khudaish e Al-Hinai (2006), em seu estudo de oxidação eletroquímica de sulfeto em eletrodos modificados por pentóxido de vanádio, sugerem ser o transporte de massa o responsável pelo aumento das correntes de pico com o aumento da taxa de varredura. A passivação dos eletrodos, por deposição de enxofre elementar, seria a responsável pela queda da corrente de pico com o aumento da rotação do eletrodo de trabalho.

## 4.2 RESULTADOS DOS TESTES NO REATOR

Em todos os experimentos com o reator eletroquímico, a operação iniciou na concentração de  $0,044 M$  de sulfeto e o potencial aplicado ao sistema através da fonte foi controlado para manter  $0,4 V$  no eletrodo de referência de  $(Ag/AgCl)/KCl$  saturado, posicionado no interior do anodo. O potencial de  $0,4 V$  equivale ao potencial de pico observado na FIGURA 13 (A), a uma velocidade de varredura de  $1 mVs^{-1}$ . Durante a realização de todos os experimentos com o reator, o  $pH$  foi verificado de modo que se manteve próximo a 13 ao longo das oito horas, garantindo a completa dissolução do sulfeto em todos os testes conforme FIGURA 2.

As três distâncias entre o anodo e o catodo ( $5 mm$ ,  $20 mm$  e  $60 mm$ ) tem por objetivo submeter o anodo, composto por carbono vítreo reticulado (CVR), à diferentes sobrepotenciais. Devido a esses sobrepotenciais, podem ocorrer distribuições de potencial distintas ao longo da espessura do anodo, afetando assim o consumo do reagente ( $S^{2-}$ ) e a formação de produtos ( $SO_4^{2-}$  e  $S_2O_3^{2-}$ ).

### 4.2.1 Figuras de Mérito

Neste tópico são apresentados os gráficos do potencial e da corrente aplicados durante os testes, dos perfis de concentração de reagente e produtos e das figuras de

mérito como conversão, eficiência de corrente e consumo energético nas vazões de  $1,05 \text{ Lh}^{-1}$ ,  $2,38 \text{ Lh}^{-1}$  e  $3,60 \text{ Lh}^{-1}$ .

**a) Para a vazão  $Q_1 = 1,05 \text{ Lh}^{-1}$**

Os gráficos da FIGURA 15 (A) e (B) apresentam uma diminuição do potencial e da corrente aplicados, para manter  $0,4 \text{ V}$  no eletrodo de referência de  $(\text{Ag}/\text{AgCl})/\text{KCl saturado}$ , ao longo das três distâncias entre catodo e anodo. A essa queda de potencial e corrente pode-se atribuir a polarização do eletrodo sofrida no início da operação do reator, e também a diminuição da quantidade de reagente ( $\text{S}^{2-}$ ) na solução, de modo que o potencial se mantém a  $2200 \text{ mV}$  e a corrente  $200 \text{ mA}$ , aproximadamente, a partir de quatro horas.

O gráfico da FIGURA 15 (C) apresenta o potencial no tempo de oito horas com relação aos quatro eletrodos de referência de molibdênio, posicionados ao longo da espessura do anodo. No ponto zero da abcissa está posicionado o alimentador, que se trata da placa de titânio (Ti/Ru-Ir DSA<sup>®</sup> (TD)), a  $2 \text{ mm}$  do mesmo está o primeiro eletrodo de molibdênio, e em seguida os outros três eletrodos de molibdênio, sempre a uma distância de  $2 \text{ mm}$  um do outro.

Os quatro eletrodos de molibdênio foram capazes de monitorar apenas metade da espessura do anodo (a espessura do anodo é de  $17 \text{ mm}$ ). O gráfico da FIGURA 15 (C) mostra que para as três distâncias entre anodo e catodo o potencial dos eletrodos de molibdênio se mostram constantes e próximos de  $1000 \text{ mV}$ , apresentando uma queda brusca no quarto eletrodo para a distância de  $60 \text{ mm}$  entre catodo e anodo. O potencial no quarto eletrodo aponta para a necessidade de monitorar o anodo ao longo de toda a sua espessura, de modo que é a partir dele que a distribuição de potencial passa a ser heterogênea.

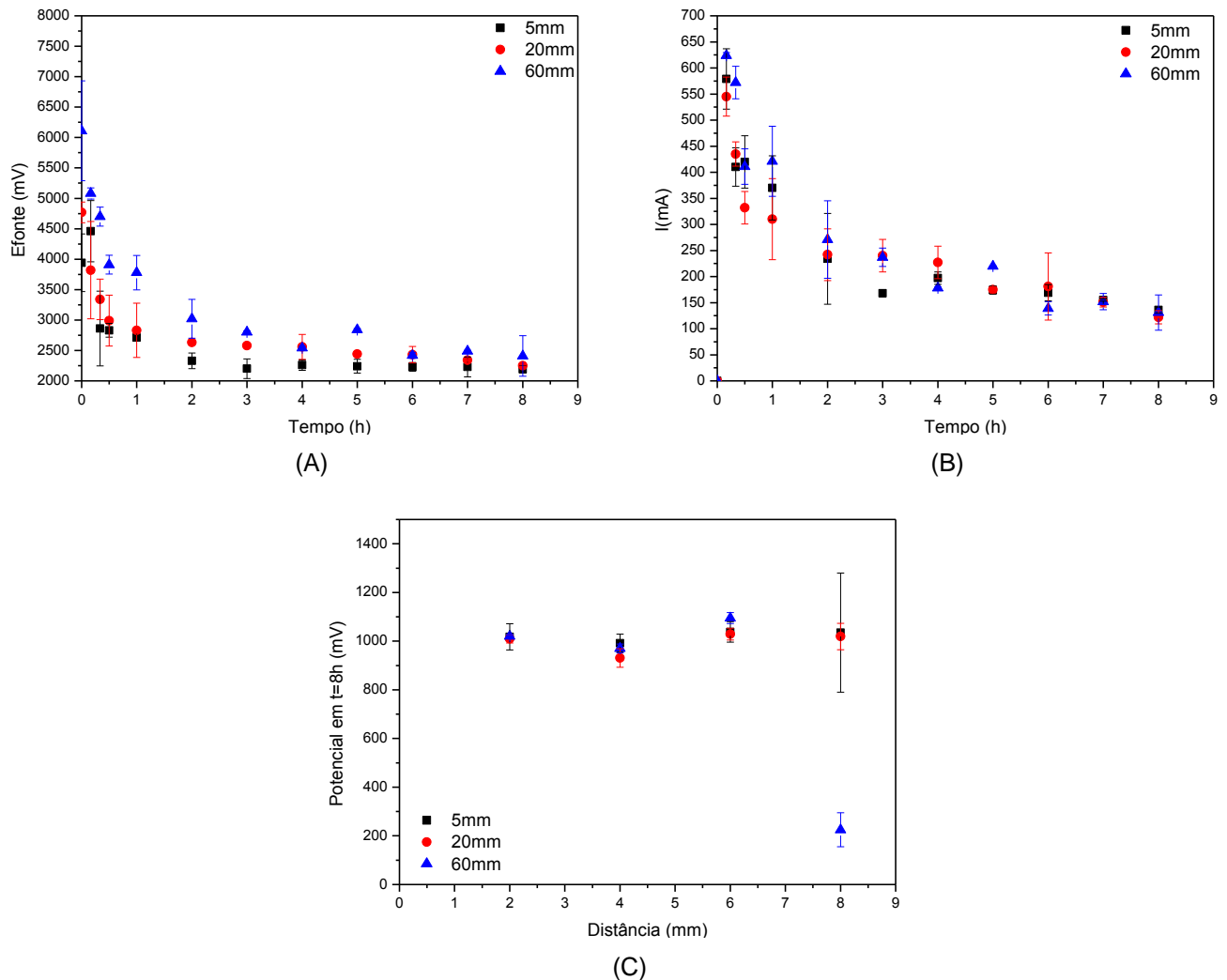


FIGURA 15 – EXPERIMENTOS 1, 4 e 7 ( $Q_1 = 1,05 \text{ Lh}^{-1}$ ): (A) E (B) POTENCIAL E CORRENTE APLICADOS AO SISTEMA; (C) POTENCIAL COM RELAÇÃO AOS ELETRODOS DE MOLIBDÊNIO NO TEMPO DE 8 HORAS.

Os gráficos da FIGURA 16 mostram o efeito da distância entre anodo e catodo, ou o efeito da distribuição de potencial na concentração de  $S^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$  e  $S_2O_3^{2-}$ . Na FIGURA 16 (A) o consumo de sulfeto é menos acentuado para a distância de 20 mm, permanecendo muito próximos para as distâncias de 5 mm e de 60 mm. No gráfico da FIGURA 16 (B) a formação de sulfato é mais acentuada para a distância de 5 mm, de modo que essa mesma condição oferece a menor concentração de tiosulfato ao longo do tempo (FIGURA 16 (C)). O aumento na concentração de sulfato passou de 2,5

vezes do valor inicial, no caso de 5 mm, enquanto que para o tiosulfato o aumento foi de 25 vezes, para o caso de 20 mm, mostrando que nas condições de operação utilizadas, o produto principal da oxidação de sulfeto é o tiosulfato.

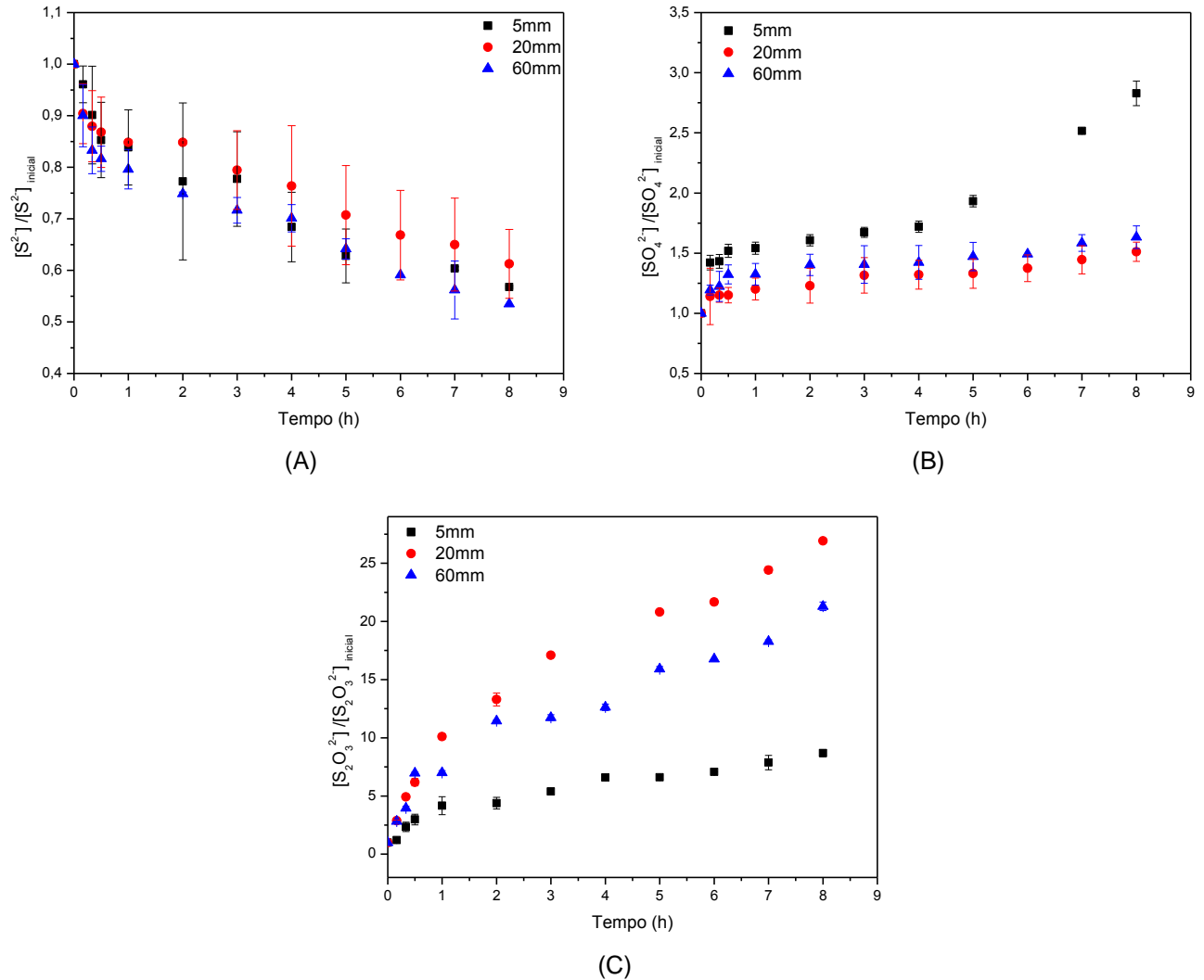


FIGURA 16 – EXPERIMENTOS 1, 4 e 7 ( $Q_1 = 1,05 \text{ Lh}^{-1}$ ): (A) CONCENTRAÇÃO DE SULFETO ( $S^{2-}$ ); (B) CONCENTRAÇÃO DE SULFATO ( $SO_4^{2-}$ ); (C) CONCENTRAÇÃO DE TIOSSULFATO ( $S_2O_3^{2-}$ ).

O gráfico da FIGURA 16 (C) mostra claramente que a mudança na distância de 5 mm para 20 mm contribuiu para a formação de tiosulfato, no entanto, entre as

distâncias de 20 *mm* e 60 *mm* há uma queda na formação de tiosulfato, que pode ser atribuída à distribuição de potencial no anodo, mostrada na FIGURA 15 (C).

No gráfico da FIGURA 17 (A) a conversão de sulfeto foi maior para a condição de 60 *mm* de distância entre os eletrodos, alcançando 45% , porém a condição de maior formação de tiosulfato foi a de 20 *mm* (FIGURA 16). Aqui é importante ressaltar que a reação de tiosulfato se dá em duas etapas: primeiro ocorre a reação de conversão de  $S^{2-}$  para enxofre elementar ( $S$ ), que logo em seguida é convertido para  $S_2O_3^{2-}$ . Assim, pode ter ocorrido a conversão de  $S^{2-}$  para  $S$ , de modo que este último não chegou a ser convertido à  $S_2O_3^{2-}$ . Outra hipótese é o surgimento de reações paralelas, para formação de outros produtos que não foram detectados pela técnica de cromatografia, conforme afirma Ateya e Al-Kharafi (2002), que as Reações (11) a (16) podem ocorrer simultaneamente.

Os gráficos da FIGURA 17 (B) e (C) mostram a eficiência de corrente para formação de sulfato e tiosulfato. Para os dois casos a eficiência de corrente torna-se estável a partir de quatro horas, de modo que para sulfato se mantém próximo a 10% e para tiosulfato está em 50%, 100% e 125% , aproximadamente, para as distâncias de 5 *mm* , 20 *mm* e 60 *mm* . O sistema é mais eficiente para a formação de tiosulfato, sendo este o principal produto da reação de oxidação de sulfeto. Novamente tem-se uma situação controversa à da FIGURA 16, a maior eficiência de corrente é para a distância de 60 *mm* e não para a de 20 *mm* . E novamente pode-se atribuir esse comportamento ao surgimento de reações paralelas. Já o consumo energético esteve oscilante durante quase todo o tempo de operação, finalizando em aproximadamente  $2,5 \text{ kWhkg}^{-1}$  nas três distâncias.



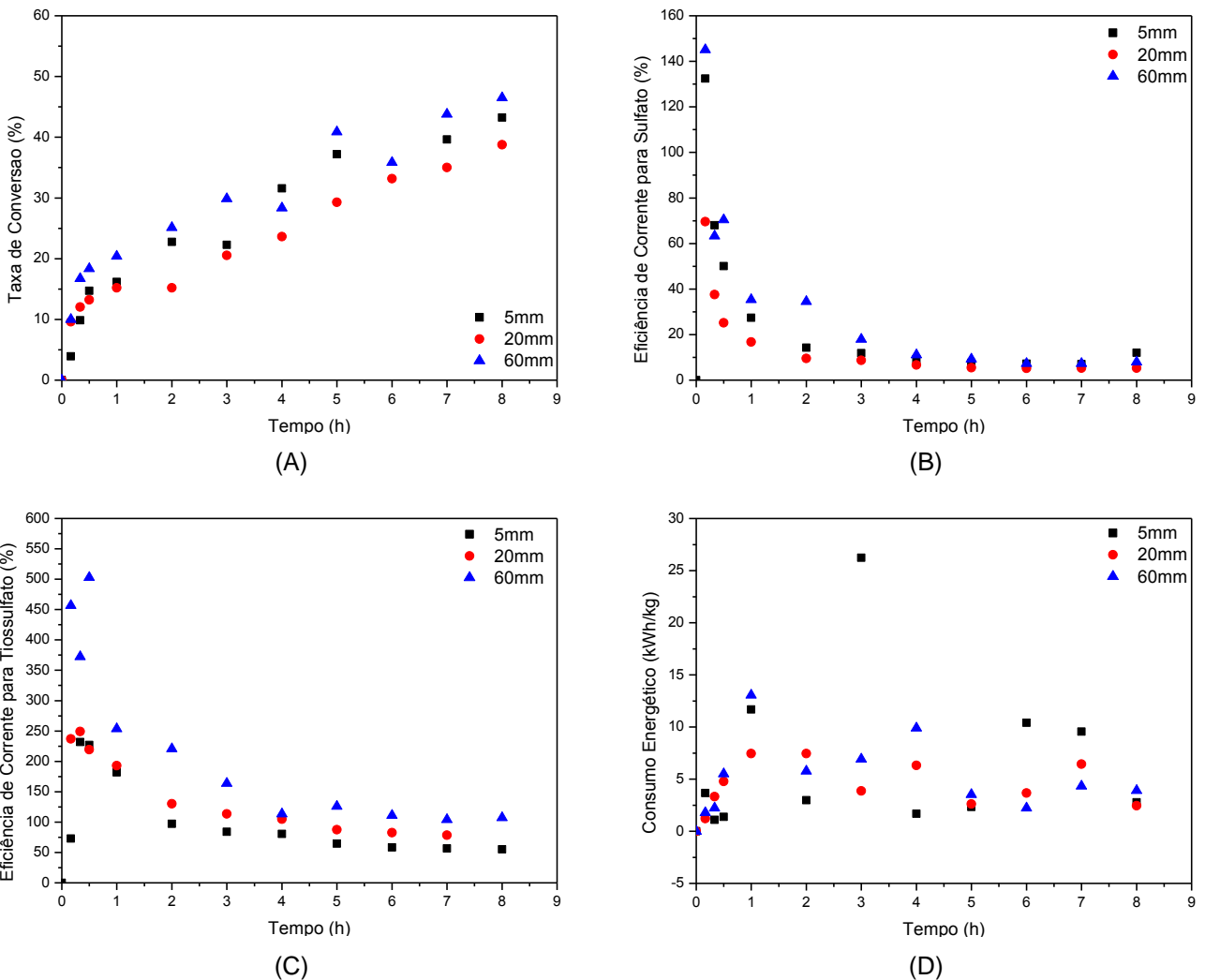


FIGURA 17 – FIGURAS DE MÉRITO PARA OS EXPERIMENTOS 1, 4 E 7 ( $Q_1 = 1,05 \text{ Lh}^{-1}$ ): (A) CONVERSÃO; (B) EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA SULFATO ( $\text{SO}_4^{2-}$ ); (C) EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA TIOSSULFATO ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ); (D) CONSUMO ENERGÉTICO.

A TABELA 2 apresenta os resultados do rendimento espaço-tempo para consumo de  $\text{S}^{2-}$  e formação de  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Com relação ao consumo de sulfeto o rendimento espaço-tempo é praticamente constante, e a melhor condição para formação de sulfato é na distância de 5 mm e para tiosulfato na distância de 60 mm, com  $\rho_{ET}$  de 0,102 e 1,455 respectivamente. O resultado de  $\rho_{ET}$  para 60 mm está de acordo com a eficiência de corrente apresentada na FIGURA 17, que também é a maior nessa mesma distância.

TABELA 2 – EXPERIMENTOS 1, 4 E 7 ( $Q_1 = 1,05 \text{ Lh}^{-1}$ ): RENDIMENTO ESPAÇO – TEMPO PARA CONSUMO DE SULFETO DURANTE AS OITO HORAS DE EXPERIMENTO E PARA FORMAÇÃO DE SULFATO E TIOSSULFATO SOMENTE NO TEMPO DE OITO HORAS

Experimento	Distância entre anodo e catodo (mm)	$\rho_{ET}(S^{2-})$ ( $g/m^3s$ )	$\rho_{ET}(SO_4^{2-})$ em $t = 8 h$ ( $g/m^3s$ )	$\rho_{ET}(S_2O_3^{2-})$ em $t = 8 h$ ( $g/m^3s$ )
1	5	0,022	0,102	0,778
4	20	0,020	0,040	1,228
7	60	0,024	0,065	1,455

**b) Para a vazão  $Q_2 = 2,38 \text{ Lh}^{-1}$**

A FIGURA 18 (A) e (B) apresenta os gráficos do potencial e corrente aplicados ao sistema para manter um potencial de  $0,4 \text{ V}$  no eletrodo de referência de  $(Ag/AgCl)/KCl$  saturado. Quando comparados à FIGURA 15, os resultados não diferem muito, portanto o aumento da vazão de  $1,05 \text{ Lh}^{-1}$  para  $2,38 \text{ Lh}^{-1}$  não alterou de maneira significativa os perfis de potencial e corrente aplicados. O que é possível continuar observando é o aumento de potencial aplicado no início da operação quando aumentada a distância entre anodo e catodo, devido o efeito do sobrepotencial. O sistema tende à estabilização a partir de quatro horas a um potencial de  $2200 \text{ mV}$  e corrente de  $200 \text{ mA}$

O potencial nos eletrodos de molibdênio no tempo de oito horas (FIGURA 18 (C)) também flutuam em torno de  $1000 \text{ mV}$  apresentando uma queda brusca no quarto eletrodo para as três distâncias, porém de forma mais acentuada para  $5 \text{ mm}$  e  $20 \text{ mm}$ .

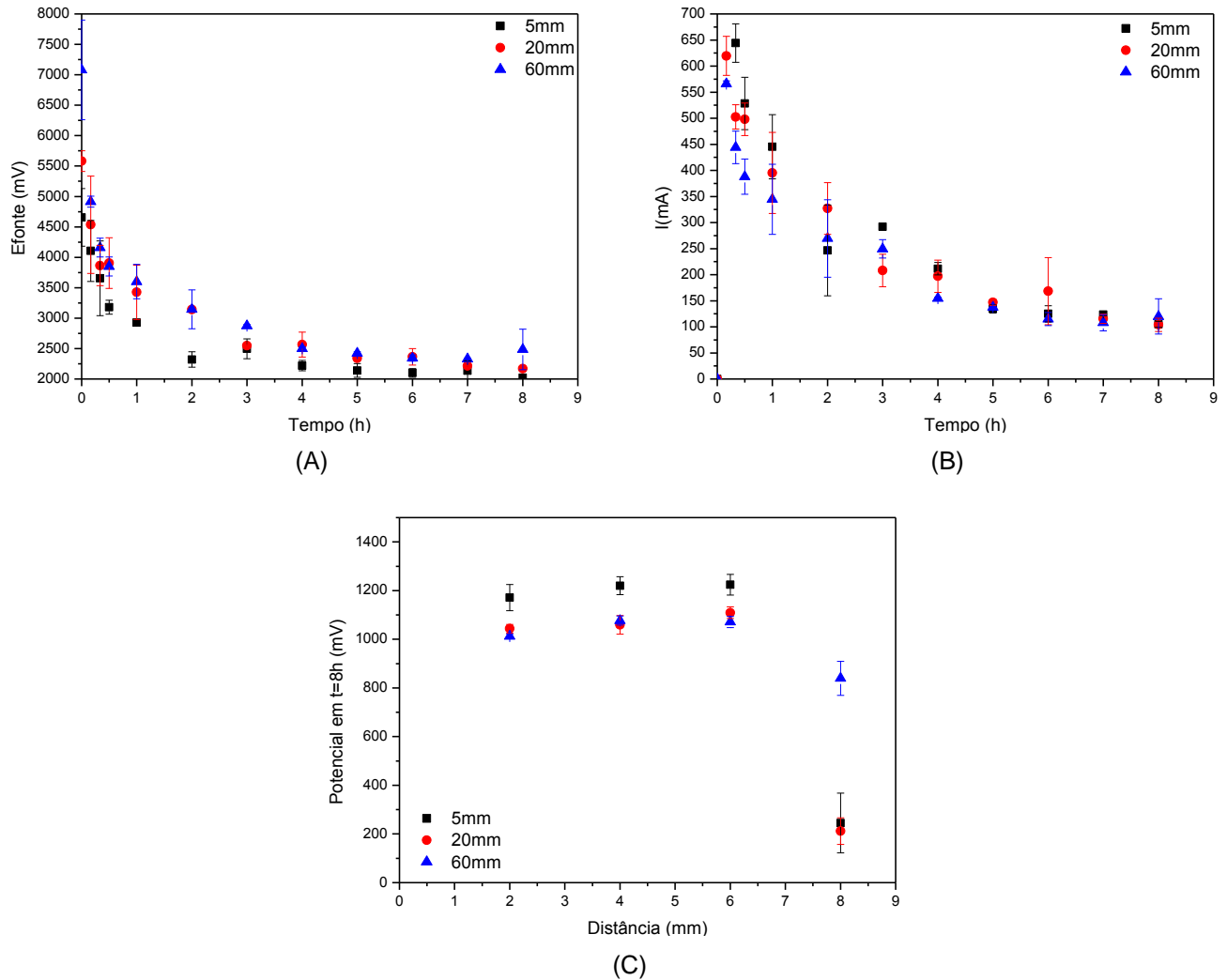


FIGURA 18 – EXPERIMENTOS 2, 5 e 8 ( $Q_2 = 2,38 \text{ Lh}^{-1}$ ): (A) E (B) POTENCIAL E CORRENTE APLICADOS AO SISTEMA; (C) POTENCIAL COM RELAÇÃO AOS ELETRODOS DE MOLIBDÊNIO NO TEMPO DE 8 HORAS.

A FIGURA 19 apresenta os perfis de concentração para  $S^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$  e  $S_2O_3^{2-}$ . O consumo de sulfeto permanece quase o mesmo nas três condições, sendo menor para 60 mm. A formação de  $SO_4^{2-}$  aumenta linearmente em função da distância e a melhor condição para formação de  $S_2O_3^{2-}$  continua a 20 mm, de modo que neste caso a condição menos favorável foi a 60 mm e a condição intermediária a 5 mm.

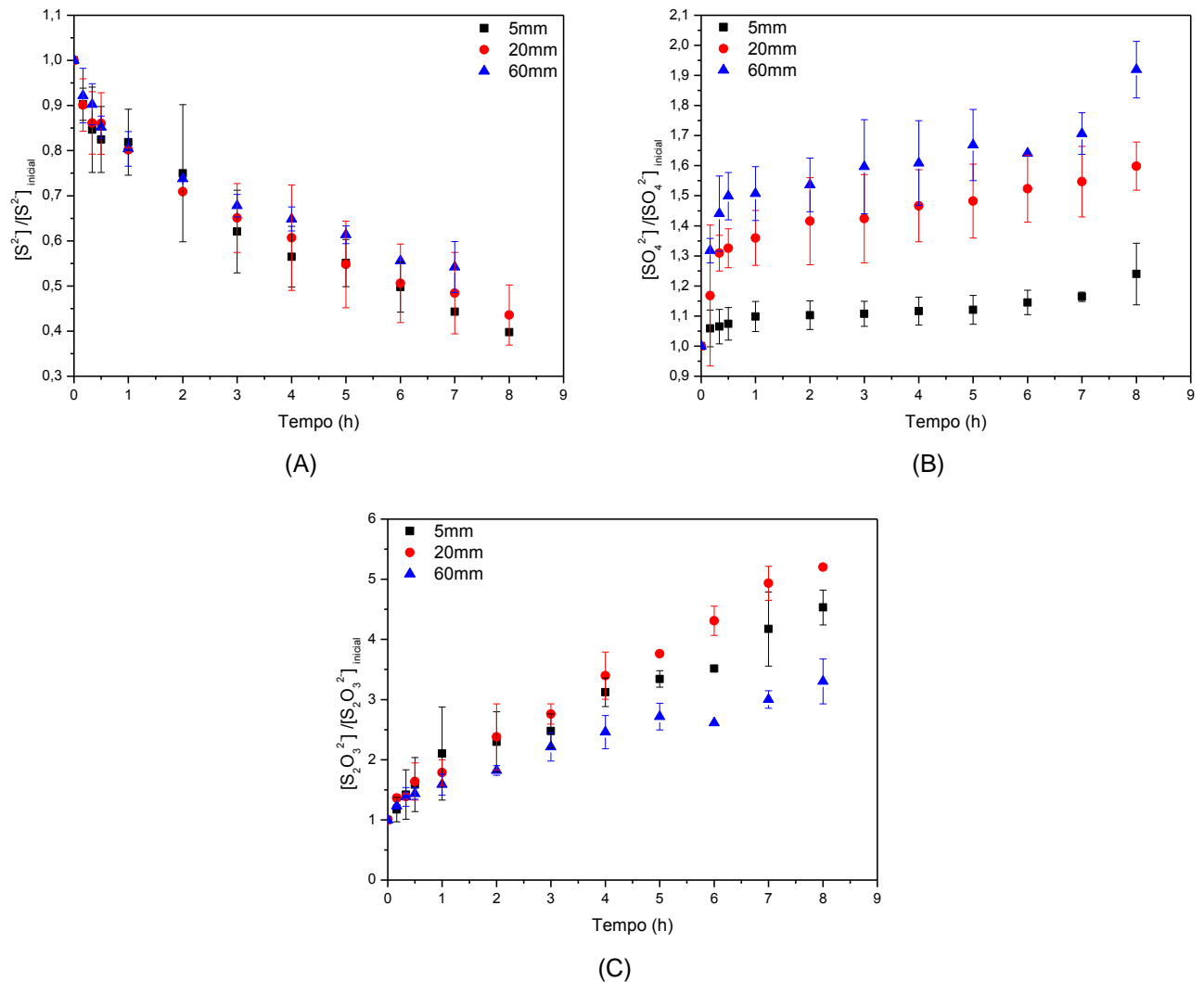


FIGURA 19 – EXPERIMENTOS 2, 5 e 8 ( $Q_2 = 2,38 Lh^{-1}$ ): (A) CONCENTRAÇÃO DE SULFETO ( $S^{2-}$ ); (B) CONCENTRAÇÃO DE SULFATO ( $SO_4^{2-}$ ); (C) CONCENTRAÇÃO DE TIOSSULFATO ( $S_2O_3^{2-}$ ).

Na vazão  $2,38 Lh^{-1}$  o aumento de sulfato passou de 1,9 vezes o valor inicial, no caso de  $60 mm$ , e o tiosulfato passou de 5 vezes em  $20 mm$ . Quando esses resultados são comparados aos resultados da vazão  $1,05 Lh^{-1}$  percebe-se quedas na obtenção de  $SO_4^{2-}$  e  $S_2O_3^{2-}$ , pois neste caso o aumento foi de 2,5 vezes para sulfato e 25 vezes para tiosulfato. Para  $2,38 Lh^{-1}$  o produto principal da reação de oxidação de  $S^{2-}$  continua sendo o  $S_2O_3^{2-}$ , porém o aumento da vazão, ou seja, a redução do tempo de residência

no reator prejudicou o rendimento da reação, apontando para um controle por transferência de carga em alguma etapa da reação para tiosulfato.

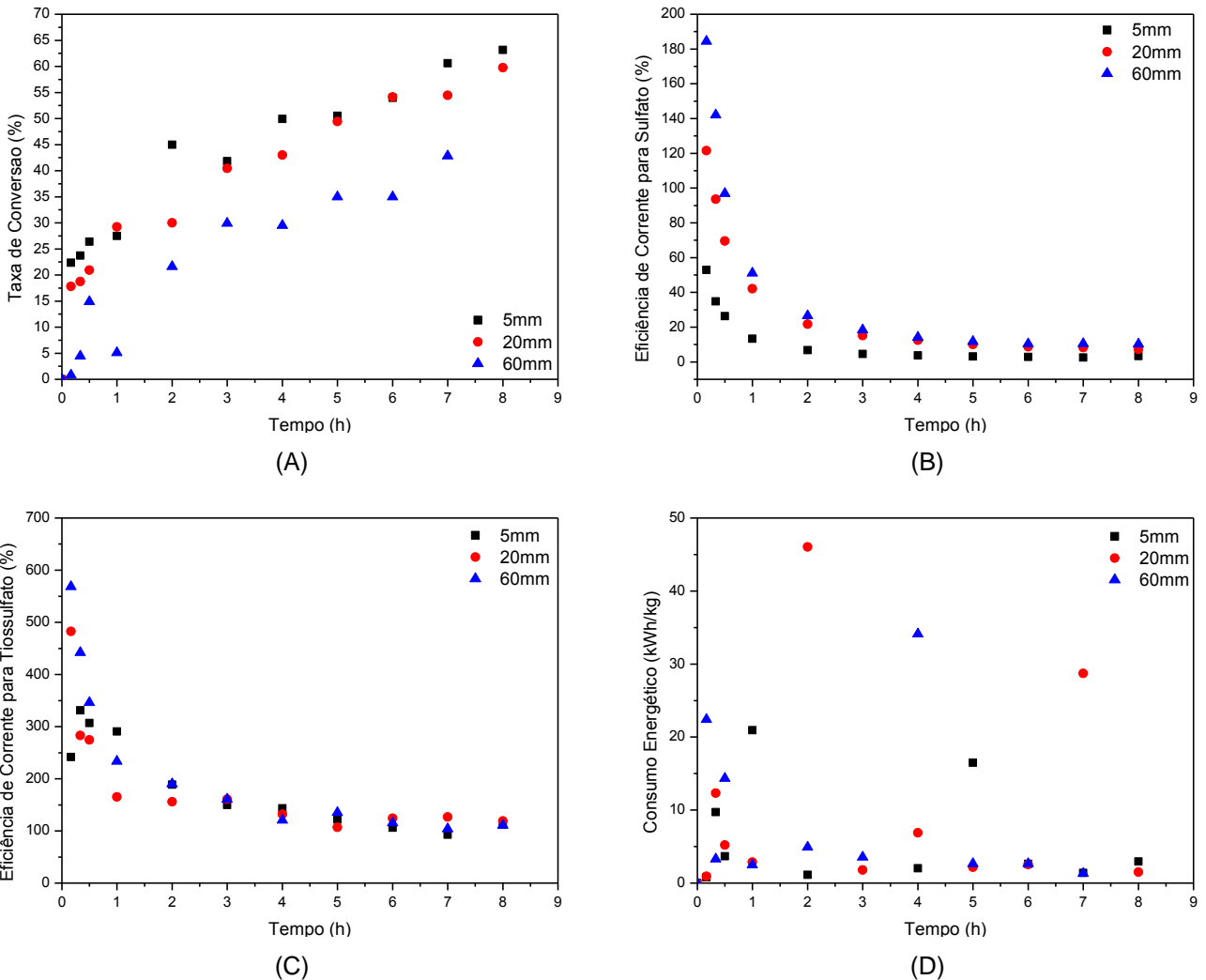


FIGURA 20 – FIGURAS DE MÉRITO PARA OS EXPERIMENTOS 2, 5 E 8 ( $Q_2 = 2,38 \text{ Lh}^{-1}$ ): (A) CONVERSÃO; (B) EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA SULFATO ( $\text{SO}_4^{2-}$ ); (C) EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA TIOSSULFATO ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ); (D) CONSUMO ENERGÉTICO.

Na FIGURA 20 a taxa de conversão foi maior para a condição de 5 mm , ultrapassando 60% , sendo que a melhor condição para produção de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  ocorreu em 20 mm , assim como na vazão de  $1,05 \text{ Lh}^{-1}$  . No entanto, na vazão  $1,05 \text{ Lh}^{-1}$  a maior taxa de conversão de sulfeto foi de 45% . Sendo assim, o aumento na vazão contribui para o

consumo de sulfeto, mas diminui a conversão para tiosulfato. Este comportamento indica um controle por transporte de massa na conversão de  $S^{2-}$  a  $S$ , de acordo com os resultados da análise voltamétrica, e um controle por transferência de carga na segunda etapa da reação, a conversão de  $S$  para  $S_2O_3^{2-}$ . A partir de quatro horas de operação a eficiência de corrente para formação de sulfato manteve-se próxima a 10%, como no caso de  $1,05 Lh^{-1}$ , e para formação de tiosulfato manteve-se entre 125% e 150%, sem alterações significativas em função da distância entre anodo e catodo. O consumo energético também se manteve oscilante, finalizando também em aproximadamente  $2,5 kWhkg^{-1}$ .

A TABELA 3 apresenta os resultados do rendimento espaço-tempo para consumo de  $S^{2-}$  e formação de  $SO_4^{2-}$  e  $S_2O_3^{2-}$ . Há um aumento no  $\rho_{ET}$  para o consumo de  $S^{2-}$  e formação de  $SO_4^{2-}$ , quando comparado à vazão de  $1,05 Lh^{-1}$ , e uma queda para formação de  $S_2O_3^{2-}$ , confirmando que o aumento na vazão contribui positivamente para o consumo de  $S^{2-}$  e negativamente para formação de  $S_2O_3^{2-}$ .

TABELA 3 – EXPERIMENTOS 2, 5 E 8 ( $Q_2 = 2,38 Lh^{-1}$ ): RENDIMENTO ESPAÇO – TEMPO PARA CONSUMO DE SULFETO DURANTE AS OITO HORAS DE EXPERIMENTO E PARA FORMAÇÃO DE SULFATO E TIOSSULFATO SOMENTE NO TEMPO DE OITO HORAS

Experimento	Distância entre anodo e catodo (mm)	$\rho_{ET}(S^{2-})$ ( $g/m^3s$ )	$\rho_{ET}(SO_4^{2-})$ em $t = 8 h$ ( $g/m^3s$ )	$\rho_{ET}(S_2O_3^{2-})$ em $t = 8 h$ ( $g/m^3s$ )
2	5	0,032	0,022	1,222
5	20	0,030	0,0467	1,283
8	60	0,020	0,069	1,242

c) Para a vazão  $Q_3 = 3,60 \text{ Lh}^{-1}$

A FIGURA 21 (A) e (B) apresenta os gráficos de corrente e potencial aplicados para manter o potencial a  $0,4 \text{ V}$  com relação ao eletrodo de  $(\text{Ag}/\text{AgCl})/\text{KCl}$  saturado.

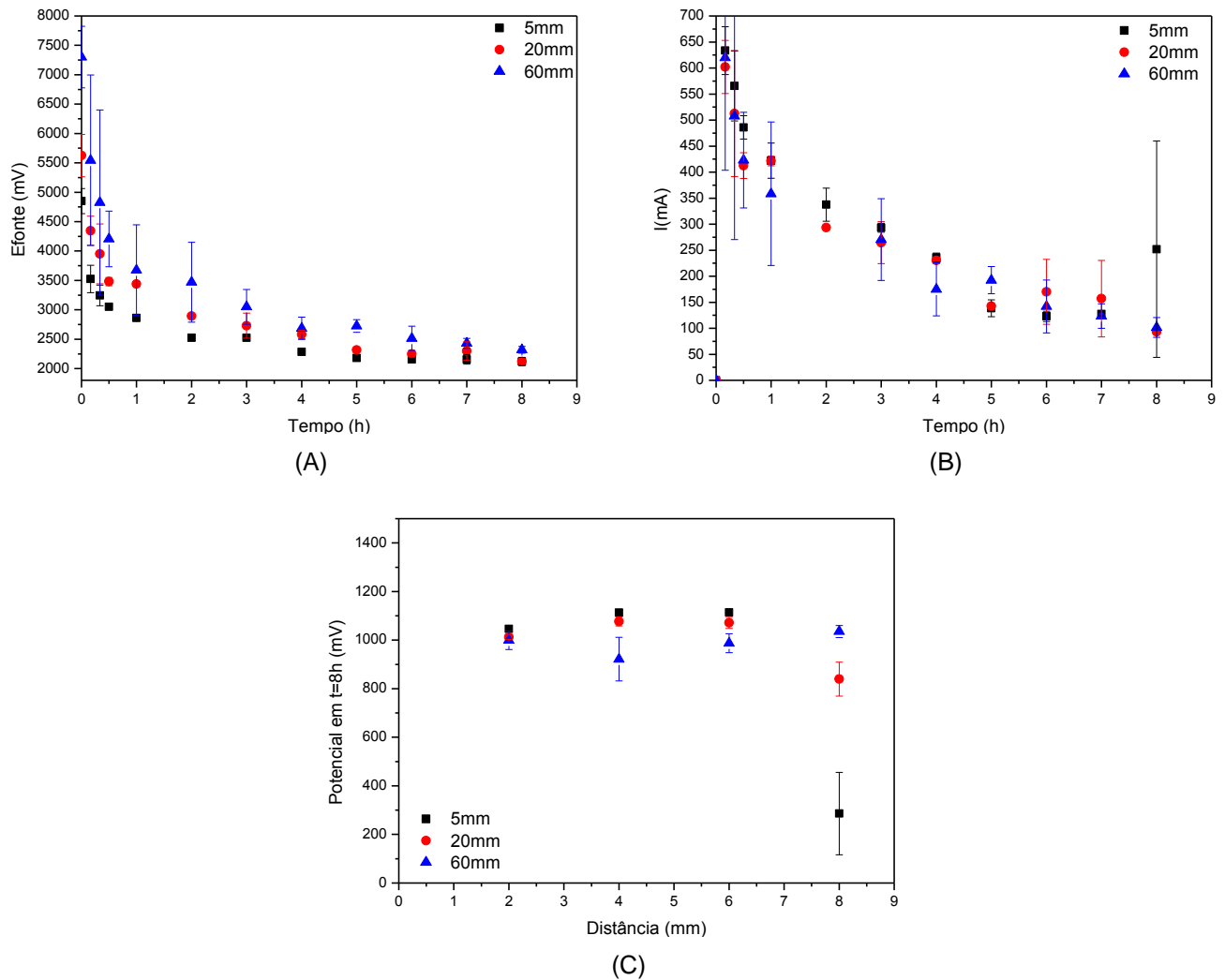


FIGURA 21 – EXPERIMENTOS 3, 6 E 9 ( $Q_3 = 3,60 \text{ Lh}^{-1}$ ): (A) E (B) POTENCIAL E CORRENTE APLICADOS AO SISTEMA; (C) POTENCIAL COM RELAÇÃO AOS ELETRODOS DE MOLIBDÊNIO NO TEMPO DE 8 HORAS.

Comparando os perfis de corrente e potencial aplicados durante os testes na vazão de  $3,60 \text{ Lh}^{-1}$  aos perfis nas vazões de  $1,05 \text{ Lh}^{-1}$  e  $2,38 \text{ Lh}^{-1}$ , verifica-se que não houve alterações significativas, de modo que o potencial e a corrente nos três casos

tendem a uma estabilidade a partir de quatro horas de operação e próximo a valores de  $2200\text{ mV}$  e  $200\text{ mA}$ .

O potencial no tempo de oito horas nos eletrodos de molibdênio continuam flutuando em torno de  $1000\text{ mV}$ , e neste caso apresenta uma queda mais acentuada na distância de  $5\text{ mm}$  no quarto eletrodo de molibdênio.

Para as três vazões estudadas, no final das oito horas, é possível calcular um sobrepotencial no anodo de  $0,8\text{ V}$  através da Eq. (21). O potencial inicial do anodo em relação ao  $(\text{Ag}/\text{AgCl})/\text{KCl saturado}$ , ou potencial de equilíbrio, ou seja, antes da aplicação de corrente, era de aproximadamente  $-0,4\text{ V}$ , para todos os casos, e o potencial mantido no eletrodo era de  $0,4\text{ V}$ , durante toda a operação.

$$\eta = E - E_{eq} \quad (21)$$

$$\eta = 0,4\text{ V} - (-0,4\text{ V}) = 0,8\text{ V}$$

Na FIGURA 22 o consumo de sulfeto não difere muito nas três distâncias. O aumento da vazão para  $3,60\text{ Lh}^{-1}$  não provocou mudanças significativas na formação de  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , permanecendo em torno de 2 e 5 vezes o valor inicial, assim como na vazão  $2,38\text{ Lh}^{-1}$ . O efeito que ficou muito claro é na reprodução dos perfis de concentração de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , principalmente na distância de  $20\text{ mm}$ , na qual a flutuação é intensa chegando ao ponto das barras de erro se sobreporem totalmente aos resultados das distâncias de  $5\text{ mm}$  e  $60\text{ mm}$ .



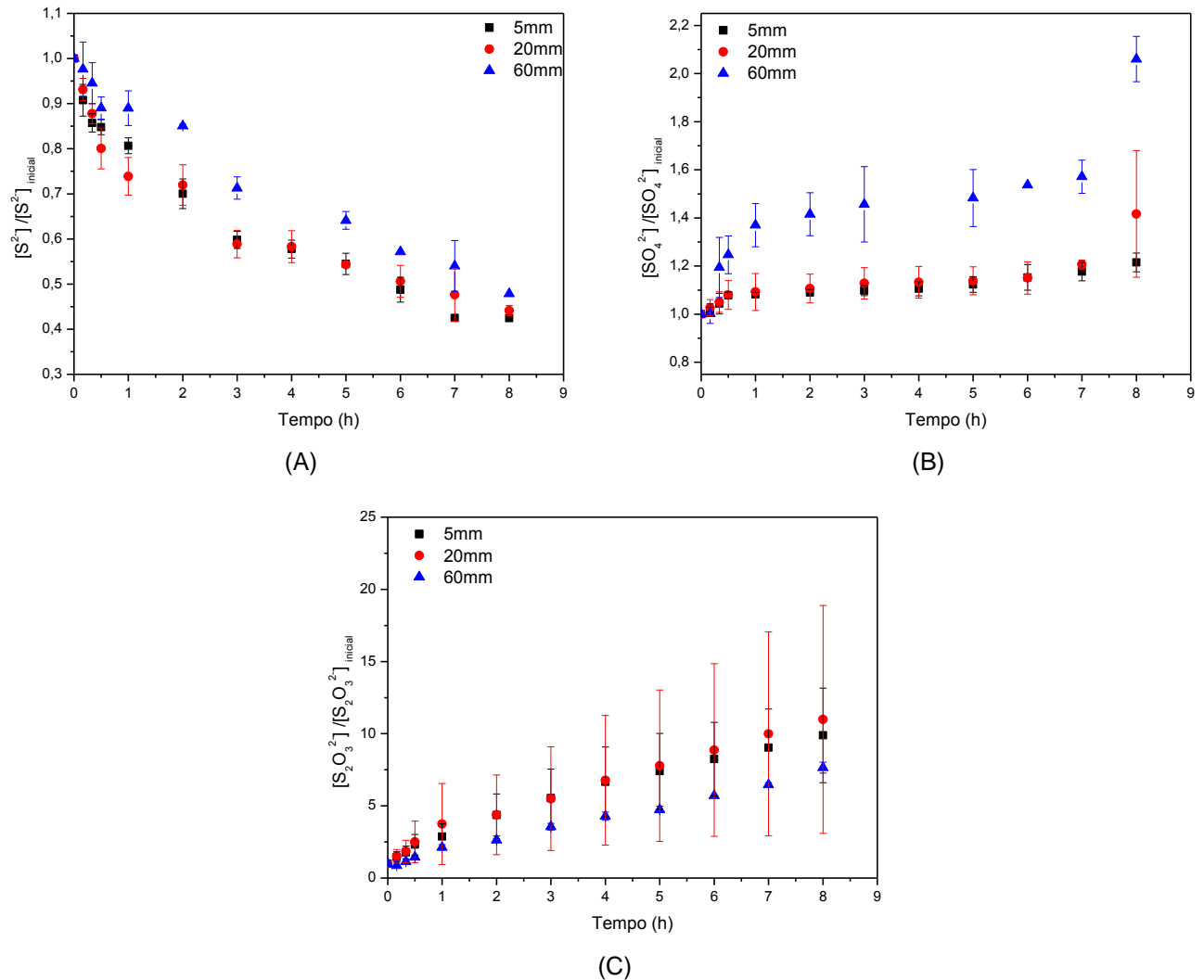


FIGURA 22 – EXPERIMENTOS 3, 6 E 9 ( $Q_3 = 3,60 Lh^{-1}$ ): (A) CONCENTRAÇÃO DE SULFETO ( $S^{2-}$ ); (B) CONCENTRAÇÃO DE SULFATO ( $SO_4^{2-}$ ); (C) CONCENTRAÇÃO DE TIOSSULFATO ( $S_2O_3^{2-}$ ).

Na FIGURA 23 a taxa máxima de conversão de sulfeto chegou a 50%, de modo que não passou de 45% e de 60% a  $1,05 Lh^{-1}$  e a  $2,38 Lh^{-1}$  respectivamente. Esse valor de conversão mostra que a partir de  $2,38 Lh^{-1}$  o aumento da vazão não é vantajoso, prejudicando todas as etapas da reação de interesse, ou seja, da reação de tiosulfato, desde que este se trata do produto principal em todas as condições a que o reator eletroquímico foi submetido até o momento, e que a quantidade de sulfato produzido não é expressiva quanto a de tiosulfato.

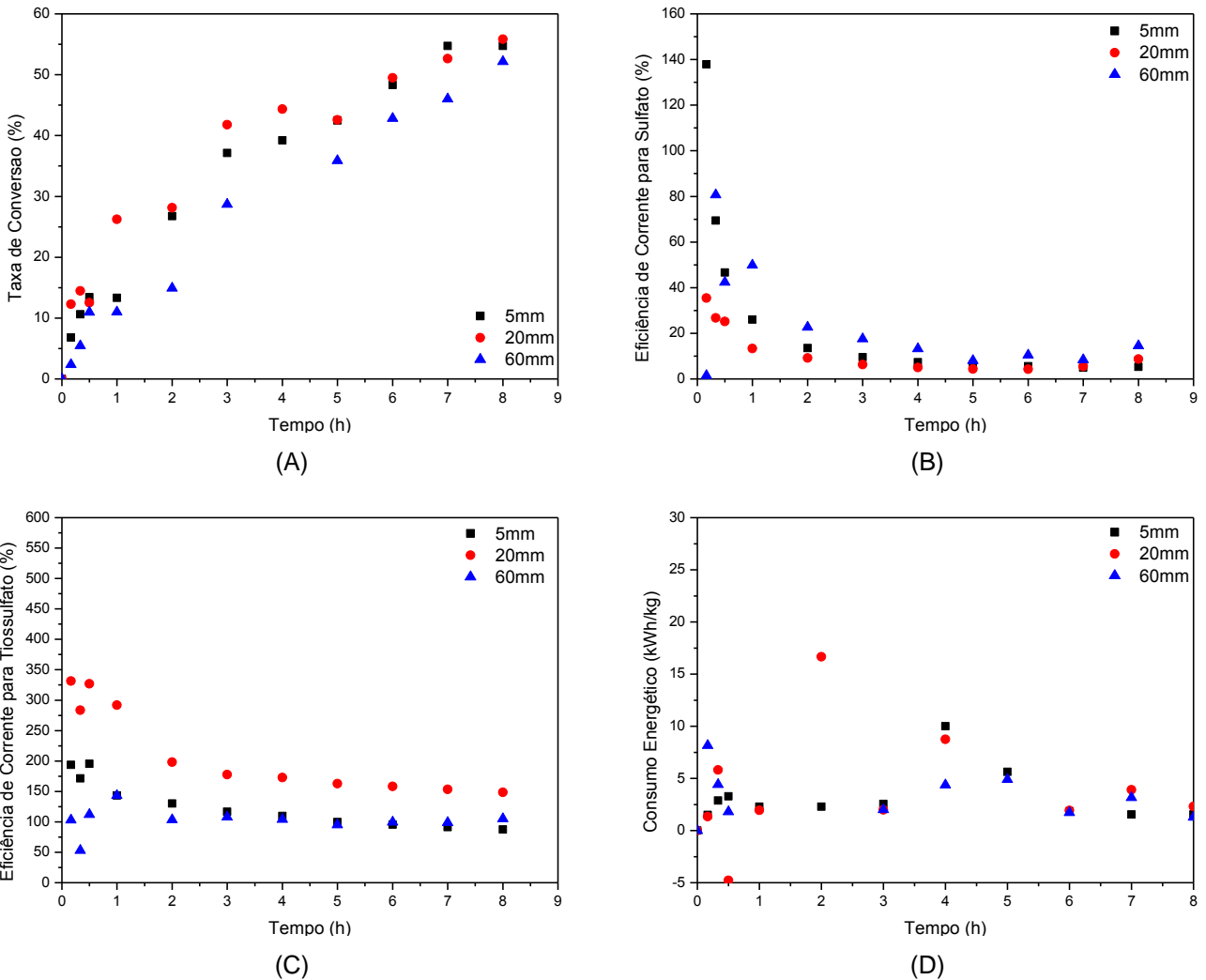


FIGURA 23 – FIGURAS DE MÉRITO PARA OS EXPERIMENTOS 3, 6 E 9 ( $Q_3 = 3,60 \text{ Lh}^{-1}$ ): (A) CONVERSÃO; (B) EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA SULFATO ( $\text{SO}_4^{2-}$ ); (C) EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA TIOSSULFATO ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ); (D) CONSUMO ENERGÉTICO.

A eficiência de corrente para  $\text{SO}_4^{2-}$  permanece próxima de 10%, assim como nos casos anteriores, e a eficiência de corrente para  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  a 20 mm ultrapassou 150%, destacando-se de todos os casos analisados até o momento, que não ultrapassaram 100%. O consumo energético também não sofreu alterações permanecendo em torno de  $2,5 \text{ kWhkg}^{-1}$ .

A TABELA 4, quando comparada à TABELA 3, mostra uma queda no rendimento espaço-tempo para consumo de sulfeto e formação de tiosulfato, e um aumento para a formação de sulfato. Estes resultados de  $\rho_{ET}$  confirmam mais uma vez que o aumento na vazão não contribui para a formação de tiosulfato, de modo que o aumento de sulfato não é expressivo ao ponto deste ser considerado o produto principal da reação de oxidação de sulfeto nas condições estudadas.

TABELA 4 – EXPERIMENTOS 3, 6 E 9 ( $Q_3 = 3,60 \text{ Lh}^{-1}$ ): RENDIMENTO ESPAÇO – TEMPO PARA CONSUMO DE SULFETO DURANTE AS OITO HORAS DE EXPERIMENTO E PARA FORMAÇÃO DE SULFATO E TIOSSULFATO SOMENTE NO TEMPO DE OITO HORAS

Experimento	Distância entre anodo e catodo (mm)	$\rho_{ET}(S^{2-})$ ( $g/m^3s$ )	$\rho_{ET}(SO_4^{2-})$ em $t = 8 h$ ( $g/m^3s$ )	$\rho_{ET}(S_2O_3^{2-})$ em $t = 8 h$ ( $g/m^3s$ )
2	5	0,028	0,040	1,115
5	20	0,026	0,050	1,433
8	60	0,027	0,092	1,107

#### 4.2.2 Efeito das Variáveis Distância e Vazão no Rendimento de Tiosulfato

Para analisar o efeito da distância entre o anodo e o catodo e o efeito da vazão no rendimento de tiosulfato ( $S_2O_3^{2-}$ ), o planejamento experimental de nove ensaios em duplicata, apresentado na TABELA 1 do Capítulo 3, foi reduzido a um planejamento fatorial  $2^2$  com ponto central, conforme apresenta a TABELA 5 (BARROS NETO *et al.*, 2007). Nesse novo planejamento foram descartados os experimentos 2, 8 e 6 da TABELA 1 para gerar a Eq. (63) de ajuste entre o rendimento e as variáveis distância e vazão. O rendimento de  $S_2O_3^{2-}$  foi calculado com base na estequiometria das Reações (11) e (16).

TABELA 5 – EXPERIMENTOS DO PLANEJAMENTO  $2^2$  COM PONTO CENTRAL

Experimento	$d$ (mm)	$Q$ ( $Lh^{-1}$ )	$d$	$Q$	Rendimento para Tiosulfato (%)
1	5	1,05	-1	-1	10,04
7	60	1,05	1	-1	18,88
3	5	3,60	-1	1	14,39
9	60	3,60	1	1	15,75
5	20	2,38	0	0	16,50
5	20	2,38	0	0	15,70

A Eq. (63) de ajuste teve sua qualidade verificada por meio do coeficiente de correlação ao quadrado ( $R^2$ ) e teste  $F$  de resíduos, de modo que o  $R^2 = 0,929$  e o  $F_{calculado} \gg F_{tabelado}$ . A análise de variância (ANOVA) da Eq.(63) está apresentada no Apêndice F.

$$Rendimento = 15,21 + 2,55d + 0,30Q - 1,87dQ \quad (63.A)$$

$$Rendimento = 15,21 + 2,55d - 1,87dQ \quad (63.B)$$

$(\pm 0,4)$        $(\pm 0,5)$        $(\pm 0,5)$

As Eq. (63.A) e (63.B) mostram que o efeito da vazão é menor que o efeito da distância e também menor que o efeito quando a própria vazão está combinada com a distância (termos 3, 2 e 4 à direita da Eq. (63.A)). O efeito do terceiro termo pode ser desconsiderado, pois o seu valor  $p > 10\%$  (APÊNDICE C), e desse modo não é significativo, uma vez que na análise de variância da equação de ajuste foi admitido um nível de confiança de 90%.

Retirando o terceiro termo da Eq. (63.A), a equação de ajuste passa a ser representada pela Eq. (63.B), a qual mostra claramente o efeito negativo da vazão no rendimento de tiosulfato quando combinada à distância, através do terceiro termo, fenômeno que já foi discutido no item 4.2.1, apontando mais uma vez para um controle por transporte de carga na reação de formação de tiosulfato a partir de enxofre elementar.

A FIGURA 24 apresenta o gráfico do efeito da distância e da vazão no rendimento de tiosulfato. O gráfico, assim como a TABELA 5, mostra que a melhor

condição para formação de  $S_2O_3^{2-}$  ocorre na menor vazão e na maior distância, o que equivale ao experimento de número 7. As variações no rendimento de  $S_2O_3^{2-}$  são mais expressivas quando fixada a vazão e variada a distância.

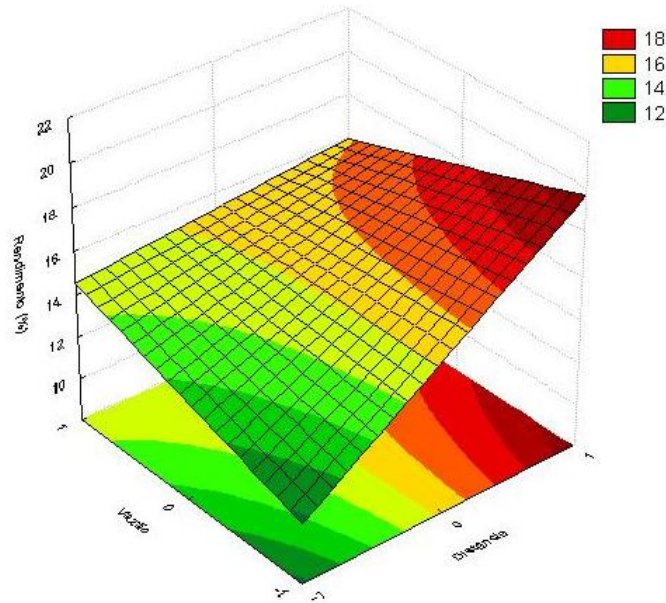


FIGURA 24 – GRÁFICO DO EFEITO DA DISTÂNCIA E DA VAZÃO NO RENDIMENTO DE TIOSSULFATO ( $S_2O_3^{2-}$ ).

#### 4.2.3 Determinação do Coeficiente de Transporte de Massa e da Correlação entre os Grupos Adimensionais

Utilizando o método de Denbigh (LEVENSPIEL, 2000) para a análise integral das curvas de concentração do item 4.2.1, determinou-se as constantes da taxa de reação para o consumo de  $S^{2-}$ , para a formação de  $S$ , de  $SO_4^{2-}$  e de  $S_2O_3^{2-}$ . A TABELA 6 apresenta todas as constantes de reação para os nove experimentos realizados no reator eletroquímico, calculadas a partir das Eq.(56) a (59), admitindo que a concentração inicial de todos os produtos era igual a zero.

As constantes de taxa de reação da TABELA 6 indicam que a reação de consumo de  $S^{2-}$  e formação de  $S$  ocorrem com maior velocidade, ou numa maior taxa,

quando comparadas às reações de formação de  $SO_4^{2-}$  e de  $S_2O_3^{2-}$ . Nos nove casos estudados, os valores de  $k_{12}$  e  $k_1$  são maiores que os valores de  $k_2$  e  $k_3$ .

TABELA 6 – CONSTANTES DA TAXA DE REAÇÃO PARA OS EXPERIMENTOS DE 1 A 9

Experimento	$k_{12}(s^{-1})$	$k_1(s^{-1})$	$k_2(s^{-1})$	$k_3(s^{-1})$
1 ( $d_1 + Q_1$ )	2,227E-05	2,187E-05	3,997E-07	3,882E-06
2 ( $d_1 + Q_2$ )	2,227E-05	2,167E-05	5,982E-07	7,061E-06
3 ( $d_1 + Q_3$ )	3,319E-05	3,218E-05	1,010E-06	1,158E-05
4 ( $d_2 + Q_1$ )	2,227E-05	2,168E-05	5,895E-07	6,415E-06
5 ( $d_2 + Q_2$ )	3,527E-05	3,439E-05	8,757E-07	1,148E-05
6 ( $d_2 + Q_3$ )	3,223E-05	3,086E-05	1,373E-06	1,754E-05
7 ( $d_3 + Q_1$ )	2,408E-05	2,349E-05	5,884E-07	9,135E-06
8 ( $d_3 + Q_2$ )	2,227E-05	2,166E-05	6,079E-07	8,748E-06
9 ( $d_3 + Q_3$ )	2,227E-05	2,160E-05	6,643E-07	1,159E-05

Determinados os valores de  $k$  juntamente com a Eq. (60), foi possível estimar os perfis de concentração para o  $S$ . A FIGURA 25 apresenta esses perfis para as três vazões estudadas. Para o caso da vazão  $1,05 Lh^{-1}$  (FIGURA 25 (A)), a condição que apresentou a maior concentração de  $S$ , durante a operação do reator, foi a distância de  $5 mm$ , sendo está a condição que oferece a menor formação de tiosulfato (FIGURA 16 (C)). Um comportamento análogo a este ocorreu também para as vazões  $2,38 Lh^{-1}$  e  $3,60 Lh^{-1}$ , na distância de  $60 mm$  nos dois casos. É importante ressaltar que utilizando a Eq. (60), para estimar o perfil de concentração de  $S$ , admite-se que todo  $S^{2-}$  reagido foi convertido para  $S$  ou para  $SO_4^{2-}$ , desconsiderando assim a hipótese de outros produtos conforme aponta as Reações (11) a (16).

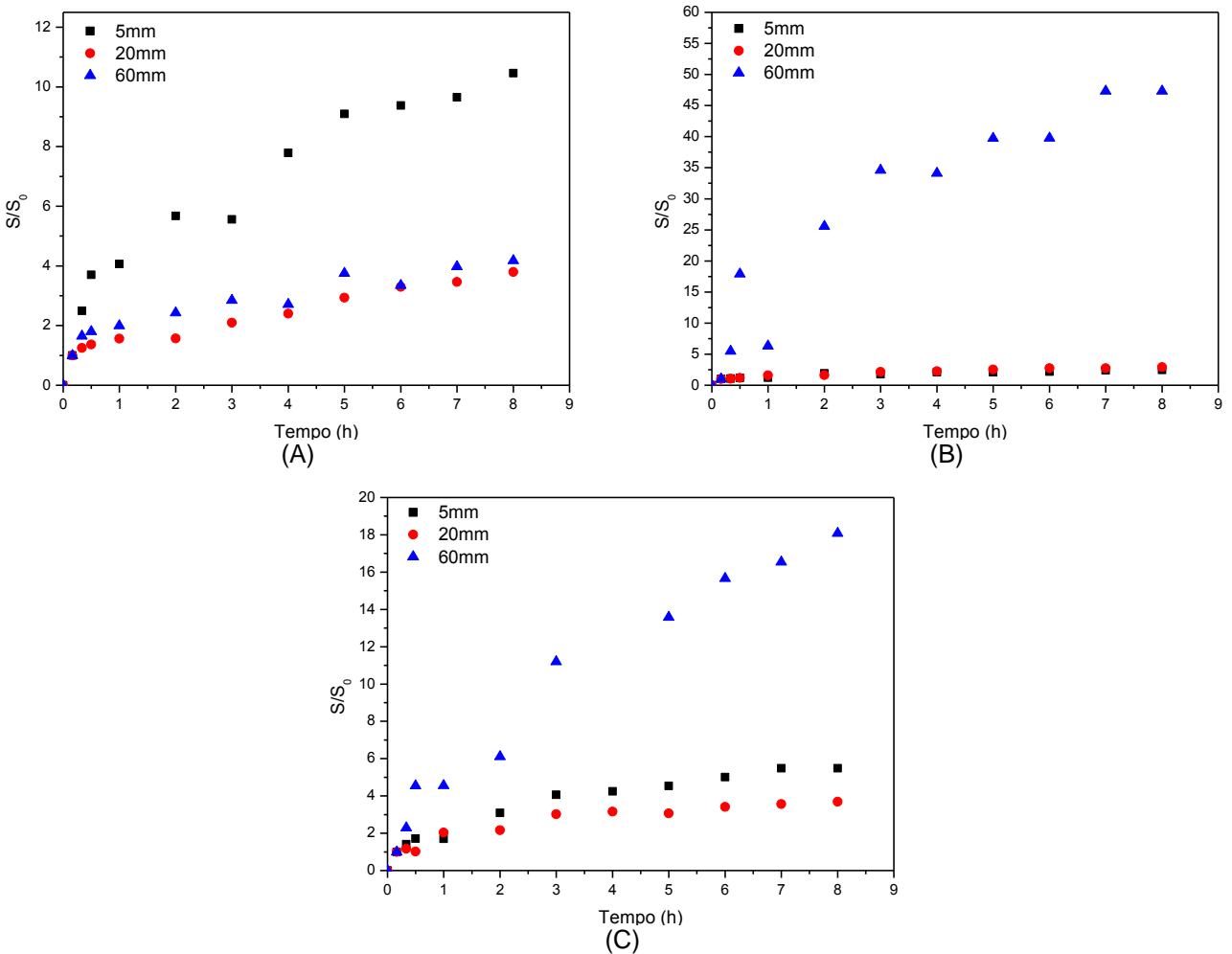


FIGURA 25 – PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE ENXOFRE ELEMENTAR ( $S$ ) ESTIMADO ATRAVÉS DA ANÁLISE INTEGRAL: (A)  $Q_1 = 1,05 \text{ Lh}^{-1}$  (EXPERIMENTOS 1, 4 E 7); (B)  $Q_2 = 2,38 \text{ Lh}^{-1}$  (EXPERIMENTOS 2, 5 E 8); (C)  $Q_3 = 3,60 \text{ Lh}^{-1}$  (EXPERIMENTOS 3, 6 E 9).

De posse dos valores de  $k$ , das Eq. (44), (48), (49), (50) e (51) e dos dados da TABELA 7 foram calculados os coeficientes de transporte de massa  $km$  e os números adimensionais de  $Re$ ,  $Sc$  e  $Sh$ .

Na TABELA 8, assim como na TABELA 6 para os valores de  $k$ , os valores de  $km$  são maiores para a reação de consumo de  $S^{2-}$  ( $km_{12}$ ) e formação de  $S$  ( $km_1$ ). Uma justificativa para esse comportamento deve-se ao fato do produto principal da oxidação de sulfeto ser o enxofre elementar ( $S$ ) (DUTTA *et al.*, 2009). Na reação para  $S$ , o íon

$S^{2-}$  sai de um estado de oxidação -2 para 0, enquanto que na reação para  $SO_4^{2-}$ , o  $S^{2-}$  sai de -2 para +6. Por esse mesmo motivo o produto principal da reação de oxidação no reator eletroquímico, e detectado pela técnica de cromatografia, trata-se do  $S_2O_3^{2-}$ . Uma vez que convertido a  $S$ , a reação de oxidação tende à formação de  $S_2O_3^{2-}$ , segundo as Reações (11) e (16).

TABELA 7 – DADOS UTILIZADOS PARA O CÁLCULO DOS NÚMEROS ADIMENSIONAIS

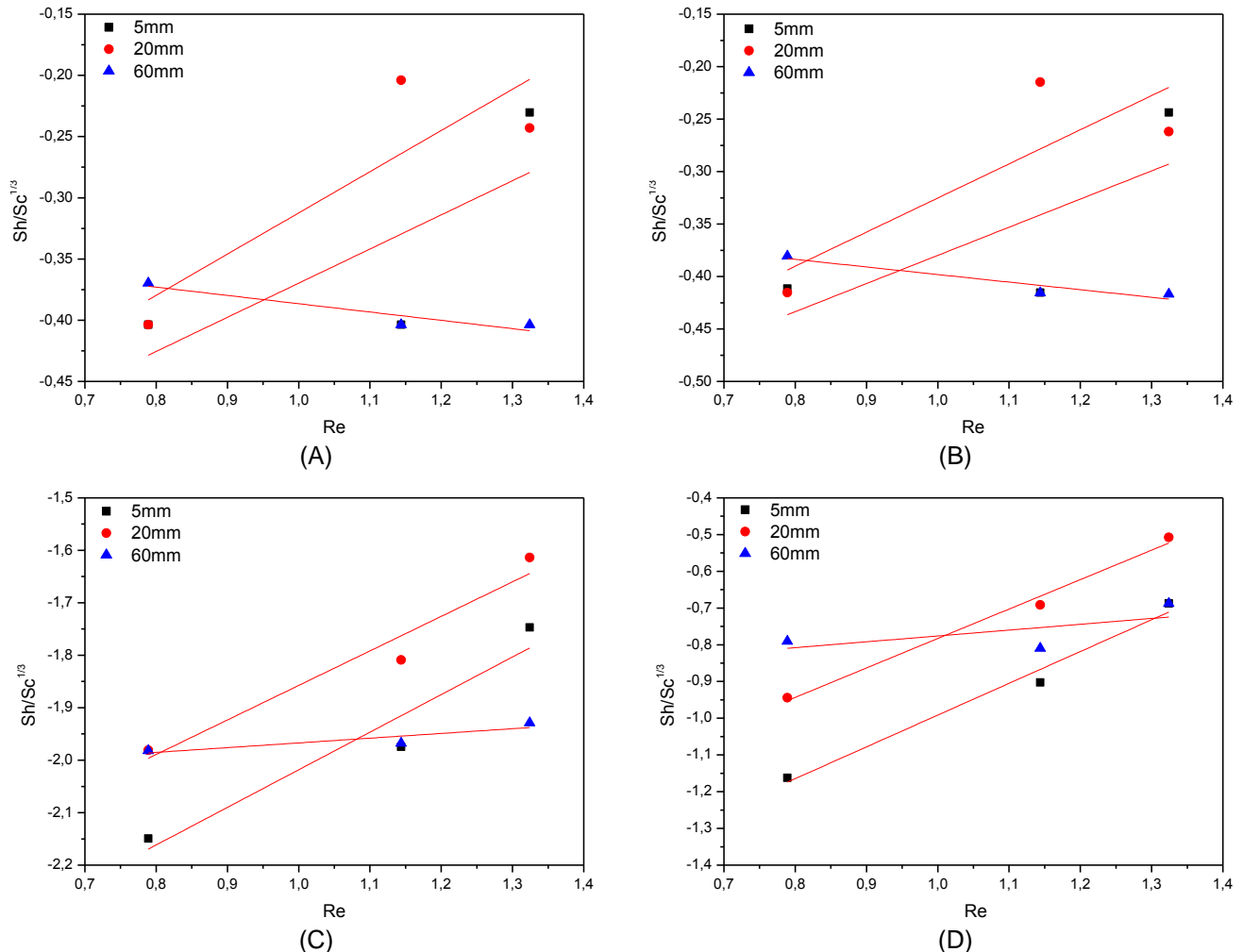
Re, Sh E Sc
Diâmetro hidráulico $L = 0,030 \text{ m}$
Área específica do carbono vítreo reticulado de porosidade 45 ppi $Ae = 27,2 \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-3}$
Viscosidade dinâmica $\mu = 1 \times 10^{-3} \text{ kgm}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Massa específica $\rho = 1 \times 10^3 \text{ kgm}^{-3}$
Coefficiente de Difusão do sulfeto (TAMINI <i>et al.</i> , 1994) $D_{S^{2-}} = 1,93 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

TABELA 8 – Re, Sc E COEFICIENTES DE TRANSPORTE DE MASSA PARA O CÁLCULO DE Sh E DA CORRELAÇÃO

Experimento	Sc	Re	$km_{12} (\text{ms}^{-1})$	$km_1 (\text{ms}^{-1})$	$km_2 (\text{ms}^{-1})$	$km_3 (\text{ms}^{-1})$
1 ( $d_1 + Q_1$ )		6,151	2,041E-07	2,005E-07	3,665E-09	3,559E-08
2 ( $d_1 + Q_2$ )		13,920	2,041E-07	1,987E-07	5,484E-09	6,473E-08
3 ( $d_1 + Q_3$ )		21,090	3,043E-07	2,950E-07	9,263E-09	1,061E-07
4 ( $d_2 + Q_1$ )		6,151	2,041E-07	1,987E-07	5,404E-09	5,881E-08
5 ( $d_2 + Q_2$ )	518,13	13,920	3,233E-07	3,153E-07	8,028E-09	1,052E-07
6 ( $d_2 + Q_3$ )		21,090	2,955E-07	2,829E-07	1,258E-08	1,608E-07
7 ( $d_3 + Q_1$ )		6,151	2,207E-07	2,153E-07	5,395E-09	8,375E-08
8 ( $d_3 + Q_2$ )		13,920	2,041E-07	1,985E-07	5,573E-09	8,020E-08
9 ( $d_3 + Q_3$ )		21,090	2,041E-07	1,981E-07	6,091E-09	1,063E-07



As correlações entre os números adimensionais de  $Re$ ,  $Sc$  e  $Sh$  foram calculadas segundo a Eq. (52). As constantes  $a$  e  $b$  foram obtidas via regressão linear, a partir das curvas log-log para  $Sh/Sc^{1/3}$  vs  $Re$  (FIGURA 26).



A TABELA 6, a TABELA 8, os gráficos da FIGURA 26 e as correlações da TABELA 9 mostram que a vazão provoca mudanças nos valores de  $k$ ,  $km$  e  $Sh$ . No entanto, nas condições de operação do reator eletroquímico, ou seja, no controle potencioestático que manteve a câmara anódica a 0,4 V, não foi possível atingir baixas concentrações ou controle total por transporte de massa, como mostra a FIGURA 9. A

análise adimensional é uma metodologia para expressar uma correlação quando o processo está limitado por transporte de massa (PLETCHER e WALSH, 1990). Por isso, em boa parte das condições estudadas, as correlações da TABELA 9 não apresentaram um  $R^2$  satisfatório. Mas apesar desses  $R^2$ , uma análise qualitativa pode ser feita dos resultados da TABELA 9, no caso do consumo de  $S^{2-}$ .

Na TABELA 9 é possível visualizar mudanças significativas nos parâmetros  $a$  e  $b$  entre a Eq. (64.B) e (64.C), nas distâncias de 20 mm e 60 mm, que coincidem com a queda na conversão de  $S^{2-}$  com o aumento da vazão nos gráficos da FIGURA 20 (A) e FIGURA 23 (A) e com a diminuição de  $Sh$  no gráfico da FIGURA 26 (A). Na Eq. (64.B) deve predominar o fluxo mássico e na Eq. (64.C) o fluxo difusivo, já que  $Sh$  é a razão entre o fluxo mássico e o fluxo difusivo conforme Eq. (48). Uma análise análoga à de consumo de  $S^{2-}$  pode ser feita para a formação de  $S$ , uma vez que o comportamento para seus valores de  $k$ ,  $k_m$  e  $Sh$  são similares.

TABELA 9 – CORRELAÇÕES DE SHERWOOD-REYNOLDS PARA CONSUMO DE SULFETO, FORMAÇÃO DE ENXOFRE ELEMENTAR ( $S$ ), SULFATO ( $SO_4^{2-}$ ) E TIOSSULFATO ( $S_2O_3^{2-}$ )

Reação	Gráfico	Distância entre anodo e catodo (mm)	Coefficiente de Correlação ( $R^2$ )	Correlação	Equação
Consumo de sulfeto ( $S^{2-}$ )	Figura 14.A	5	0,151	$Sh = 0,22 Re^{0,28} Sc^{0,33}$	(64.A)
		20	0,499	$Sh = 0,22 Re^{0,34} Sc^{0,33}$	(64.B)
		60	0,780	$Sh = 0,48 Re^{-0,07} Sc^{0,33}$	(64.C)
Formação de enxofre ( $S$ )	Figura 14.B	5	0,111	$Sh = 0,22 Re^{0,27} Sc^{0,33}$	(64.D)
		20	0,427	$Sh = 0,22 Re^{0,32} Sc^{0,33}$	(64.E)
		60	0,813	$Sh = 0,47 Re^{-0,07} Sc^{0,33}$	(64.F)
Formação de sulfato ( $SO_4^{2-}$ )	Figura 14.C	5	0,867	$Sh = 0,002 Re^{0,72} Sc^{0,33}$	(64.G)
		20	0,903	$Sh = 0,003 Re^{0,65} Sc^{0,33}$	(64.H)
		60	0,625	$Sh = 0,009 Re^{0,09} Sc^{0,33}$	(64.I)
Formação de tiossulfato ( $S_2O_3^{2-}$ )	Figura 14.D	5	0,966	$Sh = 0,014 Re^{0,87} Sc^{0,33}$	(64.J)
		20	0,982	$Sh = 0,026 Re^{0,80} Sc^{0,33}$	(64.L)
		60	0,134	$Sh = 0,116 Re^{0,16} Sc^{0,33}$	(64.M)

## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 5.1 CONCLUSÕES

Em todos os voltamogramas realizados na solução sintética é possível observar o mesmo potencial de equilíbrio, o que sugere a presença da mesma reação, ou reações, para todos os casos analisados.

Nas voltametrias sem rotação, é observado o aumento proporcional da corrente de pico com a taxa de varredura e com a concentração de sulfeto na solução. Esse comportamento é típico de um controle por transporte de massa, ou seja, a etapa de transferência de elétrons dos íons sulfeto para a superfície do anodo é rápida, a limitação estaria no transporte de massa das espécies no seio da solução até a superfície do eletrodo.

O teste de reversibilidade realizado nos dados dos voltamogramas, e que consiste nos gráficos de corrente de pico *versus* raiz quadrada da taxa de varredura, aponta para uma reação rápida, portanto reversível. Uma reação rápida se refere à transferência rápida de elétrons na superfície, que não sofre limitação por transferência de carga.

Ainda se tratando das voltametrias, a diminuição da corrente de pico com o aumento da rotação do eletrodo de trabalho pode estar relacionada à passivação por deposição de enxofre elementar. Se a reação rápida, reversível e controlada por transporte de massa for a reação de conversão de sulfeto a enxofre, um aumento na rotação contribui para o transporte de massa por convecção, levando o eletrodo a passivação num tempo menor.

No reator, o aumento da vazão de anólito de  $1,05 \text{ Lh}^{-1}$  para  $2,38 \text{ Lh}^{-1}$  contribuiu para o consumo de sulfeto, no entanto diminuiu a formação de tiosulfato. Este comportamento indica um controle por transporte de massa na conversão de sulfeto para enxofre elementar, o que está de acordo com os resultados dos voltamogramas, para um controle por transferência de carga na conversão de enxofre para tiosulfato.

O impacto negativo do aumento da vazão no rendimento de tiosulfato também foi confirmado pela equação de ajuste entre a distância dos eletrodos e da vazão. A melhor condição de formação de tiosulfato ocorreu na menor vazão e maior distância. As variações no rendimento de tiosulfato são mais expressivas quando fixada a vazão e variada a distância.

Através dos coeficientes de reação é possível constatar que a reação para formação de enxofre elementar é mais rápida que as reações para sulfato e tiosulfato, portanto com maiores coeficientes de transporte de massa, o que possibilitou uma melhor análise através da correlação entre os números adimensionais.

Os resultados das voltametrias e correlações entre grupos adimensionais apontam para um controle misto, no qual predomina o transporte de massa na conversão de sulfeto à enxofre elementar, e a transferência de carga na conversão de enxofre a tiosulfato.

## 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros é proposto:

- Realizar voltametrias com um eletrodo do tipo disco-anel rotativo. Neste tipo de teste os intermediários formados no disco são varridos para o anel. O anel é utilizado para informações sobre os intermediários livres em solução formados no disco. Esse estudo resultaria em maiores informações sobre a reação em duas etapas para formação de tiosulfato, esclarecendo melhor o tipo de controle predominante em cada uma delas;
- Realizar experimentos na distância de  $40\text{ mm}$  entre os eletrodos do reator, para verificar a partir de que distância torna-se difícil a reprodução dos resultados;
- Aumentar a altura do leito do reator e conseqüentemente o tempo de residência do enxofre elementar para formação de tiosulfato, já que essa etapa parece ser controlada por transferência de carga.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, V. P. **Remoção de Sulfeto em uma Estação de Tratamento de Efluentes de Níquel por Oxidação Úmida**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Recife – PE, 2006.

ATEYA, B. G.; AL-KHARAFI, F. M. **Anodic Oxidation of Sulfide Ions from Chlorine Brines**. *Electrochemistry Communications*, v. 4, p. 231-238, 2002.

BAPTISTA, W.; CORRÊA, L. A. L. A. **Wet  $H_2S$  and  $CN^-$  Corrosion Control Through on-site Polysulfide Generation**. *NACE-BRAZIL CORROSION/99*, p. 257 – 270, 1999.

BARBOSA, L. A. D.; SOBRAL, L. G. S.; ALCOVER-NETO, A.; DA SILVA, P. F. R. **Caracterização Tecnológica de Rejeitos da Indústria Carbonífera Visando seu Aproveitamento Sustentado**. XIX ENTMME, Recife – PE, 2002.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; **Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications**. John Wiley & Sons, N.Y., 1980.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos – Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. Editora Unicamp, 2007.

BERTAZZOLI, R.; RODRIGUES, C. A.; DALLAN, E. J.; FUKUNAGA, M. T.; LANZA, M. R.; LEME, R. R.; WIDNER, R. C. **Mass Transport Properties of a Flow-Through Electrolytic Reactor Using a Porous Electrode: Performance and Figures of Merit of Pb(II) Removal**. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 15, 396-405, 1998.

BRETT, A. M.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações**. Livraria Almedina, Coimbra, 1996.

CARDOSO, L. C.; **Petróleo do Poço ao Posto**; editora Qualitymark, Rio de Janeiro – RJ, 2005.

COEURET, F. **Introducción a la Ingeniería Electroquímica**. Espanha Rverté, 1992.

Conselho Nacional do Meio Ambiente. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/conama/>>. Acesso: 18 de Setembro de 2009.

DUTTA, P. K.; RABAEY, K.; YUAN, Z.; KELLER, J. **Spontaneous Electrochemical Removal of Aqueous Sulfide**. Water Research, v. 42, p. 4965-4975, 2008.

DUTTA, P. K.; ROZENDAL, R. A.; YUAN, Z.; RABAEY K.; KELLER, J. **Electrochemical Regeneration of Sulfur Loaded Electrodes**. Electrochemistry Communications (2009), doi: 10.1016/j. elecom.2009.05.024.

FENG, J.; GAO, Q.; XU, L.; WANG, J. **Non-Linear Phenomena in the Electrochemical Oxidation of Sulfide**. Electrochemical Communications, v. 7, p. 1471-1476, 2005.

FENG, J.; SUN, Y.; ZHENG, A.; ZHANG, J.; LI, S.; TIAN, Y. **Treatment of Tannery Wastewater by Electrocoagulation**. Journal of Environmental Sciences, v. 19, p. 1409-1415, 2007.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 3ª , Editora LTC, Rio de Janeiro, 2002.

FOX, R. W.; McDONALD, A. T. **Introdução à Mecânica dos Fluidos**. Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 1998.

GENTIL, V. **Corrosão**, 2ª edição, Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1993.

GOIFMAN, A.; GUN, J.; GITIS, V.; KAMYSHNY JR, A.; LEV, O.; DONNER, J. **Pirolysed Carbon Supported Cobalt Porphyrin: a Potent catalyst for Oxidation of Hydrogen Sulfide**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 54, p. 225-234, 2004.

GREEF, R.; PEAT, R.; PETER, L. M.; PLETCHER, D.; ROBINSON, J. **Instrumental Methods in Electrochemistry**. Editora John Wiley & Sons, 1985.

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P. **Fundamentos de Transferência de Massa**. 5ª Edição, Editora LTC, Rio de Janeiro, 2003.

**Intoxicações por  $H_2S$**  . Disponível em :<http: [www.drashirleydecampos.com.br/noticias575](http://www.drashirleydecampos.com.br/noticias575). Acesso em: 28 de julho de 2009.

JAMBO, H. C. M.; **Processo Eletroquímico para Conversão de Compostos de Enxofre em Águas Residuais de Refinaria**. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ, 2005.

JÜTTNER, K.; GALLA, U.; SCHMIEDER, H. **Electrochemical Approaches to Environmental Problems in the Process Industry**. *Electrochimica Acta*, v. 45, p. 2575 – 2594, 2000.

KAMINARI, N. M. S. **Reatores de Leito Fluidizado: Um Estudo da Correlação para Remoção de Íons Cobre de Efluentes Líquidos para o Mecanismo de Transporte de Massa**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba-PR, 2006.

KHUDAISH, E. A.; AL-HINAI, A. T. **The Catalytic Activity of Vanadium Pentoxide Film Modified Electrode on the Electrochemical Oxidation of Hydrogen Sulfide in Alkaline Solutions**. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 587, p.108-114, 2006.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão Concisa**. Tradução da 4ª edição Inglesa, Editora Edgard Blücher LTDA. São Paulo, 1997.

LEVENSPIEL, O. **Chemical Reaction Engineering**. 3ª edição, John Wiley & Sons. 2000

LIU, M.; HE, P.; LUO, J. L.; SANGER, A. R.; CHUANG, K. T. **Performance of a Solid Oxide Fuel Cell Utilizing Hydrogen Sulfide as Fuel**. *Journal of Power Sources*, v. 94, p. 20-25, 2001.

MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. **Química um Curso Universitário**. Tradução da 4ª Edição Americana. Editora Edgard Blücher LTDA; São Paulo, 1997.

MAINIER, F. B.; ROCHA, A. A. **H<sub>2</sub>S : Novas Rotas e Remoção Química e Recuperação de Enxofre**. 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás. Rio de Janeiro, 2003.

MAINIER, F. B.; SANDRES, G. C.; TAVARES, S. S. M. **Corrosão por Sulfeto de Hidrogênio e suas Implicações no Meio Ambiente e na Segurança Industrial**. 8º Congresso Ibero Americano de Engenharia Mecânica. Cusco, 2007.

MAINIER, F. B.; VIOLA, E. D. M.; **O sulfeto de Hidrogênio e o Meio Ambiente; II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia – SEGeT**, 2005.

MARTINS, C. R.; ANDRADE, J. B. de; **Química Atmosférica do Enxofre (IV): Emissões Reações em Fase Aquosa e Impacto Ambiental**. *Química Nova*, v. 25, nº 2, p. 259-272, 2002.

OLIVI, P.; MOTHEO, A. J.; GONZALES, E. R.; TREMILIOSI FILHO, G.; ANDRADE, A. R.; KOKOH, B.; LE'GER, J. M.; BELGSIR, E. M.; LAMY, C. **Oxidation of Formaldehyde**

**on High Overvoltage DAS Type Electrodes.** J. Braz. Chem., 2000.

PANTOJA FILHO, J. L. **Avaliação da Utilização de Diferentes Materiais Suportes na Biofiltração de Sulfeto de Hidrogênio.** Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Carlos - SP, 2008.

PETROBRAS. Disponível em: < <http://www2.petrobras.com.br>>. Acesso em: 24 de junho de 2009.

PIKAAR, I.; Li, EUGENA; ROZENDAL, R. A.; YUAN, Z.; KELLER J.; RABAEY, K. **LONG-TERM FIELD TEST OF AN ELECTROCHEMICAL METHOD FOR SULFIDE REMOVAL FROM SEWAGE.** Water Research, v. 46, p. 3085-3093, 2012.

PIKAAR, I.; ROZENDAL, R. A.; YUAN, Z.; KELLER J.; RABAEY, K. **Electrochemical Sulfide Removal from Synthetic and Real Domestic Wastewater at High Current Densities.** Water Research, v. 45, p. 2281-2289, 2011a.

PIKAAR, I.; ROZENDAL, R. A.; YUAN, Z.; KELLER J.; RABAEY, K. **Electrochemical Sulfide Oxidation from Domestic Wastewater Using Mixed Metal-Coated Titanium Electrodes.** Water Research, v. 45, p. 5381-5388, 2011b.

PLETCHER, D.; WALSH, F. C. **Industrial Electrochemistry.** Second Edition. Chapman and Hall, Londres, 1990.

PONTE, M. J. J. S. **Estudo da Remoção do Íon Cobre de Solução Aquosa Diluída em Eletrodos de Leito Particulado.** Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP, 1998.

Processos Industriais Sulfito. Disponível em: <<http://www.marvial.oi.com.br/engqui/topicos>>. Acesso em: 28 de julho de 2009.

RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. G.; SWAIN, G. M. **Electrochemistry and Environment;** Journal of Applied Electrochemistry, v. 24, p. 1077-1091, 1994.

RODRIGUES, T. C.; **Efeito do Potencial de Proteção Catódica sobre a Biocorrosão de Aço-Carbono em Solo Contendo BRS.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro – RJ, 2010.

SCHULTZ, D. R. **Recuperação de Metais Pesados (Pb, Cu e Ni) de Efluentes Industriais Utilizando Reator Eletroquímico de Leito Particulado.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, 2003.



SHAH, A. A.; WALSH, F. C. **A Model for Hydrogen Sulfide Poisoning in Proton Exchange Membrane Fuel Cells**. Journal of Power Sources, v. 185, p. 287-301, 2008.

SILVA, P. R. **Estudo Laboratorial da Estabilidade de Filmes de Sulfeto de Ferro Visando o Monitoramento da Corrosão em Unidades de Craqueamento Catalítico Fluido**. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba - PR, 2007.

SIMONSSON, D. A. **A Flow-bay Packed Bed Electrode for Removal of Metal Ions from Waste Water**. Journal of Applied Electrochem., v. 14, p. 595-604, 1983.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos da Química Analítica**. Tradução da 8ª edição norte-americana, Editora Cengage Learning, São Paulo-SP, 2009.

STATSOFT Electronic Statistics Textbook. Tulsa: Statsoft, 1999. Disponível em: <http://www.statsoft.com/textbook/stathome.html>. Acesso em: 13 de Jul. 2012.

STREETER, V. L.; WYLIE, E. B. **Mecânica dos Fluidos**. 7ª Edição, McGraw-Hill, São Paulo – SP, 1982.

SZPYRKOWICZ, L.; KAUL, S. N.; NETI, R. N.; SATYANARAYAN, S. **Influence of Anode Material on Electrochemical Oxidation for the Treatment of Tannery Wastewater**. Water Research, v. 39, p. 1601-1613, 2005.

SZPYRKOWICZ, L.; KELSALL, G. H.; KAUL, S. N.; DE FAVERI, M.; **Performance of Electrochemical Reactor for Treatment of Tannery Wastewaters**; Chemical Engineering Science, v. 56, pp. 1579-1586, 2001.

SZYNKARCZUK, J.; KOMOROWSKI, P. G.; DONINI, J. C. **Redox Reactions of Hydrosulphide Ions on the Platinum Electrode – II. An Impedance Spectroscopy Study and Identification of the Polysulphide Intermediates**. Electrochimica Acta, v. 40, n. 4, p. 487 - 494, 1995.

TAMINI, A.; RINKER, E. B.; SANDALL, O. C. **Diffusion Coefficients for Hydrogen Sulfide, Carbon Dioxide and Nitrous Oxide in Water over the Temperature Range 293-368 K**. J. Chem. Eng. Data, v. 29, p. 330-332.

THOMAS, J. E.; **Fundamentos da Engenharia de Petróleo**, 2ª edição, editora Interciência, Engenho Novo – RJ, 2004.

VOGEL, A.; JEFFERY G. H.; BASSET, J.; MENDHAN, J.; DENNEY, R. C. **Análise Química Quantitativa**. 5ª Edição, Editora LTC, Rio de Janeiro, 1992.

WALSH, F. A.; **A First Course in Electrochemical Engineering**. The Electrochemical Consultancy, 1993.

ZAMAN, J.; CHAKMA, A. **Production of Hydrogen and Sulfur from Hydrogen Sulfide**. Fuel Processing Technology, v. 41, p. 159-198; 1995.

ZHANG, J.; LEVER, A. B. P.; PIETRO, W. J. **Surface Copper Immobilization by Chelation of Alizarin Complexone and Electrodeposition on Graphite Electrodes, and Related Hydrogen Sulfide Electrochemistry, Matrix Isolation of Atomic Copper and Molecular Copper Sulfides on a Graphite Electrode**. Journal of Electrochemical Chemistry, v. 385, p. 191-200, 1995.

ZHANG, L.; DE SCHRYVER, P.; DE GUSSEME, B.; DE MUYNCK, W.; BOON, N.; VERSTRAETE, W. **Chemical and Biological Technologies for Hydrogen Sulfide Emission Control Sewer Systems: A Review**. Water Research, v. 42, p. 1-12, 2008.

## APÊNDICE A – DESENVOLVIMENTO DA CORRELAÇÃO ENTRE NÚMEROS ADIMENSIONAIS

Utilizando o teorema Pi de Buckingham, o sistema pode ser descrito pelas seguintes variáveis: coeficiente de transferência de massa,  $km$  ; velocidade,  $v$  ; comprimento,  $l$  ; coeficiente de difusão,  $D$  ; e viscosidade cinemática,  $\nu$  . Estas variáveis possuem duas dimensões:  $L$  e  $T$  . Desta forma, é possível compor uma correlação de três grupos adimensionais.

Foram escolhidas como variáveis presentes em todos os adimensionais  $v$  e  $\nu$  .

$$\Pi_1 = f(v, \nu, km)$$

$$\Pi_1 = \left(\frac{L}{T}\right)^a \left(\frac{L^2}{T}\right)^b \left(\frac{L}{T}\right) = L^0 T^0$$

$$L: a + 2b + 1 = 0$$

$$T: -a - b - 1 = 0$$

$$\text{Assim: } a = -1 \text{ e } b = 0$$

Portanto,

$$\Pi_1 = V^{-1} \nu^0 km \qquad \Pi_1 = \frac{km}{\nu} = St$$

Onde  $St$  é o número de Stanton.

$$\Pi_2 = f(v, \nu, l)$$

$$\Pi_1 = \left(\frac{L}{T}\right)^a \left(\frac{L^2}{T}\right)^b L = L^0 T^0$$

$$L: a + 2b + 1 = 0$$

$$T: -a - b = 0$$

$$\text{Assim: } a = 1 \text{ e } b = -1$$

Portanto,

$$\Pi_2 = V \nu^{-1} l \quad \Pi_2 = \frac{\nu l}{\nu} = \text{Re}$$

Onde Re é o número de Reynolds.

$$\Pi_3 = f(V, \nu, D)$$

$$\Pi_3 = \left(\frac{L}{T}\right)^a \left(\frac{L^2}{T}\right) \left(\frac{L^2}{T}\right)^b = L^0 T^0$$

$$L: a + 2 + 2b = 0$$

$$T: -a - b - 1 = 0$$

$$\text{Assim: } a = 0 \text{ e } b = -1$$

Portanto,

$$\Pi_2 = V^0 \nu D^{-1} \quad \Pi_3 = \frac{\nu}{D} = Sc$$

Onde Sc é o número de Schmidt.

Correlacionando os três números adimensionais, segundo o teorema Pi de Buckingham:

$$\Pi_1 = g(\Pi_2, \Pi_3)$$

Desse modo:  $St = a Re^y Sc^z$

Como  $Sh = St Re Sc$

$$Sh = (a Re^y Sc^z) Re Sc$$

$$Sh = a Re^{y+1} Sc^{z+1}, \text{ ou reescrevendo: } Sh = a Re^b Sc^c$$

## **APÊNDICE B – ESPECIFICAÇÃO DA MEMBRANA CATIÔNICA**

A membrana catiônica utilizada neste estudo foi fornecida pela DuPont do Brasil SA. A seguir estão apresentadas as informações técnicas do produto fornecidas pelo fabricante.

# DuPont Fuel Cells

DuPont™ Nafion® PFSA Membranes  
NRE-211 and NRE-212

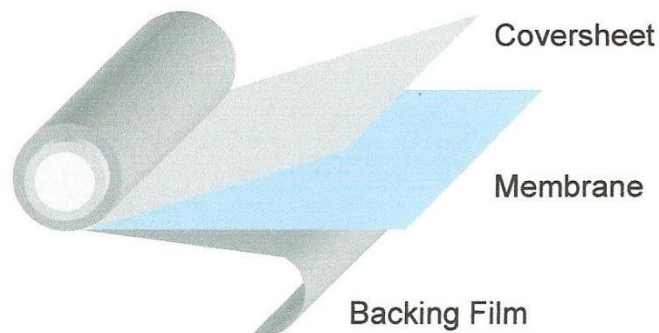
## Membranes

### Description

DuPont™ Nafion® PFSA NRE-211 and NRE-212 membranes are non-reinforced dispersion-cast films based on chemically stabilized perfluorosulfonic acid/PTFE copolymer in the acid ( $H^+$ ) form. The physical properties remain the same for the chemically stabilized membranes, which exhibit substantially lower fluoride ion release compared to the non-stabilized polymer – a sign of improved chemical durability. Nafion® PFSA membranes are widely used for Proton Exchange Membrane (PEM) fuel cells and water electrolyzers. The membrane performs as a separator and solid electrolyte in a variety of electrochemical cells that require the membrane to selectively transport cations across the cell junction. The polymer is chemically resistant and durable.

The membrane is positioned between a backing film and a coversheet. This composite is wound on a 6 inch ID plastic core, with the backing film facing out, as shown in Figure 1. A 6 inch ID plastic roll core is the standard. However, a 3 inch ID plastic roll core is used for roll lengths that are less than 25 meters long.

Figure 1: Roll Unwind Orientation (Backing Film Facing Out)



The backing film facilitates transporting the membrane into automated MEA fabrication processes, while the coversheet protects the membrane from exposure to the environment during intermediate handling and processing. In addition, the coversheet (in combination with the backing film) eliminates rapid changes in the membrane's moisture content, and stabilizes the dimensions of the membrane as it is removed from the roll.



*The miracles of science™*

### Order and Packaging Information

Nafion® PFSA membranes are made from standard equivalent weight Nafion® PFSA Polymer and available in two thickness values: NRE-211 (1-mil) and NRE-212 (2-mil).

Standard product dimensions for membrane rolls include:

**Width:** 12-in (305-mm) and 24-in (610-mm) standard roll widths, and intermediate widths from 200-mm (min.) up to 610-mm (max.) on special order. Intermediate widths available in increments of 0.125-in.

**Length:** 100-meter standard roll length, and intermediate lengths of 10-meter and 50-meter on special order

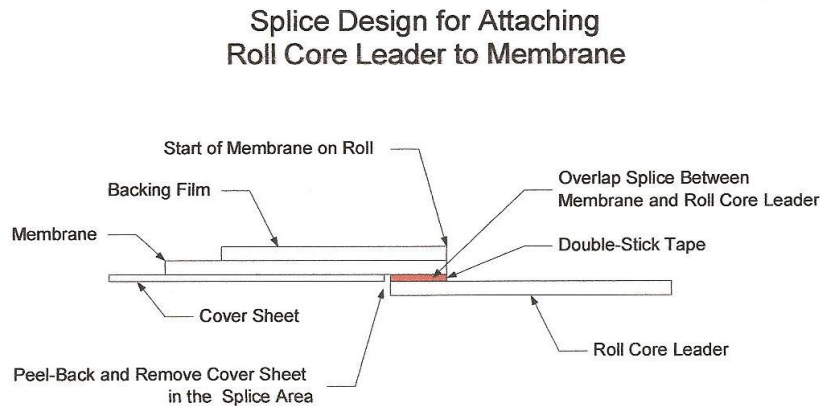
There is a 100-m<sup>2</sup> minimum order requirement for *non-standard* roll widths; and a per roll packaging surcharge for standard widths in non-standard lengths less than 100-meters. A roll core Leader is available at a nominal charge per roll. Please contact Nafion® Customer Service for details and availability.

Rolls are splice-free when ordered in standard 100-meter lengths. Non-standard roll lengths may contain splices under the following conditions: a 5-meter minimum distance between splices and a maximum of 3 splices per roll that is less than 100-meters in length.

The water content and conditioning of the membrane will affect its dimensions, and the change may not be symmetrical in the length, width, and thickness directions. Once the cover sheet is removed, the membrane will respond to the environmental conditions of the workplace. If the membrane remains on the backing film, the membrane's response to relative humidity conditions, for example, may cause the combination of membrane/backing film to curl. In addition, certain manufacturing steps performed by the customer also may affect the membrane's dimensions and flatness.

If specified in the purchase order, a roll core Leader is attached to the membrane as shown in Figure 2. The roll core Leader material is the same as the backing film, and the length specified in the purchase order.

Figure 2: Splice Design





## Properties of Nafion® PFSA Membrane

### A. Thickness and Basis Weight Properties<sup>1</sup>

Membrane Type	Typical Thickness (micrometer)	Basis Weight (g/m <sup>2</sup> )
NRE-211	25.4	50
NRE-212	50.8	100

### B. Physical Properties

Property <sup>2</sup>	Typical Values				Test Method
	NRE-211		NRE-212		
	MD	TD	MD	TD	
<b>Physical Properties</b>					
- measured at 50% RH, 23 °C					
Tensile Strength, max., MPa	23	28	32	32	ASTM D 882
Non-Std Modulus, MPa	288	281	266	251	ASTM D 882
Elongation to Break, %	252	311	343	352	ASTM D 882

### C. Other Properties

Property	NRE-211	NRE-212	Test Method
Specific Gravity <sup>1</sup>	1.97	1.97	DuPont
Available Acid Capacity <sup>3</sup> meq/g	0.92 min.	0.92 min.	DuPont NAE305
Total Acid Capacity <sup>4</sup> meq/g	0.95 to 1.01	0.95 to 1.01	DuPont NAE305
Hydrogen Crossover <sup>5</sup> , (ml/min-cm <sup>2</sup> )	< 0.020	< 0.010	DuPont

### D. Hydrolytic Properties

Property	Typical Value	Test Method
<b>Hydrolytic Properties</b>		
Water content, % water <sup>6</sup>	5.0 ± 3.0%	ASTM D 570
Water uptake, % water <sup>7</sup>	50.0 ± 5.0%	ASTM D 570
Linear expansion, % increase <sup>8</sup>		
from 50% RH, 23 °C to water soaked, 23 °C	10	ASTM D 756
from 50% RH, 23 °C to water soaked, 100 °C	15	ASTM D 756

<sup>1</sup> Measurements taken with membrane conditioned to 23 °C, 50% RH.

<sup>2</sup> Where specified, MD - machine direction, TD - transverse direction. Condition state of membrane given.

<sup>3</sup> A base titration procedure measures the equivalents of sulfonic acid in the polymer, and used the measurements to calculate the available acid capacity of the membrane (acid form).

<sup>4</sup> A base titration procedure measures the equivalents of sulfonic acid in the polymer, and used the measurements to calculate the total acid capacity or equivalent weight of the membrane (acid form).

<sup>5</sup> Hydrogen crossover measured at 22 °C, 100% RH and 50-psi delta pressure. This is not a routine test.

<sup>6</sup> Water content of membrane conditioned to 23 °C and 50% RH (dry weight basis).

<sup>7</sup> Water uptake from dry membrane to conditioned in water at 100 °C for 1 hour (dry weight basis).

<sup>8</sup> Average of MD and TD. MD expansion is similar to TD expansion for NR membranes.

## Product Labeling

A self-adhesive product label, similar to Figure 3, is located on the inside of the roll core and on the outside over-wrap of each roll. The label indicates the product roll's width and length in both Metric and English units.

Figure 3: Finished Product Roll Label

<b>Product:</b> NRE-212	<b>SN:</b> D12345678
<b>Width:</b> 30.50 cm	<b>Length:</b> 100 m
<b>Width:</b> 12 in	<b>Length:</b> 328 ft
<b>BN:</b> G0103-1003	<b>SEQ:</b> 1

- **SN** is a product setup code specific to the thickness, roll width and length, and other packaging features (e.g., core leader, etc.).
- **BN** is a 2-part code, with the first part identifying the dispersion batch number, and the second part indicating the master roll number (wide-stock roll before slitting).
- **SEQ** is a sequential roll number (starting at 1, 2, 3, etc.) indicating the total number of finished rolls slit from the wide-stock master roll. The **SEQ** roll number is indicated only on the labels attached to the membrane and the roll core's ID.

The **Manufactured** date is the wide-stock roll's slit date (mm/yyyy), and is printed on the label attached to the outside of the roll's shipping box.

## Recommended Roll Storage Conditions

Unopened roll packages of Nafion® PFSA membrane should be stored in the original shipping box, out of direct sunlight, and in a climate-controlled environment, maintained at 10 to 30°C, and 30 to 70% relative humidity. Before opening the package, pre-condition the membrane roll to the processing area temperature for 24 hours.

Once opened and exposed to the environment, the membrane will equilibrate to the ambient relative humidity, and change in dimensions accordingly. Membrane order dimensions are specified and measured at 23°C and 50% Relative Humidity.

## Handling Practices

Ventilation should be provided for safe handling and processing of Nafion® PFSA membrane. The amount of local exhaust necessary for processing Nafion® PFSA membrane at elevated temperatures will depend on the combined factors of membrane quantity, temperature, and exposure time.

## Scrap Disposal

Preferred disposal options are (1) recycling and (2) landfill. Incinerate only if incinerator is capable of scrubbing out hydrogen fluoride and other acidic combustion products. Treatment, storage, transportation, and disposal must be in accordance with applicable federal, state/provincial and local regulations.

## Static Discharges

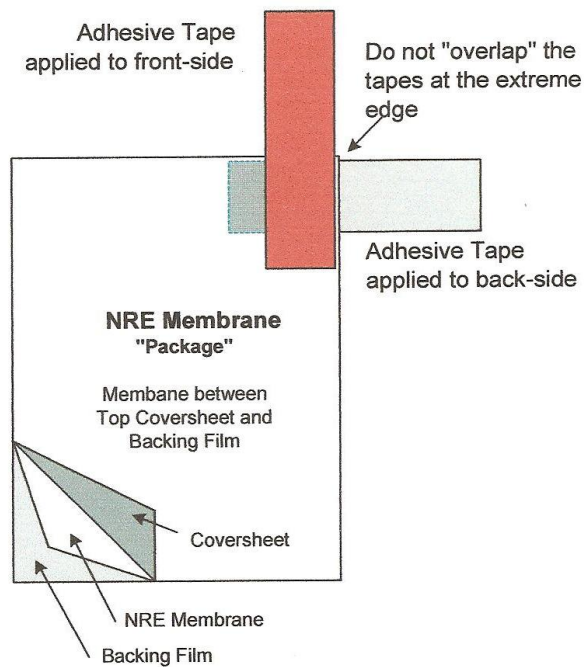
The composite structure and individual layers can pick up a strong charge of static electricity because of the good dielectric properties of the Membrane, Backing Film, and Coversheet. Unless this charge is dissipated as it forms, by using ionizing radiation devices or special conducting metal tinsel, it can build to thousands of volts and discharge to people or metal equipment. In dust- or solvent-laden air, a flash fire or an explosion could follow. Extreme caution is needed to prevent static accumulation when using flammable solvents while coating membrane surfaces. Solvent-coating equipment should incorporate the means for detecting and extinguishing fire.

### Safe Handling and Use of Nafion® PFSA Membranes

The following information should be reviewed before handling and processing Nafion® PFSA Membranes:

- DuPont Material Safety Data Sheet for Nafion® PFSA Membranes NRE-211 and NRE-212
- Nafion® Technical Information "Safe Handling and Use"
- "Guide to Safe Handling of Fluoropolymer Resins", Third Edition, June 1998, Published by the Fluoropolymers Division of the Society of the Plastics Industry, Inc.

### Separating NRE Membrane from the Coversheet and Backing Film:



- Attach tapes to front and back sides of the NRE membrane "package" at one corner, as shown in the diagram. To prevent the tapes from sticking to each other, do not "overlap" the adhesive surfaces at the extreme edges.
- Pull the tapes apart to separate the coversheet from the membrane/backing film. The membrane typically adheres to the backing film during this step. The coversheet is 0.7-mil polypropylene film.
- Attach tapes to the membrane side and the backing film side at one corner, as shown in the diagram. To prevent the tapes from sticking to each other, do not "overlap" the adhesive surfaces at the extreme edges.
- Pull the tapes apart to separate the membrane from the backing film. The backing film is 2-mil polyester film.

The data listed here fall within the normal range of product properties, but they should not be used to establish specification limits nor used alone as the basis of design. This information is based on technical data that DuPont believes to be reliable. It is intended for use by persons having technical skill and at their own discretion and risk. This information is given with the understanding that those using it will satisfy themselves that their particular conditions of use present no health or safety hazards. Because conditions of product use are outside our control, DuPont makes no warranties, express or implied, and assumes no obligation or liability in connection with any use of this information or for results obtained in reliance thereon. The disclosure of the information is not a license to operate under or a recommendation to infringe any patent of DuPont or others.

**Caution:** Do not use in medical applications involving permanent implantation in the human body. For other medical applications, see "DuPont Medical Caution Statement", H-50102.

**For information about product offerings from DuPont Fuel Cells contact:**

**UNITED STATES, CANADA, MEXICO and CENTRAL AMERICA**

**Nafion® Membranes and Dispersions**

DuPont Fuel Cells  
22828 NC Highway 87 W  
Fayetteville, NC 28306-7332  
Fax: (910) 678-1125

**MEA Components**

DuPont Fuel Cells  
P.O. Box 80701  
Wilmington, DE 19880-0701  
Fax: (302) 999-3415

**EUROPE, MIDDLE EAST and AFRICA**

**Nafion® Membranes and Dispersions**

DuPont  
Via A. Volta 16  
20093 Cologno Monzese  
Milano, Italy  
Fax: +39.02.27300969

**MEA Components**

DuPont  
2 Chemin du Pavillion  
CH-1228 Le Grand-Saconnex  
Geneva, Switzerland  
Fax: +41.22.717.5411

**JAPAN**

DuPont Kabushiki Kaisha  
4th Floor Chiyoda Honsha Bldg.  
5-18, Sarugaku-cho 1-chrome  
Chiyoda-Ku, Tokyo 101-0064  
Fax: (03) 5281-5899

**SOUTH AMERICA**

DuPont do Brasil SA  
Alameda Itapecuru, 506 – Alphaville  
Barueri - S.P.  
Brasil  
CEP 06454-080

**CHINA**

DuPont China Holding Co., Ltd.  
15th Floor, Shui On Plaza  
333 Huai Hai Road (Central)  
Shanghai 200021, China

**KOREA**

DuPont Korea, Inc.  
3-5th Floors, Asia Tower #726  
Yeoksam-dong, Kangnam-Ku  
Seoul 135-719 Korea

**TAIWAN**

DuPont Taiwan Limited  
Hung Kuo Bldg.  
13th Floor, 167 Tun Hwa North Road  
Taipei, Taiwan 105

**INDIA**

E.I. DuPont India Pvt. Ltd.  
DLF Plaza Tower  
DLF Qutab Enclave, Phase 1  
Gurgaon 122 002  
Haryana, India

Visit DuPont Fuel Cells at: <http://www.fuelcells.dupont.com>



*The miracles of science™*

## **APÊNDICE C – ESPECIFICAÇÃO DO CARBONO VÍTREO RETICULADO**

A seguir está apresentada a especificação do carbono vítreo reticulado, material utilizado como anodo do reator eletroquímico, fornecido pela Energy Research and Generation, Inc.

# RETICULATED VITREOUS CARBON (RVC)

## WHAT IS RVC?

RVC is a new open pore foam material composed solely of vitreous carbon. Vitreous carbon, as the name implies, is a form of glass-like carbon which combines some of the properties of glass with some of those of normal industrial carbons. RVC has an exceptionally high void volume (97%), high surface area combined with self-supporting rigidity, low resistance to fluid flow, and resistance to very high temperatures in non-oxidizing environments. It is now available in a wide range of pore size grades weighing about 3 pounds per cubic foot.

## WHAT IS DISTINCTIVE ABOUT RVC?

- Exceptional chemical inertness over a very wide temperature range.
- Unique high-temperature strength combined with low bulk thermal conductivity.
- Unusual rigid geometry which provides a large surface area combined with low pressure drop to fluid flow, along with great ability to hold infused materials within controlled porosity sizes.
- Electrical conductivity.

## HOW CAN RVC BE USED?

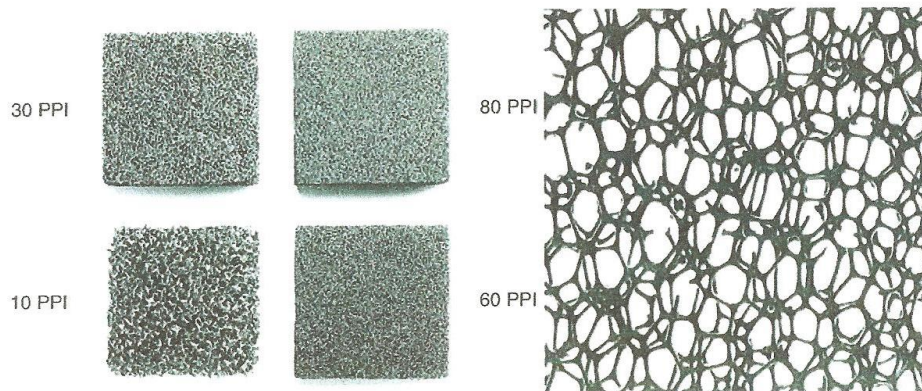
- Porous Electrodes—for electrochemical processes that require very high current distribution areas, low electrical or fluid flow resistance, and minimal cell volume loss to electrodes.
- High Temperature Insulation—for inert gas and vacuum furnaces where its ease of fabrication, self-supporting nature, low density, low outgassing, low heat capacity and excellent K value combine to improve efficiency and reduce costs over conventional insulating materials.
- Filters and Demisters—for molten metals, corrosive chemicals, high or low temperature gases and liquids, where maximum chemical inertness combined with good filtration and detrainment is needed.
- Storage Batteries—in high energy density batteries, such as the sodium/sulfur and lithium aluminum/iron disulfide systems, where its unique "caging" effect on infused materials benefits performance, reduces cost.
- Scaffolds—for biological growth (it is non-toxic and biologically inert) in pollution-control systems, as a catalyst or catalyst support, in tower packings, where low pressure drop combined with large available surface area and chemical inertness is required.

- Semi-Conductor Manufacture—offers unique advantages in etching and diffusion treatment carriers, reduces manufacturing cost.
- Acoustic Control—a specially densified form combines outstanding high temperature resistance in non-oxidizing environments with excellent noise absorption in the 250 Hz to 3 kHz range.

## WHAT ARE RVC'S PROPERTIES? CHEMICAL PROPERTIES

RVC is composed of one of the most chemically inert forms of carbon known. Its oxidation resistance is unusual for a carbon. In spite of RVC's large surface area it does not support combustion after heating to bright incandescence in air followed by removal of the heat source. It is also highly resistant to intercalation by materials which disintegrate graphite.

RVC is also inert to a wide range of very reactive acids, bases, and organic solvents. At high temperatures it will form carbides, but is inert to non-carbide forming metals and is not wetted by many molten metals. Heating in air at 600°F enhances its adsorption properties. Because of RVC's large surface area, heating above 600°F in air will result in significant oxidation at rates which increase with increasing temperature.



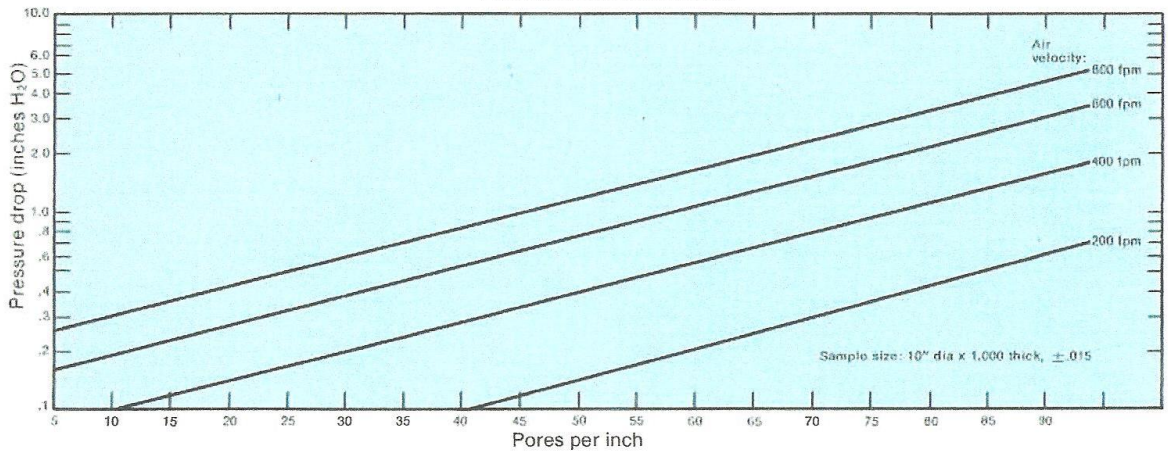
Several of the available pore size grades of RVC. (PPI = Pores Per Linear Inch)

Enlarged view showing the open cell (reticulated) structure of RVC.

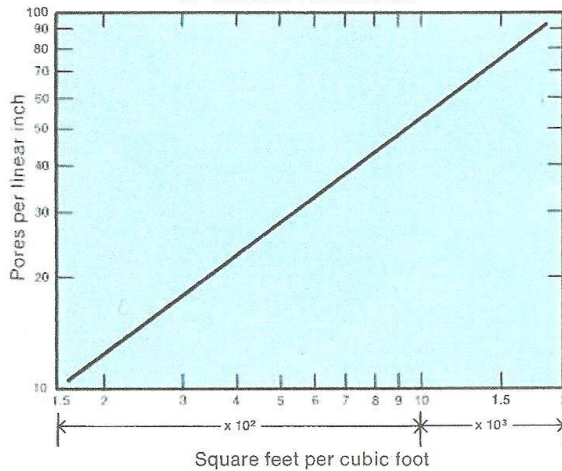
**PHYSICAL PROPERTIES**

NOMINAL VALUES, ALL PORE SIZES, STANDARD GRADE			
Relative Density, %	.3	Thermal Shock Resistance	Excellent
Bulk Density, lbs/ft <sup>3</sup>	.3.1	Shrinkage to 2000°F	Nil
Ligament Density, lbs/ft <sup>3</sup>	.93	Volatiles to 2000°F	Nil
Bulk Resistivity, 10 <sup>-4</sup> ohm cm	.500	Melting Point (sublimes)	6330°F
Ligament Resistivity, 10 <sup>-4</sup> ohm cm	.50	Temperature Limitation: in air	600°F
		in non-oxidizing atmosphere	6330°F

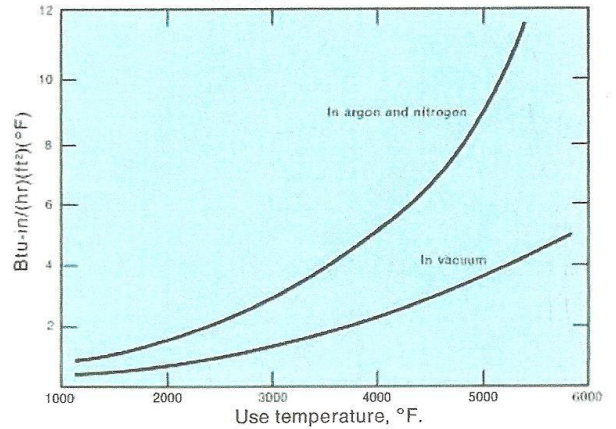
NOMINAL RESISTANCE TO AIR FLOW  
FOR ALL RVC POROSITIES



APPROXIMATE SURFACE AREA  
OF ALL RVC POROSITIES



TYPICAL EFFECTIVE THERMAL CONDUCTIVITY  
—100 POROSITY GRADE RVC—



## HOW IS RVC MADE AVAILABLE?

PORE SIZE GRADES Pores per linear inch (PPI)			
Nominal Pore Size Grade	Pore Size Range		Suggested Minimum Sheet Thickness (In.)
	Minimum	Maximum	
100	90	110	1/16
80	70	90	1/16
60	55	65	1/8
45	40	50	1/8
30	25	35	3/16
20	15	25	1/4
10	8	15	1/2
5	3	8	3/4

## PHYSICAL CHARACTERISTICS

NOMINAL VALUES, STANDARD GRADE & PORES	
Compression Strength	40-70 psi*
Tensile Strength	.25-50 psi
Modulus of Elasticity	.45-9 x 10 <sup>3</sup> psi
Shear Modulus	.4 x 10 <sup>3</sup> psi
Hardness	.6-7 Mohs
Specific Heat	.03 BTU/lb./°F
Thermal Expansion Coefficient	
30-200°F	1.2 ppm/°F
200-1800°F	1.8 ppm/°F

\*NOTE: Higher strength materials available on special order.

## STANDARD SIZES

RVC is manufactured in billet form in the following dimensions:

Length	23 in.
Width	11 in.
Thickness	4 in.

Larger sizes are available on special order. The material is not supplied in bulk, but as an end item product produced to the customer's drawing specifications. ERG's engineering department will assist you in determining how RVC should be machined and fabricated to best meet your needs.

## VITREOUS CARBON BIBLIOGRAPHY

Cowlard, F.C. and Lewis, J.C., "Vitreous Carbon—A New Form of Carbon," *J. of Materials Science* 2 (1967) 507-512.

Noda, T., Inagaki, M. and Yamada, S., "Glass-Like Carbons," *J. of Non-Crystalline Solids* 1 (1969) 285-302.

Lewis, J.C., Murdoch, R. and Moul, A. N., "Heat of Combustion of Vitreous Carbon," *Nature*, Vol. 221, 1137-1138, March 22, 1969.

Benson, J., "Pre-survey on Biomedical Applications of Carbons," North American-Rockwell, Rocketdyne Report R-7855, May 9, 1969.

Kamamura, K., Ryan, T., Jenkins, G. "The Incorporation of Glassy Carbons in Metals," Paper presented at 9th Carbon Conference.

Tamaguchi, T., "Galvanomagnetic Properties of Glassy Carbon," *Carbon*, 1963, Vol. 1, pp. 47-50, Pergamon Press Ltd., Printed in Great Britain.

"Glassy Carbons," Univ. of Mich., Ann Arbor, Dept. of Materials and Metallurgical Engineering. June 1971 onward. UMICH-010199. (Distributed by Clearinghouse, U.S. Dept. of Commerce, Washington, D.C.)

"Investigation of the Influence of Structure on Chemical Stability, Thermal/Mechanical Shock Properties, and Electrical Properties of Glass-Like Carbons," Battelle Pacific Northwest Laboratories, Richland, Washington 99352; BNW No. 211B00718. December 1971 onward.

Wang, J., "Reticulated Vitreous Carbon—A New Versatile Electrode Material," *Electrochimica Acta*, 1981, Vol. 26, No. 12 pp 1721-1726.

Brezny, R. and Green D. J., "Effect of Cell Size on the Mechanical Behaviors of Cellular Solids," *Acta Metall Mater*, Dec. 1990, Vol. 38, No. 12 pp 2517- 2526.

Zhu, C., "Characterization and Application of Porous Flow Through Electrodes in Electroanalytical Chemistry (Reticulated Vitreous Carbon)," PhD thesis, University of Massachusetts, 1991.

## NOTE

Reticulated Vitreous Carbon (RVC) is covered by U.S. patents of ERG. ERG has not granted any licenses to others under its RVC patents, and has a policy of strictly enforcing its patents against unlicensed third parties violating them.

Energy Research and Generation, Inc.

900 Stanford Avenue, Oakland, California 94608, (510) 658-9785

Fax (510) 658-7428, E-Mail: sales@ergaerospace.com Web: www.ergaerospace.com



## APÊNDICE D – ESPECIFICAÇÃO DA PLACA DE TITÂNIO

A análise morfológica e de composição da placa de titânio (*Ti/Ru-Ir* DSA<sup>®</sup> (TD)) foi realizada com apoio do Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná, com o auxílio do Microscópio Eletrônico de Varredura Philips XZ-30. A composição do filme foi determinada por energia dispersiva de raios-X com o auxílio de um equipamento EDS Microanalyser Link Analytical Modelo QX2000. Os resultados das análises estão apresentados na FIGURA D1 e na TABELA D1.

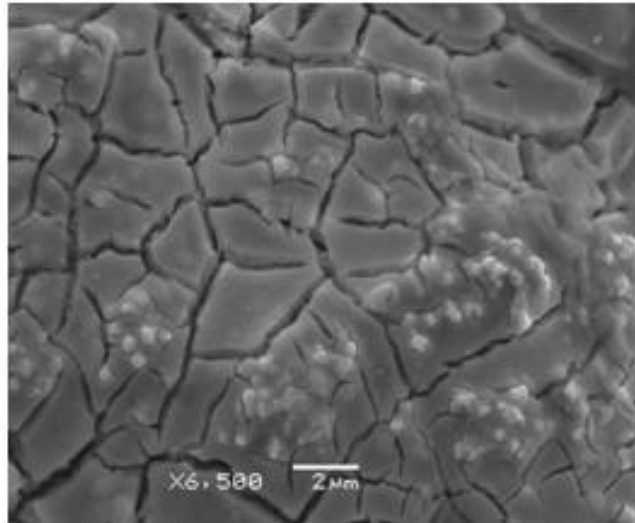


FIGURA D1 - ANÁLISE MORFOLÓGICA DA PLACA DE TITÂNIO (*Ti/Ru-Ir* DSA<sup>®</sup> (TD))

A FIGURA D1 apresenta a imagem microscópica obtida por MEV, na qual é possível observar morfologia conhecida como barro rachado, característica dos óxidos de titânio.

A TABELA D1 apresenta o resultado da análise de composição, na qual a porcentagem de *Ir* é maior que a de *Ru*, uma característica dos eletrodos DSA<sup>®</sup>.

TABELA D1 - ANÁLISE DE COMPOSIÇÃO DA PLACA DE TITÂNIO (*Ti/Ru-Ir* DSA® (TD))

Elemento	Massa (%)	Átomos (%)
<i>Ru</i>	1,71	1,07
<i>Ti</i>	66,75	23,30
<i>Ir</i>	9,14	3,00
<i>O</i>	22,40	72,60
Total	100,00	100,00

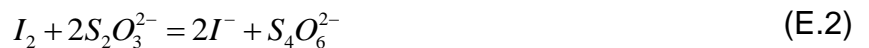
## APÊNDICE E – DETERMINAÇÃO DE SULFETO POR IODIMETRIA

A técnica de titulação iodimétrica foi utilizada para analisar uma amostra de efluente real, no qual determinou-se uma concentração de sulfeto de  $1,408 \text{ gL}^{-1}$ . Definida essa concentração as soluções sintéticas, à base de sulfeto de sódio, foram obtidas na concentração de  $1,408 \text{ gL}^{-1}$  com o intuito de simular o efluente real.

Nas titulações diretas com o iodo é utilizada uma solução de iodo em iodeto de potássio. Portanto, a espécie ativa é o íon triiodeto  $I_3^-$ . Todas as reações devem ser escritas com  $I_3^-$  e não com  $I_2$ ; por exemplo, na reação com o tiosulfato:



é mais exata que



Vogel (1992) apresenta um procedimento experimental de quatro etapas para a determinação de sulfeto. A FIGURA E1 apresenta as mudanças de cor em cada etapa.

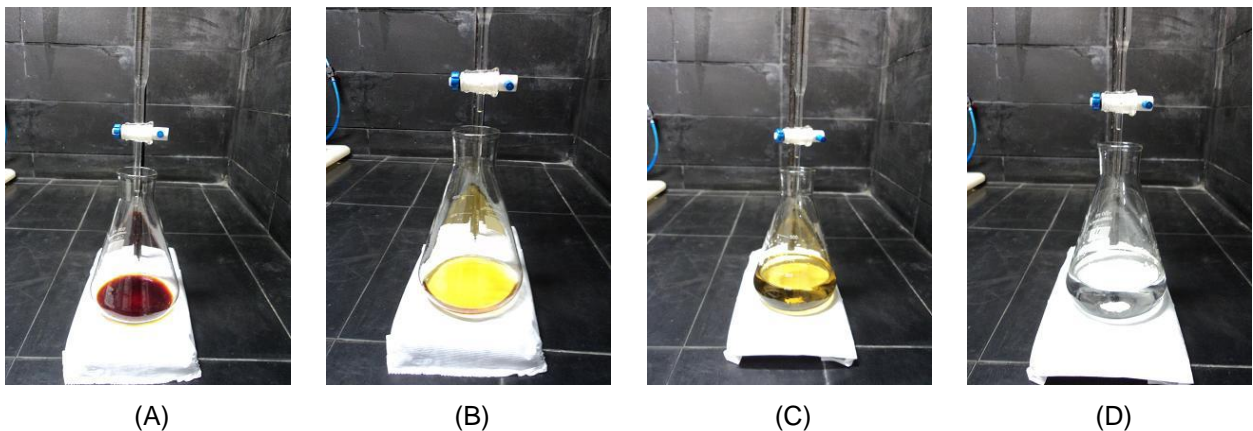


FIGURA E.1: FOTOS DAS ETAPAS DA TITULAÇÃO: (A) COLORAÇÃO INICIAL; (B) COLORAÇÃO APÓS ADIÇÃO DE SOLUÇÃO DE TIOSSULFATO; (C) COLORAÇÃO APÓS ADIÇÃO DE SOLUÇÃO DE AMIDO; (D) COLORAÇÃO FINAL (NO PONTO DE EQUIVALÊNCIA)

## E.1 DETECÇÃO DO PONTO FINAL

Na preparação da solução de amido deve-se fazer uma pasta de 0,1 g de amido solúvel com um pouco de água e lançar a pasta, com agitação constante, em 100 mL de água fervente; ferver durante 1 minuto. Deixar a solução resfriar e adicionar 2 a 3 g de iodeto de potássio. Manter a solução em frasco arrolhado. Só devem ser usadas soluções de amido recém-preparadas. Na titulação do iodo, o amido não deve ser adicionado até que se esteja pouco antes do ponto final. Se a solução de amido for aduzida quando a concentração de iodo for elevada, parte do iodo permanecerá adsorvida, mesmo no ponto final. A TABELA E.1 apresenta os materiais e reagentes utilizados na obtenção de solução de amido.

TABELA E.1: MATERIAIS E REAGENTES UTILIZADOS PARA OBTENÇÃO DE SOLUÇÃO DE AMIDO

Materiais		Reagentes	
Quantidade	Material	Quantidade	Reagente
1	Bécher	0,1 g	Amido
1	Aquecedor	100 mL	Água fervente
1	Frasco arrolhado	2 a 3 g	Iodeto de potássio
1	Balança		

## E.2 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE TIOSSULFATO DE SÓDIO

Pesar 25 g de cristais de tiosulfato de sódio ( $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ), dissolver em água destilada fervida e completar o volume a 1 L num balão volumétrico. Se a solução tiver que ser estocada durante mais do que alguns dias, adicionar 0,1 g de carbonato de sódio e três gotas de clorofórmio.

### E.2.1 Padronização de Soluções de Tiosulfato de Sódio com Iodato de Potássio

O iodato de potássio reage com o iodeto de potássio, em solução ácida e liberta o iodo:



A sua massa molecular relativa é 214,0; uma solução 0,02 M contém, portanto, 4,28 g de iodato de potássio por litro.

### E.2.2 Procedimento para Padronização de Tiosulfato

Pesar 0,14–0,15 g de iodato de potássio puro e seco, dissolver em 25 mL de água destilada, fervida e fria, acrescentar 2 g de iodeto de potássio isento de iodato e 5 mL de ácido sulfúrico 1 M. Titular, por solução de tiosulfato, o iodo libertado, com agitação constante. Quando a cor do líquido estiver amarelo-clara, diluir a aproximadamente 200 mL com água destilada, adicionar 2 mL de solução de amido e continuar a titulação até que a cor vire do azul para o incolor. Repetir com outras amostras de mesmo peso de iodato de potássio. A TABELA E.2 apresenta os materiais e reagentes utilizados para obtenção de solução de tiosulfato de sódio.

TABELA E.2: MATERIAIS E REAGENTES UTILIZADOS PARA OBTENÇÃO DE SOLUÇÃO DE TIOSSULFATO

Materiais		Reagentes	
Quantidade	Material	Quantidade	Reagente
1	Balão volumétrico 1 L	25 g	Tiosulfato de sódio
1	Balança	1 L	Água destilada
1	Bureta	0,1 g	Carbonato de sódio
1	Garra metálica	3 gotas	Clorofórmio
1	Suporte metálico para bureta	0,14-0,15 g	Iodato de potássio
1	Erlenmeyer	200 mL	Água destilada
1	Frasco escuro de 1 L	5 mL	Ácido sulfúrico 1 M
		2 mL	Solução de amido

**Exemplo de Cálculo:** realizados os cálculos para duas padronizações, a concentração da solução de  $Na_2S_2O_3$  foi obtida através da média.

Das Reações (E.1) a (E.3) (SKOOG *et al.*, 2009), para a primeira padronização:

$$\text{Quantidade de } Na_2S_2O_3 = 0,1434 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mmol } KIO_3}{0,2140 \text{ g}} \cdot \frac{6 \text{ mmol } Na_2S_2O_3}{\text{mmol } KIO_3}$$

$$\text{Quantidade de } Na_2S_2O_3 = 4,02056 \text{ mmol}$$

$$C_{Na_2S_2O_3} = \frac{4,02056 \text{ mmol}}{33,9 \text{ mL}} = 0,11860 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

De forma análoga para a segunda padronização:

$$C_{Na_2S_2O_3} = 0,10072 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

A média das duas padronizações:

$$\bar{C}_{Na_2S_2O_3} = 0,110 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

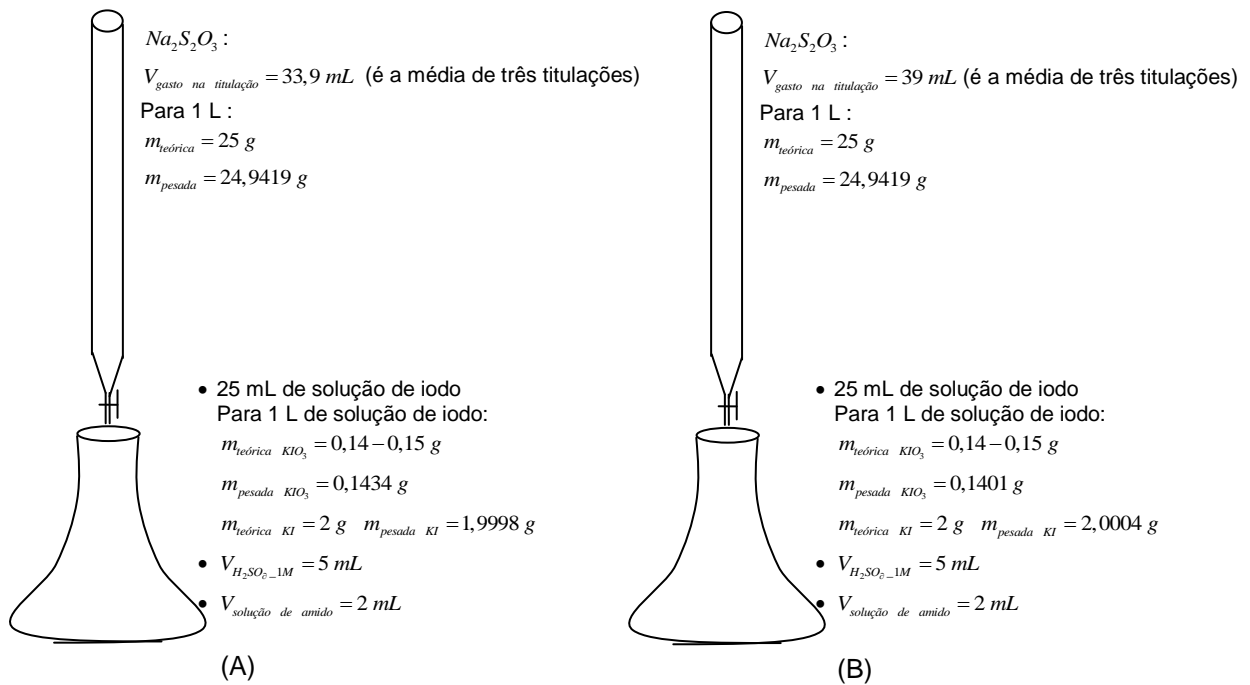


FIGURA E.2: VOLUMES E MASSAS DOS REAGENTES NA PADRONIZAÇÃO DO TIOSSULFATO DE SÓDIO (A) PRIMEIRA PADRONIZAÇÃO E (B) SEGUNDA PADRONIZAÇÃO

### E.3 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE IODO

Dissolver 20 g de iodeto de potássio, isento de iodato, em 30–40 mL de água, num balão volumétrico de 1 L. Pesar cerca de 12,7 g de iodo ressublimado, num vidro de relógio, numa balança comum (nunca numa balança analítica, em virtude dos vapores de iodo) e transferir, mediante pequeno funil seco, para a solução concentrada de iodeto de potássio. Arrolhar o balão volumétrico e agitar a frio até que todo o iodo se tenha dissolvido. Deixar a solução atingir a temperatura ambiente e completar o volume com água destilada.

A solução de iodo se conserva melhor em pequenos frascos com rolha de vidro. Os frascos devem estar completamente cheios e ficar em ambiente escuro e fresco.

#### E.3.1 Padronização de Soluções de Iodo com Solução Padrão de Tiosulfato de sódio

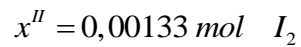
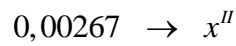
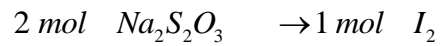
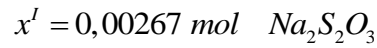
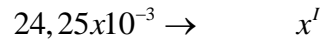
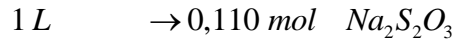
Emprega-se solução de tiosulfato de sódio, recentemente padronizada, de preferência contra o iodato de potássio puro. Transferir 25 mL da solução de iodo para um erlenmeyer de 250 mL, diluir a 100 mL e adicionar a solução padrão de tiosulfato até que a solução tenha a cor amarelo-pálida. Acrescentar 2 mL de solução de amido e continuar a adição da solução de tiosulfato, lentamente, até que a solução fique incolor. A TABELA E.3 apresenta os materiais e reagentes para obtenção da solução de iodo.

TABELA E.3: MATERIAIS E REAGENTES UTILIADOS PARA OBTENÇÃO DE SOLUÇÃO DE IODO

Materiais		Reagentes	
Quantidade	Material	Quantidade	Reagente
1	Balão volumétrico 1 L arrolhado	20 g	Iodeto de potássio
1	Vidro de relógio	12,7 g	Iodo ressublimado
1	Balança comum	1 L	Água destilada
1	Funil		
	Frascos pequenos com rolha de vidro		
1	Garra metálica		
1	Bureta		
1	Suporte metálico para bureta		
1	Erlenmeyer		

**Exemplo de Cálculo:** a FIGURA E.3 apresenta todos os valores de massa e volume dos reagentes utilizados na padronização da solução de iodo.

Da Reação (E.3):



$$C_{I_2} = \frac{0,00133 \text{ mol}}{25 \times 10^{-3} L} = 0,053 \frac{\text{mol}}{L}$$

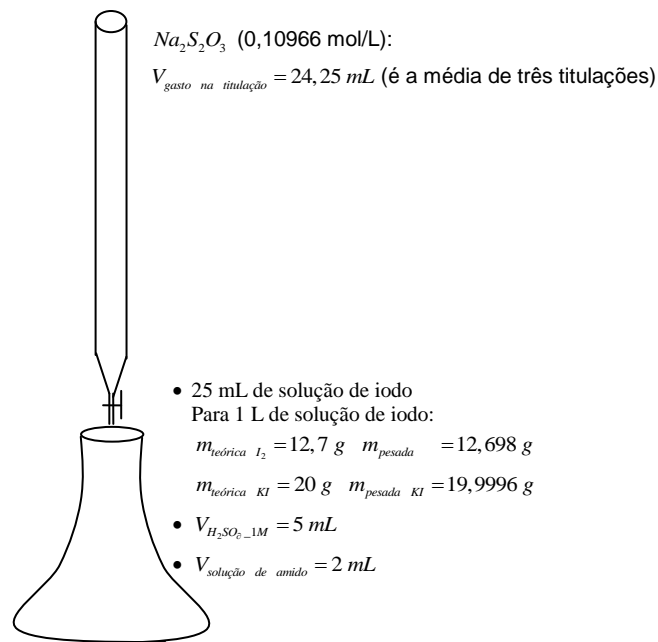


FIGURA E.3: VOLUMES E MASSAS DOS REAGENTES NA PADRONIZAÇÃO DA SOLUÇÃO DE IODO



## E.4 DETERMINAÇÃO DO SULETO DE HIDROGÊNIO

O método iodimétrico adota a reação reversível:



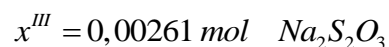
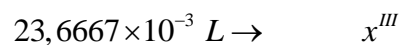
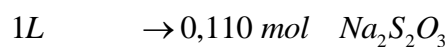
Para que os resultados sejam satisfatórios, a solução de sulfeto deve ser diluída (concentração não maior que 0,04% ou 0,01 M) e a solução de sulfeto é adicionada a um excesso de solução acidificada de iodo 0,005 M ou 0,05 M e não o contrário. A perda de sulfeto de hidrogênio é então evitada e as reações laterais são quase que inteiramente eliminadas. (Com soluções mais concentradas que cerca de 0,01 M, enxofre precipitado retém parte do iodo e escapa assim da titulação subsequente com a solução padrão de tiosulfato de sódio.) O excesso de iodo é então titulado por solução padrão de tiosulfato, com indicador de amido.

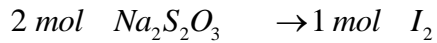
### E.4.1 Determinação de Sulfeto na Solução Sintética

Para validação da titulação iodométrica, antes de analisar o condensado, foi realizada uma análise em uma solução sintética de concentração conhecida. A solução sintética foi obtida de sulfeto de sódio nona-hidratado ( $Na_2S \cdot 9H_2O$ ) e água deionizada numa concentração de  $0,1807 \text{ gS}^{-2}\text{L}^{-1}$ .

#### **Exemplo de Cálculo:**

Da Reação (E.3):





$$0,00261 \rightarrow x^{IV}$$

$$x^{IV} = 0,00130 \text{ mol } I_2$$

$$x^{II} - x^{IV} = 0,00133 - 0,00130 = 0,00003 \text{ mol } I_2$$

Da Reação (E.4):



$$0,00003 \rightarrow x^V$$

$$x^V = 0,00003 \text{ mol } S^{2-}$$



$$0,00003 \rightarrow x^{VI}$$

$$x^{VI} = 0,00097 \text{ g } S^{2-}$$

$$C_{S^{2-}} = \frac{0,00097 \text{ g}}{5 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0,19421 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

Sendo a concentração teórica de sulfeto na solução sintética é de  $0,18066 \text{ gS}^{-2}\text{L}^{-1}$ , o que resulta num erro relativo de 7,5%.

#### E.4.2 Determinação de Sulfeto na Amostra Real

O procedimento é o mesmo para determinação de sulfeto na solução sintética, porém a solução de iodo foi repadronizada, pois 24h após a obtenção da solução é tempo suficiente para a mesma se degradar. A nova concentração da solução de iodo é de  $0,00134 \text{ gmolL}^{-1}$  e a concentração de sulfeto na amostra real é de  $1,284 \text{ gS}^{-2}\text{L}^{-1}$ , sendo este último resultado da média entre duas titulações distintas em diferentes diluições da amostra, primeiro a diluição 1/100, que posteriormente foi descartada por

não permitir nenhum tipo de detecção pelo método, segundo a titulação de 1/20 que resultou em  $1,284 \text{ gS}^{-2}\text{L}^{-1}$  e terceiro a diluição 1/10 que resultou em  $1,284 \text{ gS}^{-2}\text{L}^{-1}$ .

## APÊNDICE F – DADOS ESTATÍSTICOS PARA ANÁLISE DOS EFEITOS DAS VARIÁVEIS DISTÂNCIA E VAZÃO NO RENDIMENTO DE TIOSSULFATO

Foram realizados dois testes para verificar a significância da equação de ajuste. Os testes utilizados foram a distribuição F de Snedecor e o valor-p, admitindo um nível de confiança de 10% . Para um nível de confiança de 10% , dizer que um fator é significativo equivale a dizer que a probabilidade da resposta se manter inalterada quando se muda de nível é igual ou inferior a 10% (CASTRO, 2001 *apud* SHULTZ, 2003 e KAMINARI, 2006). A distribuição F de Snedecor é utilizada para verificar a hipótese nula ( $H_0$ ) e a alternativa ( $H_1$ ):

$H_0$  = não existe diferença entre as médias;

$H_1$  = pelo menos uma das médias é diferente das demais.

Se o valor calculado for maior que o tabelado, então a hipótese nula é rejeitada. Logo as equações de ajuste encontradas são estatisticamente significativas.

Em um teste de hipótese podem ocorrer dois tipos de erros:

- Erro do tipo I: rejeitar  $H_0$  quando  $H_0$  é verdadeira;
- Erro do tipo II: aceitar  $H_0$  quando  $H_0$  é falsa.

Especificamente, o valor-p representa a probabilidade de se cometer o erro do tipo I. Em muitas áreas de pesquisa, o valor-p de 0,05 é habitualmente tratado como margem de erro aceitável (STATSOFT, 2012). No entanto, no presente estudo foi admitido um nível de confiança de 0,10. Quando os valores-p dos testes de significância são menores que 0,10 tem-se efeitos significativos desses fatores (BARROS NETO *et al.*, 2007) e, neste caso, rejeita-se a hipótese  $H_0$  (OLANDOSKI, 2002 *apud* SHULTZ, 2003 e KAMINARI, 2006). A TABELA F.1 apresenta a análise de variância para o efeito da distância e da vazão no rendimento de tiossulfato. A TABELA F.2 apresenta a estimativa dos efeitos da distância e da vazão no rendimento de tiossulfato e os coeficientes que geraram a equação de ajuste, e a FIGURA F.1

apresenta o gráfico dos valores preditos e observados pela equação de ajuste representada pela Eq. (63) do Capítulo 4.

TABELA F.1 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA COM 10% DE SIGNIFICÂNCIA PARA O EFEITO DA DISTÂNCIA E DA VAZÃO NO RENDIMENTO DE TIOSSULFATO

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Grau de Liberdade	Quadrado Médio	F
Regressão	39,998	2	39,998	39,106
Resíduo	3,063	3	1,023	
Total	43,065	5		

$F_{\text{tabelado}} = 5,462$  (ANEXO 1) e  $F_{\text{calculado}} = 39,106$

TABELA F.2 – ESTIMATIVA DOS EFEITOS DA DISTÂNCIA E DA VAZÃO NO RENDIMENTO DE TIOSSULFATO

Fator	Efeito	Erro Padrão	Valor-p	Coeficiente	Erro Padrão
Média/Interseção	15,337	0,474	9,700E-4	15,337	0,474
Distância	5,100	1,161	0,048	2,550	0,581
Vazão	0,61	1,161	0,652	0,305	0,581
Distância e Vazão	-3,74	1,161	0,084	-1,870	0,581

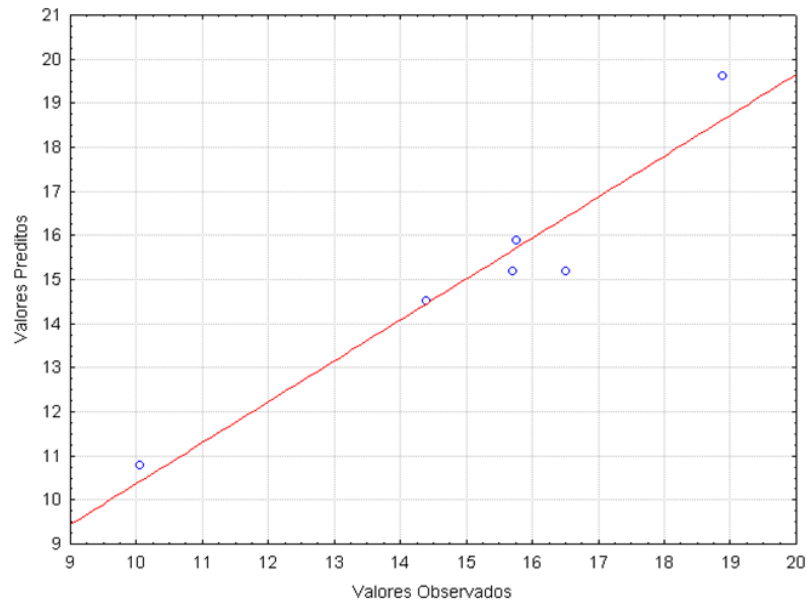


FIGURA F.1 – GRÁFICO DOS VALORES PREDITOS E OBSERVADOS PELA EQUAÇÃO DE AJUSTE DO RENDIMENTO DE TIOSSULFATO

A distribuição aleatória dos resíduos, apresentada na FIGURA F.1 confirmam a validade da Equação de ajuste, que possui  $R^2 = 0,929$ , pois os resíduos estão distribuídos aleatoriamente em torno de zero, sem nenhuma observação muito discrepante, e os pontos parecem respeitar as probabilidades de uma distribuição normal.

## ANEXO 1 – TABELA DA DISTRIBUIÇÃO DE F PARA 10% DE NÍVEL DE SIGNIFICÂNCIA

$v_1$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	$\infty$	
$v_2$	1	39,86	49,50	53,59	55,83	57,24	58,20	58,91	59,44	59,86	60,19	60,71	61,22	61,74	62,00	62,26	62,53	62,79	63,06	63,33
2	8,53	9,00	9,16	9,24	9,29	9,33	9,35	9,37	9,38	9,39	9,41	9,42	9,44	9,45	9,46	9,47	9,47	9,48	9,49	
3	5,54	5,46	5,39	5,34	5,31	5,28	5,27	5,25	5,24	5,23	5,22	5,20	5,18	5,18	5,17	5,16	5,15	5,14	5,13	
4	4,54	4,32	4,19	4,11	4,05	4,01	3,98	3,95	3,94	3,92	3,90	3,87	3,84	3,83	3,82	3,80	3,79	3,78	3,76	
5	4,06	3,78	3,62	3,52	3,45	3,40	3,37	3,34	3,32	3,30	3,27	3,24	3,21	3,19	3,17	3,16	3,14	3,12	3,10	
6	3,78	3,46	3,29	3,18	3,11	3,05	3,01	2,98	2,96	2,94	2,90	2,87	2,84	2,82	2,80	2,78	2,76	2,74	2,72	
7	3,59	3,26	3,07	2,96	2,88	2,83	2,78	2,75	2,72	2,70	2,67	2,63	2,59	2,58	2,56	2,54	2,51	2,49	2,47	
8	3,46	3,11	2,92	2,81	2,73	2,67	2,62	2,59	2,56	2,54	2,50	2,46	2,42	2,40	2,38	2,36	2,34	2,32	2,29	
9	3,36	3,01	2,81	2,69	2,61	2,55	2,51	2,47	2,44	2,42	2,38	2,34	2,30	2,28	2,25	2,23	2,21	2,18	2,16	
10	3,29	2,92	2,73	2,61	2,52	2,46	2,41	2,38	2,35	2,32	2,28	2,24	2,20	2,18	2,16	2,13	2,11	2,08	2,06	
11	3,23	2,86	2,66	2,54	2,45	2,39	2,34	2,30	2,27	2,25	2,21	2,17	2,12	2,10	2,08	2,05	2,03	2,00	1,97	
12	3,18	2,81	2,61	2,48	2,39	2,33	2,28	2,24	2,21	2,19	2,15	2,10	2,06	2,04	2,01	1,99	1,96	1,93	1,90	
13	3,14	2,76	2,56	2,43	2,35	2,28	2,23	2,20	2,16	2,14	2,10	2,05	2,01	1,98	1,96	1,93	1,90	1,88	1,85	
14	3,10	2,73	2,52	2,39	2,31	2,24	2,19	2,15	2,12	2,10	2,05	2,01	1,96	1,94	1,91	1,89	1,86	1,83	1,80	
15	3,07	2,70	2,49	2,36	2,27	2,21	2,16	2,12	2,09	2,06	2,02	1,97	1,92	1,90	1,87	1,85	1,82	1,79	1,76	
16	3,05	2,67	2,46	2,33	2,24	2,18	2,13	2,09	2,06	2,03	1,99	1,94	1,89	1,87	1,84	1,81	1,78	1,75	1,72	
17	3,03	2,64	2,44	2,31	2,22	2,15	2,10	2,06	2,03	2,00	1,96	1,91	1,86	1,84	1,81	1,78	1,75	1,72	1,69	
18	3,01	2,62	2,42	2,29	2,20	2,13	2,08	2,04	2,00	1,98	1,93	1,89	1,84	1,81	1,78	1,75	1,72	1,69	1,66	

Fonte: BARROS NETO *et al.* (2007)